

1018

GIAC 1019  
GIAC 1960

Federico Bernabè

N. 14

## Acque di giacimento petrolifero

colto in un tubo graduato dove acqua e xilolo si depositano in due diversi strati.

Per determinare l'acqua nei grassi lubrificanti si aggiunge un agente antischiuma, ad esempio l'acido oleico.

L'acqua viene espressa in percento in peso.

**Determinazione dell'acqua per centrifugazione.** L'acqua può essere determinata per centrifugazione insieme ai sedimenti. Mediante questo metodo (ASTM D 96-58 T, NOM M 28-51 e IP 75-57), il prodotto petrolifero viene diluito in parti uguali con benzolo tecnico. La miscela, bene omogeneizzata, è riscaldata a 50°C in un tubo da centrifuga della capacità di 100 cm<sup>3</sup> e poi centrifugata finché il volume di acqua e impurezze, separate sul fondo del tubo, rimanga costante e possa facilmente essere letto.

**Determinazione dei sali.** Secondo il metodo IP 77-51 T, i sali contenuti nel prodotto petrolifero vengono estratti quantitativamente con miscela di benzolo, alcool, acetone e acqua in apposito estrattore di vetro alla temperatura di ebollizione.

Negli estratti contenenti i sali separati dal prodotto petrolifero, i cloruri vengono determinati con i sistemi classici dell'analisi quantitativa volumetrica. I sali sono espressi come «per cento in peso di cloruro di sodio».

B. Ciuti

## ACQUE DI GIACIMENTO PETROLIFERO

1. Generalità (97) — 2. Importanza dello studio delle acque per la ricerca e la produzione del petrolio (98) — 3. Acqua interstiziale (98) — 4. Metodi di analisi delle acque dei giacimenti petroliferi (100) — 5. Rappresentazione grafica delle analisi delle acque (105) — 6. Geochimica delle acque di giacimento petrolifero (106) — 7. Radioattività delle acque di giacimento petrolifero (109) — 8. Proprietà microbiologiche delle acque di giacimento petrolifero (109) — 9. Le acque di giacimento petrolifero e il problema della corrosione (110) — 10. Eliminazione delle acque prodotte dai giacimenti petroliferi (110) — 11. Bibliografia (111).

**1. Generalità.** La presenza di acqua assieme al petrolio o al gas è caratteristica di quasi tutti i giacimenti conosciuti di idrocarburi. La distribuzione di gas, olio ed acqua in un giacimento è regolata da molteplici fattori, fra cui i rapporti delle densità, le forze

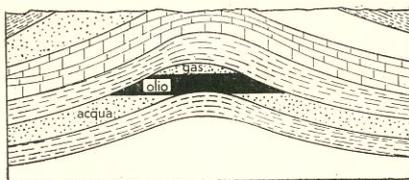


FIG. 1. Distribuzione di gas, olio e acqua in un giacimento petrolifero.

capillari, le saturazioni relative della roccia serbatoio, ecc.

Nei giacimenti contenenti gas, olio ed acqua, questi tre fluidi sono ben stratificati (fig. 1), col gas in testa, l'olio nel centro e l'acqua al fondo del giacimento. La superficie di contatto tra olio ed acqua si dice «tavola d'acqua» (*oil-water table*). Nei giacimenti di idrocarburi gassosi l'acqua si trova immediatamente sotto al gas. In questo caso la tavola d'acqua è la superficie di separazione tra gas e acqua (*gas-water table*).

Negli strati del giacimento saturi di idrocarburi gassosi o liquidi esiste una certa quantità d'acqua che aderisce alla roccia per forze capillari. Questa acqua viene chiamata «acqua interstiziale» per distinguerla da quella «libera», situata sotto la tavola d'acqua. La saturazione in acqua interstiziale delle rocce-serbatoio dei giacimenti petroliferi è di regola compresa tra il 10 ed il 25 % del volume dei pori, ma in certi casi essa può raggiungere valori molto elevati (40 ÷ 50 %).

La tavola d'acqua di un giacimento è generalmente disposta su di una superficie piana orizzontale o suborizzontale. Esistono tuttavia numerosi giacimenti nei quali, per le cause più disparate, la tavola d'acqua è deformata o addirittura inclinata rispetto al piano orizzontale (*tilted water-table*).

La conoscenza della natura della superficie di contatto olio-acqua nei giacimenti petroliferi complessi è spesso di grande utilità per la comprensione delle caratteristiche fisiche del giacimento, delle condizioni di accumulo degli idrocarburi e della loro produzione (51) (65) (79).

Una classificazione delle acque di giacimento petrolifero può essere effettuata sulla base della loro posizione rispetto al giacimento stesso. Se l'acqua è situata in strati rocciosi superiori al giacimento e separati da questo, essa si dice «acqua superiore» (*top water*). L'acqua vera e propria del giacimento, situata sotto la tavola d'acqua, si dice «acqua di fondo» (*bottom water*). In certe trappole esiste poi un'acqua situata lateralmente rispetto agli idrocarburi (*edge water*), «acqua marginale». In giacimenti complessi, nei

quali la produzione può aversi da diversi strati separati uno dall'altro, esistono acque di strato situate tra le formazioni produttive. Queste acque sono dette «intermedie» (*intermediate waters*) (fig. 2).

Nel corso della perforazione di un pozzo, gli strati porosi poco profondi sono generalmente saturi di «acqua meteorica», filtrata dalla superficie. Quest'acqua è di regola dolce e contiene quantità notevoli di anidride carbonica e di ossigeno disciolti. I solfuri presenti nelle rocce, ove questa acqua meteorica percola, vengono ossidati a solfati dall'ossigeno in essa disciolto. La presenza di solfati e di bicarbonati in certe acque di strato petrolifere è perciò indice della infiltrazione di acqua meteorica dalla superficie.

Superata la zona delle acque meteoriche più superficiali, vengono incontrati strati saturi di «acque connate», così dette perché si ritiene che la loro origine sia contemporanea alla sedimentazione. La loro composizione è caratterizzata da una forte concentrazione di cloruro sodico, dalla presenza di carbonati e dalla pressoché totale assenza dei solfati. Le acque connate hanno esercitato un ruolo molto importante nella formazione e nella evoluzione del petrolio, sia dal punto di vista chimico sia da quello microbiologico.

Si ritiene che le acque interstiziali siano per lo più acque connate che l'olio non è riuscito a spostare dalla roccia-serbatoio al momento della sua migrazione nel giacimento. Sino a qualche anno fa, la maggior parte dei lavori pubblicati nella letteratura specializzata usavano i termini «acqua connata» e «acqua interstiziale» come sinonimi, per quanto nella definizione di acqua interstiziale non sia implicita alcuna ipotesi sulla sua origine. La tendenza attuale è di riservare il termine di «acque connate» alle acque che lo studio geochimico dimostra

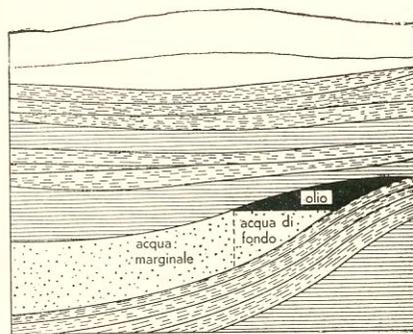


FIG. 2. Acqua di fondo e acqua marginale in un serbatoio petrolifero.

geneticamente associate ai sedimenti e, comunque, non alterate da acque meteoriche.

Lo studio geochimico delle acque di giacimento petrolifero è di fondamentale importanza per la comprensione del meccanismo di formazione ed alterazione degli idrocarburi e può dare utili insegnamenti per l'individuazione di zone petrolifere e per la ricerca e la produzione del petrolio.

**2. Importanza dello studio delle acque per la ricerca e la produzione del petrolio.** Le acque di strato dei giacimenti petroliferi si differenziano fra loro per il tenore in sali e sostanze disciolte, per la composizione chimica, per le proprietà chimico-fisiche e microbiologiche.

In uno stesso pozzo si incontrano di regola diverse acque, ciascuna caratteristica di un determinato strato poroso (o di più strati non ben separati fra loro). Stabilire con esattezza la composizione delle acque di strato significa, quindi, disporre di un prezioso elemento di correlazione nella ricerca e nello sviluppo di un campo petrolifero (83).

Quando manchino microfossili tipici o quando la caratterizzazione litologica sia incerta, la correlazione ottenibile con lo studio delle acque di strato può dare un contributo notevole alla interpretazione della situazione stratigrafica e strutturale.

La localizzazione precisa di strati porosi saturi di acqua è di notevole importanza sia dal punto di vista della perforazione - per le precauzioni ed i provvedimenti che possono essere presi tempestivamente - sia dal punto di vista della produzione - per individuare, nel tempo più breve possibile, gli strati da cui l'acqua penetra nel pozzo danneggiando la produzione del petrolio.

I vantaggi di uno studio dettagliato delle acque di strato associate ai giacimenti petroliferi possono essere così riassunti:

1°) Dall'interpretazione dell'analisi delle acque si ottengono spesso informazioni preziose sulla situazione tettonico-stratigrafica delle formazioni attraversate. In casi particolarmente favorevoli si riesce a localizzare faglie, discordanze, strutture, e ad individuare la presenza di cupole saline nelle vicinanze. In ogni caso è possibile effettuare delle correlazioni tra diversi pozzi di uno stesso bacino.

2°) Nel corso dell'interpretazione quantitativa dei carotaggi elettrici il grado di saturazione in acqua ed olio delle formazioni viene calcolato dal

valore della resistività dell'acqua di strato  $R_w$  dedotto di regola dalla curva di potenziale spontaneo. In questa valutazione di  $R_w$ , l'acqua di formazione viene considerata come una soluzione ideale di NaCl. La misura diretta della resistività elettrolitica dell'acqua di strato o il suo valore, calcolato a partire dai dati dell'analisi chimica tenendo conto dei coefficienti di attività dei vari ioni (25), ha permesso di disporre di un mezzo di interpretazione molto più preciso e di evitare gli errori che si commettevano nel calcolo di  $R_w$  dalla curva di potenziale spontaneo, in particolare nelle acque a bassa salinità con alto rapporto  $(Ca^{++} + Mg^{++})/Na^+$  e nelle acque ad altissimo tenore in NaCl (32).

3°) Se nel corso della produzione il grezzo esce dal pozzo insieme con acqua, l'analisi chimica permette di stabilire la provenienza dell'acqua prodotta: si riesce così a distinguere l'acqua di formazione vera e propria dalle acque entrate in pozzo a seguito della perforazione o delle operazioni speciali (filtrato del fango, acqua di cementazione, acido spento). L'analisi chimica riesce a stabilire se l'acqua prodotta sia una miscela di due acque di provenienze diverse: in questo caso si può riuscire a calcolare la percentuale delle due acque nel prodotto. Si può così intervenire prontamente per chiudere, quando sia possibile, l'afflusso dell'acqua, e, comunque, per effettuare le opportune modificazioni nel sistema di produzione e nell'apparecchiatura.

4°) I dati chimici e fisici, relativi alle acque di strato prodotte, permettono di prevedere il tipo e l'intensità della corrosione delle apparecchiature e di stabilire la possibilità di formazione di dannose incrostazioni. Si può così intervenire con trattamenti chimici o fisici in pozzo ed eventual-

mente ricorrere alla sostituzione delle apparecchiature di produzione con altre di composizione chimica particolarmente adatta.

5°) Nella fase di produzione secondaria del petrolio mediante iniezione di acqua è particolarmente utile conoscere con precisione la composizione dell'acqua di formazione, se si vuole evitare la formazione di precipitati nello strato produttivo a causa della incompatibilità tra la composizione chimica dell'acqua di strato e di quella iniettata.

Allo stato attuale non è possibile stabilire in modo generale, dall'analisi di un'acqua di strato, la presenza di olio nella formazione. È da ritenersi probabile che in futuro si compiranno progressi decisivi attraverso lo studio delle caratteristiche geochimiche e microbiologiche delle acque di strato.

**3. Acqua interstiziale.** Si è già accennato alla presenza dell'acqua interstiziale negli orizzonti mineralizzati a idrocarburi. Quest'acqua può impregnare una importante frazione del volume dei pori, per cui gli idrocarburi occupano talvolta un volume notevolmente inferiore a quello risultante dal valore della porosità.

Per il calcolo delle riserve di petrolio (o di gas) è indispensabile conoscere il valore della saturazione in acqua della roccia-serbatoio. Il contenuto di acqua interstiziale nei pori delle rocce-serbatoio è generalmente superiore al 10%. La saturazione in acqua interstiziale dipende da una serie di fattori, fra cui la differenza di livello fra il punto considerato e la tavola d'acqua, la tensione interfacciale in gioco, la permeabilità della roccia, la sua porosità e la distribuzione del diametro dei pori.

L'acqua è generalmente presente nelle rocce porose dei bacini sedi-

TABELLA 1. — Altezza dell'acqua capillare sopra la tavola d'acqua di un giacimento petrolifero.

Permeabilità md	Altezza sopra la tavola d'acqua m	Pressione capillare mercurio atm	Raggio dei pori teorico cm	Fattore litologico calcolato $(\frac{\text{lungh. carota}}{\text{lungh. pori}})^2$	Porosità %	Fattore di formazione
0,1	45	10	$7 \times 10^{-5}$	0,030	6	550
1	30	7	$10^{-4}$	0,056	9	200
10	15	3	$2 \times 10^{-4}$	0,119	13	65
100	6	1	$6 \times 10^{-4}$	0,147	17	40
1000	3	0,6	$10^{-3}$	0,198	22	23

*Nota:* La differenza di densità tra olio e acqua è stata assunta eguale a 0,23. Il prodotto tra tensione interfacciale ed angolo di contatto nel sistema mercurio-aria è 340 e nel sistema olio-acqua 35.

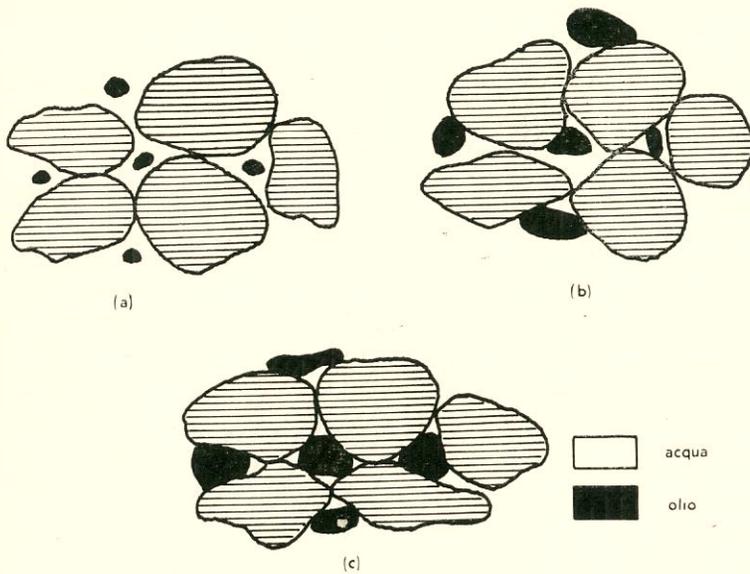


FIG. 3. Distribuzione di acqua ed olio nei pori di una sabbia bagnata dall'acqua, per diversi gradi di saturazione: (a) saturazione in olio insulare, saturazione in acqua funicolare; (b) saturazione in olio e acqua funicolari; (c) saturazione in olio funicolare, in acqua pendolare.

mentari fin dalla deposizione. L'arrivo degli idrocarburi nel serbatoio determina lo spostamento di una parte dell'acqua contenuta nei pori. Se la gravità fosse il solo fattore in gioco, i diversi fluidi si stratificherebbero in ragione delle loro densità separandosi completamente uno dall'altro. La pressione capillare tende invece ad opporsi a questa distribuzione regolare dei fluidi, trattenendo una parte dell'acqua nei livelli occupati dagli idrocarburi.

Le condizioni fisiche che governano la distribuzione statica dei fluidi in un serbatoio non disturbato, in equilibrio termodinamico con una tavola d'acqua libera sottostante, sono espresse dalla seguente eguaglianza:

$$P_c = \frac{2 \tau \cos \theta}{r} = \Delta \rho g h$$

dove:

$P_c$  = Pressione capillare

$\tau$  = Tensione interfacciale dei due fluidi considerati (acqua-olio o acqua-gas)

$\theta$  = Angolo di contatto fra la fase bagnante (acqua) e la roccia

$r$  = Raggio del poro considerato

$\Delta \rho$  = Differenza di densità fra i due fluidi

$g$  = Accelerazione di gravità

$h$  = Altezza sopra la tavola di acqua libera

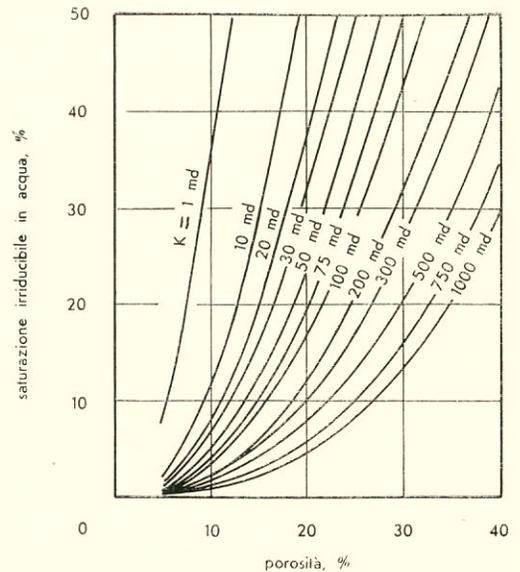
Trask ha calcolato le percentuali del volume dei pori occupate dall'acqua interstiziale in giacimenti petroliferi per vari tipi litologici di roccia (106).

In tab. 1 è illustrata la dipendenza della pressione capillare dalla permeabilità, dalla porosità e dal raggio dei pori della roccia-serbatoio (111) (79).

Per lo spostamento dell'acqua da parte del petrolio nella roccia-serbatoio sono necessarie pressioni tanto maggiori quanto più piccolo è il raggio dei pori e quanto più basso è il valore della permeabilità (75).

Se si cerca di saturare completamente in petrolio una roccia porosa satura di acqua, si nota tuttavia che ciò è fisicamente impossibile, perché, aumentando la pressione di spiazzamento, si ottengono saturazioni in petrolio che tendono a un valore limite sensibilmente inferiore a quello corrispondente alla porosità totale. Il valore della saturazione in acqua nelle condizioni-limite ora descritte, si chiama « saturazione irriducibile in acqua ».

Il valore della saturazione irriducibile in acqua è funzione delle caratteristiche di « bagnabilità » (*wettability*) della roccia da parte dei diversi fluidi che la impregnano. Se l'acqua aderisce in modo continuo alla superficie della roccia, si dice che questa è « bagnata » dall'acqua (*water-wet*). In queste condizioni la distribuzione geometrica delle saturazioni in acqua ed olio di una roccia inizialmente satura di acqua, nella quale applicando una pressione differenziale via via crescente si operi lo spiazzamento dell'acqua da parte dell'olio, sono rappresentate schematicamente in fig. 3.



Pirson, *Oil Reservoir Engineering* (1958)

FIG. 4. Relazione tra porosità e saturazione irriducibile in acqua per sabbie non argillose con diverse permeabilità.

Quando la saturazione in olio è bassa, l'olio si distribuisce al centro dei pori sotto forma di gocce minute (saturazione « insulare »); l'acqua invece satura la roccia senza soluzione di continuità (saturazione « funicolare »). In questa condizione (3-a) la permeabilità relativa della roccia rispetto all'olio è nulla, mentre la permeabilità relativa rispetto all'acqua corrisponde alla permeabilità effettiva della roccia (v. PERMEABILITÀ). Per saturazioni intermedie sia in olio sia in acqua, la distribuzione di ambedue i fluidi è continua, sicché le loro condizioni di saturazione sono « funicolari » (3-b). Aumentando la saturazione in olio si arriva a un punto a partire dal quale la saturazione in acqua non è più continua, ma discontinua, essendo questa saturazione limitata a sottili anelli aderenti alla superficie della roccia (saturazione « pendolare »). In questa condizione la permeabilità relativa della roccia rispetto all'acqua è nulla e la saturazione percentuale in acqua non può essere ulteriormente ridotta applicando una pressione differenziale più alta. Da quanto ora esposto è chiaro che il valore della saturazione irriducibile in acqua dipende dalle caratteristiche della roccia-serbatoio, quali porosità, permeabilità, superficie specifica e distribuzione del diametro dei pori. In fig. 4 è rappresentata graficamente la relazione fra porosità e saturazione irriducibile in acqua per sabbie di permeabilità diversa. Si può notare che, a parità di porosità, le sabbie meno permeabili hanno un

più alto valore della saturazione irriducibile in acqua.

In rocce-serbatoio di porosità e permeabilità non uniforme la saturazione in acqua non è regolare, ma variabile in funzione delle caratteristiche dei pori. Nei giacimenti calcarei fessurati, per i quali la porosità di matrice è spesso dovuta a pori molto sottili, quando la roccia è bagnata dall'acqua l'olio si accumula nelle fessure e può essere prodotto allo stato pressoché puro anche se il tenore di acqua interstiziale nella matrice è molto elevato (51).

La determinazione della saturazione in acqua di una roccia-serbatoio è della massima utilità, sia perché permette di effettuare con buona precisione il calcolo delle riserve in olio o gas, sia per la possibilità che fornisce di valutare gli effetti dell'acqua sui diagrammi di carotaggio elettrico.

La saturazione in acqua di una roccia-serbatoio può essere determinata in laboratorio nel corso dell'analisi delle carote, per esempio col metodo della distillazione a secco (52). Il valore della saturazione irriducibile in acqua viene invece determinato con precisione coi metodi della pressione capillare, sia col sistema acqua-aria (57) sia col sistema aria-mercurio (2) (75). Si può anche valutare la saturazione irriducibile in acqua col metodo della centrifugazione (93). Per una trattazione dettagliata di questi metodi si rinvia il lettore alla voce CAROTE (ANALISI DELLE).

La saturazione in acqua può infine essere valutata dai diagrammi di carotaggio elettrico, attraverso il calcolo del fattore di formazione (115) (v. CAROTAGGIO: III, b e FORMAZIONE, FATTORE DI).

**4. Metodi di analisi delle acque dei giacimenti petroliferi.** Nell'analisi delle acque di giacimento petrolifero vengono impiegati correntemente i metodi di analisi delle acque che si trovano descritti nei moderni trattati di chimica analitica quantitativa (89) (107) (12). L'analisi delle acque petrolifere presenta, tuttavia, alcune caratteristiche particolari, sia dal punto di vista della sua attuazione sia da quello della interpretazione dei risultati. Alcuni articoli apparsi nelle pubblicazioni specializzate in materia di petrolio discutono questo argomento con competenza ed autorità (78) (19) (76) (18) (113). La lettura di questi articoli è di grande utilità per chi debba occuparsi del problema dal punto di vista sperimentale ed interpretativo.

Si ritiene opportuno accennare qui ai metodi di analisi di uso più generale,

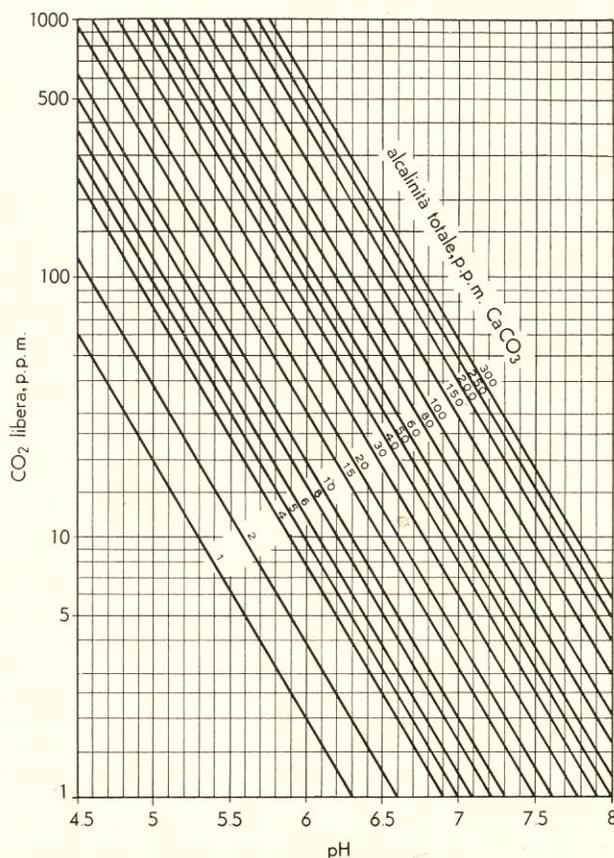


FIG. 5. Relazione tra pH, CO<sub>2</sub> libera ed alcalinità delle acque.

dando particolare risalto a quei metodi recenti che, per la loro praticità e precisione, si vanno imponendo nei laboratori delle maggiori società petrolifere.

**Prelievo dei campioni.** Nell'effettuare il prelievo dei campioni di acqua di strato dai pozzi occorre prendere le maggiori precauzioni affinché i campioni prelevati siano per quanto possibile rappresentativi dell'acqua di formazione.

Se il campione è prelevato nel corso di una prova di strato effettuata durante la perforazione del pozzo, sarà molto difficile evitare la sua contaminazione da parte del fango o del suo filtrato. In questo caso, compatibilmente con le esigenze determinate dalle condizioni di stabilità del pozzo, si deve cercare di far fluire quanta più acqua possibile dalla formazione, prima di procedere al prelievo del campione. È consigliabile prelevare anche un campione del fango in circolazione al momento della prova per controllare la eventuale contaminazione dell'acqua sulla base dei risultati analitici.

Nei pozzi in produzione l'acqua dovrebbe essere prelevata direttamente dalla duse alla testa del pozzo, impiegando un separatore portatile per

isolarla dal grezzo. Qualora ciò non sia possibile, il prelievo può essere effettuato direttamente dal serbatoio di drenaggio.

Il volume di acqua necessario per un'analisi completa è dell'ordine di 4÷5 l. Il recipiente di raccolta da impiegarsi per l'invio dell'acqua in laboratorio non deve essere di materiale attaccabile chimicamente dall'acqua. Sono sconsigliabili i recipienti metallici; è invece da ritenersi soddisfacente l'uso di recipienti di vetro neutro. Se si ha ragione di temere per la loro fragilità si potranno usare contenitori di materiale plastico (polietilene). Prima del prelievo del campione il recipiente deve essere sciacquato parecchie volte con l'acqua da analizzare. Dopo la raccolta si deve aver cura di indicare in una etichetta o scheda il nome del pozzo, la data del prelievo, la formazione messa in produzione, la sua profondità, la temperatura dell'acqua al momento del prelievo e tutti gli altri dati che possono essere utili per l'analisi e per l'interpretazione dei risultati (colore, odore, trasparenza...). Sulla stessa scheda si dovranno scrivere poi la data di arrivo del recipiente in laboratorio e la data dell'analisi.

**Determinazione dei gas disciolti.** La determinazione dei gas disciolti nelle acque deve essere effettuata prima di sottoporre i campioni di acqua alla filtrazione, che di regola viene eseguita per eliminare le sostanze sospese prima dell'analisi dei sali disciolti.

Iidrogeno solforato (89) (107) (14): di regola ci si limita a stabilire la sua presenza dal punto di vista qualitativo, osservando l'annerimento di una cartina all'acetato di piombo ai vapori dell'acqua portata all'ebollizione in un tubo da saggio. In certi casi, tuttavia, è necessario conoscere il tenore esatto di  $H_2S$  nell'acqua. Questo può essere determinato con uno dei seguenti metodi:

a) metodo iodometrico: si aggiunge ad un volume noto di acqua un eccesso di soluzione titolata di iodio ( $N/100$ ). Lo iodio è ridotto a HI dall' $H_2S$  e l'eccesso di iodio viene titolato con soluzione  $N/10$  di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido.

Se l'acqua in esame contiene altre sostanze riducenti o se essa è colorata si da impedire la titolazione, si può portare il campione acidificato all'ebollizione e, gorgogliandovi dentro azoto, raccogliere l' $H_2S$  su una soluzione di acetato di cadmio. Al solfuro di cadmio formatosi si aggiunge la soluzione di iodio e dopo acidificazione con HCl diluito si procede alla titolazione con tiosolfato;

b) metodo ponderale: l' $H_2S$  viene ossidato ad  $H_2SO_4$  mediante

acqua ossigenata o perossido di sodio. L'acido solforico formatosi viene determinato ponderalmente come  $BaSO_4$ . Se nell'acqua sono presenti i solfati, essi vanno determinati separatamente ed il tenore in  $H_2S$  viene calcolato dalla differenza delle due determinazioni.

Anidride carbonica libera (94): il campione di acqua viene titolato con soluzione  $N/20$  di carbonato sodico usando come indicatore la fenoltaleina. Quando tutta la  $CO_2$  ha reagito con il  $Na_2CO_3$  formando  $NaHCO_3$ , l'eccesso di titolante provoca la comparsa della caratteristica colorazione rosa.

In presenza di acidi minerali liberi, occorre separare la  $CO_2$  dall'acqua per ebollizione, raccogliendola su idrato di bario, e titolare l'eccesso di questo ultimo (89). La determinazione della  $CO_2$  è particolarmente importante nei riguardi del problema della corrosione. La presenza di  $CO_2$  libera provoca un abbassamento del pH dell'acqua ed esalta il potere corrosivo dell'ossigeno eventualmente presente. Nella fig. 5 è rappresentata la relazione tra pH, alcalinità e contenuto in  $CO_2$  libera nelle acque. Qualsiasi di queste tre proprietà può essere determinata dal grafico una volta che siano note le altre due.

Ossigeno: nelle acque di giacimento petrolifero non è normalmente contenuto questo gas. La sua presenza indica, quindi, contaminazione da acque meteoriche.

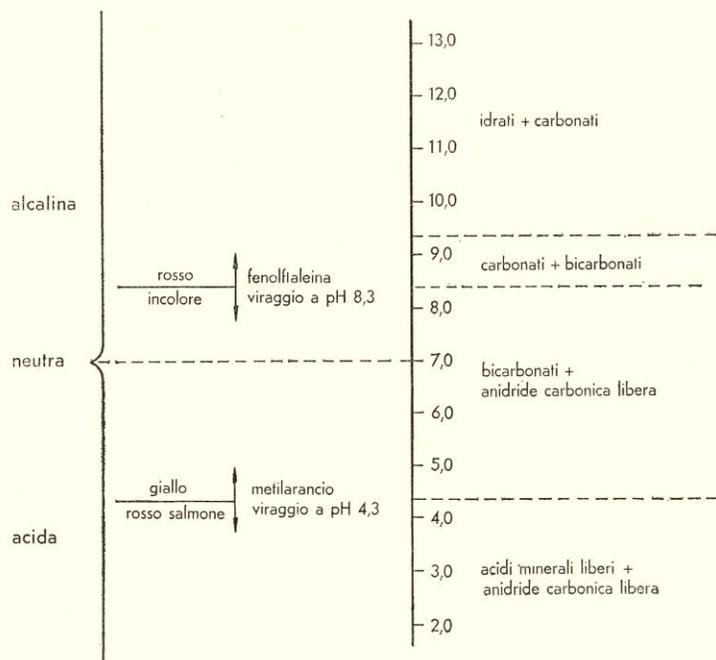


FIG. 6. Equilibrio tra idrati, carbonati, bicarbonati ed acidi liberi in funzione del pH.

La determinazione dell'ossigeno presenta particolare delicatezza, data la necessità di eliminare il contatto tra acqua ed aria, prima e durante la titolazione. Il metodo classico di Winkler (112) consiste in una titolazione iodometrica dopo reazione tra l'ossigeno dell'acqua, il solfato manganeso ed una soluzione alcalina di ioduro di potassio. Con alcune recenti modificazioni (108) (110) il metodo di Winkler può essere impiegato da analisti esperti per lo studio delle acque di giacimento petrolifero.

Marsh (55) ha recentemente messo a punto un interessante metodo amperometrico per la determinazione dell'ossigeno disciolto nelle acque di giacimento petrolifero. Armstrong ed altri (4) hanno perfezionato il metodo di Marsh, mettendo a punto uno strumento portatile per la determinazione dell'ossigeno nelle acque.

Il metodo amperometrico consiste nel misurare la corrente di diffusione dovuta alla riduzione dell'ossigeno su un elettrodo di platino rotante. Il tenore in ossigeno si ottiene dal valore della corrente di diffusione mediante apposite curve di taratura ricavate con acque a tenori noti in ossigeno a temperature differenti.

Durante l'analisi si deve misurare la temperatura dell'acqua, poiché la corrente di diffusione varia in funzione di  $T$ . Il metodo amperometrico, pur non essendo influenzato dalla presenza del ferro e delle sostanze organiche, dà valori precisi ed accurati solo quando la resistività delle acque è inferiore a  $2 \Omega m$  ( $3\ 000$  p.p.m. NaCl).

**Misura delle caratteristiche fisiche ed organolettiche.** È buona norma annotare nella tabella di analisi il colore, l'odore ed il sapore dell'acqua, segnalando anche la sua eventuale torbidità sia al momento del prelievo del campione al pozzo sia dopo il suo arrivo al laboratorio.

pH: questa misura viene effettuata col metodo elettrometrico usando il sistema di elettrodi vetro-calomelano (42). Prima della misura si deve effettuare la taratura dell'apparecchio mediante almeno due letture con soluzioni tampone a pH noto. In fig. 6 è riportata la scala del pH in relazione alla acidità ed alcalinità delle acque. Nella stessa figura sono indicati i punti di viraggio dei due indicatori più comuni: fenoltaleina e metilarancio.

Data la relazione tra pH ed alcalinità è evidente che la misura del pH deve essere effettuata subito dopo l'arrivo del campione al laboratorio, per evitare di alterare l'equilibrio tra la  $CO_2$  libera e quella combinata.

Resistività elettrolitica (35): questa proprietà viene misurata con un ponte in corrente alternata (ponte di Kohlraush) impiegando celle di misura con elettrodi di platino platinato. Quando la misura della resistività viene effettuata al pozzo, può impiegarsi un apparecchio portatile del tipo descritto da Guyod (34). Esso consta di un normale ponte di Kohlraush e di una cella di bakelite su cui sono fissati gli elettrodi in ottone. Con la cella di Guyod la resistività di un'acqua, espressa in  $\Omega$  m, è data dalla seguente formula:

$$R_w = \frac{\pi D^2 V}{4L \cdot I}$$

dove:

- $D$  = Diametro interno degli elettrodi di misura  
 $L$  = Distanza fra gli elettrodi di misura  
 $V$  = Differenza di potenziale fra gli elettrodi di misura  
 $I$  = Intensità della corrente attraverso la cella.

Fluorescenza (68): si determina qualitativamente mediante la lampada a luce di Wood. Nella tabella di analisi si annoterà il colore della luce di fluorescenza e la sua intensità.

Peso specifico (39): può essere determinato con il picnometro, con la bilancia di Mohr-Westphal oppure col densimetro.

La determinazione deve essere effettuata a una temperatura prestabilita (ad es: 60 °F). Se la misura è effettuata a temperatura diversa da quella standard, il valore trovato deve essere corretto

TABELLA 2. — Densità delle acque petrolifere.

Peso specifico dell'acqua a 15,5 °C	Concentrazione dei solidi disciolti nell'acqua mg l <sup>-1</sup>
1,000	—
1,010	13,500
1,020	27,500
1,030	41,400
1,040	55,400
1,050	69,400
1,060	83,700
1,070	98,400
1,080	113,200
1,090	128,300
1,100	143,500
1,110	159,500
1,120	175,800
1,130	192,400
1,140	210,000

Reistle, Lane, U.S. Bur. Mines  
Tech. Paper 432 (1928).

per tener conto della differenza di temperatura. In tab. 2 è messa in evidenza la relazione tra peso specifico e contenuto in sali nelle acque (78).

**Determinazione dei solidi.** Questa determinazione viene effettuata evaporando a bagnomaria 100 ÷ 500 ml di acqua in una capsula di platino accuratamente pesata e portando il residuo a peso costante in stufa a 105 °C. Se la determinazione è effettuata sull'acqua non filtrata il risultato rappresenta il contenuto in solidi totali. Se, invece, questa determinazione è effettuata sull'acqua limpida dopo filtrazione, il risultato che si ottiene rappresenta il tenore in solidi disciolti. Il contenuto in solidi disciolti può essere valutato con sufficiente precisione dal peso specifico dell'acqua con l'aiuto della tab. 2.

**Determinazione della silice e dei cationi.** Silice, ferro, alluminio (76): un volume noto di acqua (100 ÷ 200 ml) si porta a secco per evaporazione e si riprende due o tre volte con HCl per insolubilizzare la silice. Dopo essiccaamento, si aggiunge acqua e si filtra. Il precipitato si lava sul filtro, si calcina in muffola e si pesa. Si può, quindi, calcolare la quantità di silice presente nell'acqua.

Su una porzione del filtrato si determina il ferro, dopo ossidazione dell'eventuale ferro ferroso con acido nitrico all'ebollizione. La determinazione del ferro può essere effettuata convenientemente per via colorimetrica con tiocianato, o per via volumetrica col metodo di Zimmermann (89). Per determinare l'alluminio si precipitano con ammoniaca e cloruro ammonico gli idrati di Fe ed Al da una seconda porzione del filtrato. Dopo filtrazione e calcinazione si pesano i due ossidi e si calcola il tenore in alluminio per differenza.

**Calcio:** a) metodo volumetrico all'ossalato (89): il filtrato dopo la precipitazione di Fe(OH)<sub>3</sub> viene reso fortemente alcalino con ammoniaca e portato all'ebollizione. Si aggiunge, quindi, un eccesso di ossalato ammonico per far precipitare il calcio. Si filtra per separare l'ossalato di calcio dal liquido e lo si lava sul filtro, dopodiché lo si scioglie con acido solforico al 10 %. Nella soluzione si titola l'acido ossalico con permanganato potassico N/10;

b) metodo volumetrico al versenato (71): un volume noto dell'acqua di formazione filtrata viene addizionato di potassa caustica 8N e di qualche milligrammo di indicatore « Cal-Red » (71). Si titola, quindi, con soluzione N/10 di versenato sodico fino al vi-

raggio dal color rosso al bleu chiaro. Se nell'acqua sono presenti Fe, Cu, Zn, essi interferiscono disturbando la titolazione. Per evitare questo inconveniente si aggiungono all'acqua pochi centigrammi di idrossilamina e di cianuro sodico, che complessano questi metalli e permettono una agevole titolazione. Il bario e lo stronzio vengono titolati col calcio: mentre il Ba<sup>++</sup> può essere eliminato prima della titolazione precipitandolo come BaSO<sub>4</sub>, l'eliminazione dello Sr<sup>++</sup> è operazione molto più tediosa (89). Dato che il tenore in Sr<sup>++</sup> nelle acque di giacimento petrolifero è quasi sempre bassissimo, in generale non si effettua la separazione Sr-Ca.

Il metodo al versenato è più sbrigativo di quello all'ossalato e può ritenersi sufficientemente preciso per l'analisi delle acque di giacimento petrolifero.

**Magnesio:** a) metodo ponderale (89): al filtrato dopo la precipitazione dell'ossalato di calcio si aggiunge un eccesso di soluzione di fosfato diammonico. Dopo ebollizione e raffreddamento, si aggiunge ammoniaca e si lascia riposare per 8 ÷ 10 ore. Il precipitato di fosfato ammonico magnesico viene separato dalla soluzione per filtrazione, lavato sul filtro con ammoniaca diluita e calcinato. Si forma così il pirofosfato di magnesio, dal cui peso si calcola il tenore di Mg<sup>++</sup> nell'acqua;

b) metodo volumetrico al versenato (71): un volume noto dell'acqua da analizzare viene addizionato di qualche ml di cloridrato di monoetanolamina (tampone). Si aggiungono pochi centigrammi di cianuro sodico ed idrossilamina per complessare gli ioni metallici che interferiscono nella titolazione, quindi si titola con versenato sodico N/10, usando Eriocromo T come indicatore. Il calcio viene così titolato assieme al magnesio. Per calcolare il tenore di Mg nell'acqua occorre sottrarre dalla somma dei due il peso del calcio, determinato come si è detto avanti.

La determinazione ponderale del Mg<sup>++</sup> è piuttosto lunga; perciò nella pratica analitica questo metodo tende ad essere sostituito da quello al versenato, che permette di effettuare l'analisi di Ca<sup>++</sup> ed Mg<sup>++</sup> in pochi minuti.

**Bario e stronzio:** questi elementi vengono, di regola, titolati assieme al calcio, perciò le loro concentrazioni sono incluse in quella del Ca<sup>++</sup>. Certe acque di giacimento petrolifero contengono, però, quantità di Sr<sup>++</sup> e Ba<sup>++</sup> tutt'altro che trascurabili: si ritiene utile indicare un metodo

pratico per la loro determinazione (76).

Si elimina l' $H_2S$  da un campione di 1000 ml di acqua di formazione, mediante aerazione oppure per trattamento con una soluzione di iodio in ioduro potassico. Si acidifica con poco acido acetico, quindi si aggiunge un eccesso di cromato ammonico al 20%. Dopo alcune ore di riposo si filtra il precipitato, che contiene tutto il bario e parte dello stronzio sotto forma di cromati. Si lava sul filtro e si scioglie il precipitato in HCl al 10%. Alla soluzione si aggiunge acido solforico diluito e caldo. Il precipitato, costituito da una miscela di  $BaSO_4$  ed  $SrSO_4$ , è filtrato, calcinato e pesato. La concentrazione di  $Ba^{++}$  più  $Sr^{++}$  nell'acqua in parti per milione (esprese come bario) è calcolata dalla pesata.

Poiché il cromato di stronzio è parzialmente solubile, una parte dello  $Sr^{++}$  non viene precipitata ed il risultato della determinazione è leggermente al di sotto del tenore reale dei due elementi. La precisione di questo metodo è, tuttavia, sufficiente per l'analisi delle acque di strato.

Sodio e potassio: la determinazione di questi elementi per via chimica è operazione tediosa e molto delicata (89) (107).

Per questo motivo, fino a qualche anno fa, il sodio ed il potassio nelle acque di giacimento petrolifero non venivano determinati direttamente, ma la loro concentrazione (espressa come milliequivalenti/litro di sodio) era calcolata dalla differenza tra le concentrazioni ioniche degli anioni e dei cationi. È però evidente che nel valore del tenore di sodio o potassio si vengono così ad accumulare tutti gli errori analitici commessi nella determinazione degli altri cationi e degli anioni.

Negli anni più recenti, lo sviluppo della strumentazione nel campo della analisi fotometrica di fiamma ha reso possibile la determinazione rapida e precisa del sodio e del potassio nelle acque (17) (100). Questo metodo è oggi adottato nei laboratori delle principali società petrolifere.

In fig. 7 è mostrato un fotometro di fiamma (mod. Lange, 4-54). Esso consiste di una nebulizzatore che aspira l'acqua da analizzare e convoglia la nebbia su una fiamma a gas. Alle temperature elevate della fiamma gli atomi dei metalli alcalini emettono radiazioni che cadono nella parte visibile dello spettro. La radiazione di ciascuno di questi elementi viene opportunamente filtrata, a mezzo di un filtro

interferenziale monocromatico, e la sua intensità è misurata con una fotocella accoppiata ad un galvanometro. La concentrazione del sodio o del potassio viene dedotta dall'intensità della corrente, a mezzo di una curva di taratura rilevata con soluzioni a tenori noti di questi elementi.

**Determinazione degli anioni.** Idrati, carbonati, bicarbonati (76): questi ioni sono responsabili dell'alcalinità dell'acqua: la loro determinazione è molto importante per la classificazione geochimica delle acque di giacimento petrolifero e per stabilire la loro eventuale contaminazione da fango o da cemento. L'alcalinità è in relazione con l'equilibrio tra  $CO_2$  libera e  $CO_2$  combinata: questa determinazione deve perciò essere effettuata sull'acqua appena filtrata per evitare la perdita della  $CO_2$  e la precipitazione dei carbonati di Ca e Mg.

Il metodo impiegato correntemente per la misura dell'alcalinità consiste in due titolazioni acidimetriche (con  $H_2SO_4$  N/10) su due campioni di 100 ml dell'acqua di formazione. La prima si effettua con indicatore fenolftaleina, la seconda con indicatore metilarancio. Indicando rispettivamente con  $P$  e con  $T$  i ml di  $H_2SO_4$  impiegati nelle due titolazioni, i risultati sono espressi come è mostrato nella tab. 3. Dai valori di idrati, carbonati e bicarbonati espressi come ml di  $H_2SO_4$  si ricavano facilmente le concentrazioni dei tre radicali in parti per milione.

Se il campione di acqua è colorato, lo si decolora prima della misura dell'alcalinità con qualche ml di acqua ossigenata.

Cloruri: a) Determinazione volumetrica (metodo di Mohr) (89): un

TABELLA 3. — *Calcolo delle concentrazioni di idrati, carbonati e bicarbonati sulla base di risultati ottenuti nella titolazione in presenza di fenolftaleina e metilarancio.*

Risultato delle titolazioni	Valore del radicale espresso in ml di $H_2SO_4$ N/10		
	Idrati	Carbonati	Bicarbonati
$P = 0$	0	0	$T$
$P < \frac{1}{2} T$	0	$2P$	$T - 2P$
$P = \frac{1}{2} T$	0	$2P$	0
$P > \frac{1}{2} T$	$2P - T$	$2(T - P)$	0
$P = T$	$T$	0	0

$P$  = ml  $H_2SO_4$  con fenolftaleina  
 $T$  = ml  $H_2SO_4$  totali

Rall, Wright, U.S. Bur. Mines  
 Rept. Invest. 4974 (1953).

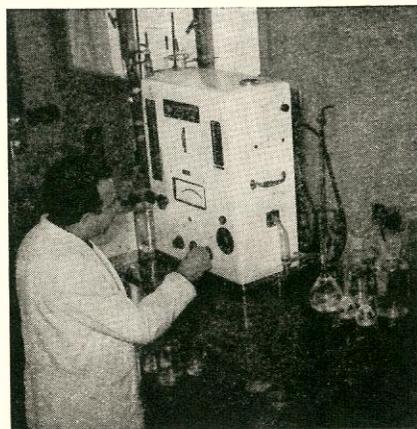
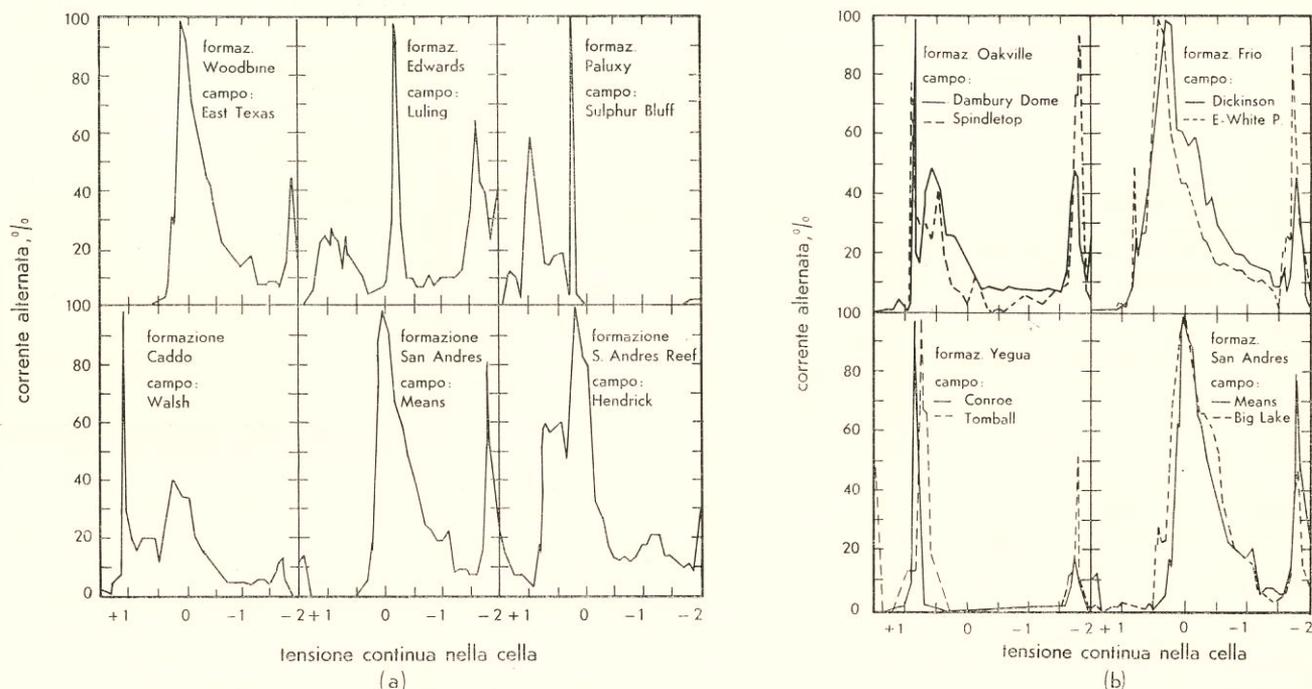


FIG. 7. *Fotometro di fiamma per l'analisi di sodio e potassio nelle acque di giacimento petrolifero (Lange mod. 4-54).*

volume noto dell'acqua viene, se necessario, neutralizzato fino al viraggio della fenolftaleina, usando acido solforico diluito. Si aggiungono poche gocce di cromato ammonico e si titola con  $AgNO_3$  N/10 fino al viraggio dal giallo all'arancio intenso. Se nell'acqua è presente  $H_2S$ , questo deve essere eliminato per ebollizione prima della determinazione dei cloruri. Se l'acqua è colorata, la determinazione dei cloruri è disturbata. Occorre, in questo caso, decolorare l'acqua con carbone attivo o mediante aggiunta al campione di poche gocce di acido solforico concentrato, eliminazione dell'eccesso di acido con carbonato di calcio e filtrazione.

b) Determinazione potenziometrica (91): questo metodo può essere convenientemente seguito, quando sia praticamente impossibile la decolorazione del campione di acqua. La determinazione viene effettuata con la coppia di elettrodi argento-calomelano, collegati da un ponte salino di  $KNO_3$  in agar-agar. Prima della titolazione con soluzione di  $AgNO_3$ , si aggiungono all'acqua poche gocce di un detergente non ionico che permette il sollecito raggiungimento del potenziale di equilibrio.

Solfati: a) Determinazione ponderale (89): una porzione di 100 ml dell'acqua originale, appena filtrata, viene portata a secco e lasciata in stufa per alcune ore allo scopo di insolubilizzare la silice. Il residuo è ripreso con acido cloridrico concentrato, sciolto in acqua e filtrato. Al liquido filtrato si aggiunge un eccesso di soluzione calda di cloruro di bario, dopo di che si lascia riposare il precipitato per 4÷6 ore e lo si filtra. Dopo lavaggio e incenerimento si pesa e si può calcolare il tenore in  $SO_4^{--}$  dell'acqua.



Aycock, Hough, Crawford, J. Petrol. Technol., [agosto] 9, 53 (1957).

FIG. 8. Analisi tensammetrica delle acque di giacimento petrolifero: (a) curve di analisi tensammetrica di acque di giacimento (formazioni del Mesozoico e del Paleozoico); (b) confronto fra le curve tensammetriche di acque provenienti dalla stessa formazione.

b) Determinazione turbidimetrica (14): questo metodo, pur essendo assai più pratico di quello ora descritto, non è altrettanto preciso. Esso viene, però, seguito in numerosi laboratori di società petrolifere. Si usa, generalmente, un fotometro munito di dispositivo turbidimetrico (per esempio, l'elettrofotometro Fischer). Il metodo consiste nella misura della torbidità di un campione dell'acqua in esame (dopo trattamento con BaCl<sub>2</sub>), in confronto a una serie di campioni a concentrazione crescente e nota di SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, preparati con soluzioni di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se l'acqua da analizzare è torbida o colorata, occorre eseguire una prova in bianco per eliminare l'interferenza.

Bromuri e ioduri (7): questi ioni sono di solito determinati assieme ai cloruri e la loro concentrazione è espressa in Cl<sup>-</sup>. In certi casi è tuttavia opportuno determinarli separatamente. Uno dei metodi più pratici è quello dell'U.S. Bureau of Chemistry, che consiste nell'aggiungere ad un volume noto di acqua (dopo neutralizzazione) qualche grammo di solfato ferrico, nel distillare poi lo iodio in corrente di vapore, raccogliendolo in una soluzione titolata di ioduro potassico e titolandolo con tiosolfato

sodico N/10. Il bromo viene successivamente determinato per titolazione iodometrica, dopo ossidazione con anidride cromica in apposita apparecchiatura.

*Determinazione dei costituenti minori.* Oltre ai componenti fondamentali, già menzionati in questo capitolo, le acque di giacimento petrolifero contengono piccole quantità di altri costituenti, la cui determinazione è talvolta molto importante dal punto di vista geochimico. In generale, per la analisi di questi elementi, è necessario preliminarmente concentrare l'acqua evaporandone una parte.

Tra i costituenti minori il litio viene determinato col metodo della fotometria di fiamma, già descritto a proposito del sodio e del potassio (17). Il boro può essere determinato colorimetricamente con bleu di bromotimolo dopo

aggiunta all'acqua di mannitolo, che trasforma l'acido borico in un acido di media forza (28).

I metalli presenti in tracce si determinano con buona precisione col metodo spettrografico, impiegato nelle acque di giacimento petrolifero da Heggen e Strock (36), oppure, in modo più semplice ma meno quantitativo, col metodo di Nazarevich (66).

Il fluoro può essere determinato fotometricamente col metodo di Megregian (59), basato sulla decolorazione della lacca zirconio-Eriocromocianina R ad opera del fluoro.

L'ammonio è generalmente presente in tracce nelle acque di giacimento petrolifero. Alcune acque di strato contengono quantità relativamente elevate di questo componente (88). La determinazione colorimetrica dell'ammonio col reattivo di Nessler è

TABELLA 4. — Coefficienti di reazione dei principali costituenti ionici delle acque di giacimento petrolifero.

Sodio (Na <sup>+</sup> )	0,0435	Cloruri (Cl <sup>-</sup> )	0,0282
Potassio (K <sup>+</sup> )	0,0256	Solfati (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,0208
Calcio (Ca <sup>++</sup> )	0,0499	Carbonati (CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,0333
Magnesio (Mg <sup>++</sup> )	0,0822	Bicarbonati (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,0164
Idrogeno (H <sup>+</sup> )	0,9920	Idrati (OH <sup>-</sup> )	0,0589

da ritenersi adatta all'analisi delle acque petrolifere.

L'analisi colorimetrica dei fosfati, nitrati e nitriti nelle acque naturali è descritta nel trattato di Scott e Furman (89).

**Analisi tensimetrica delle acque di giacimento petrolifero.** Questo metodo è stato recentemente introdotto negli Stati Uniti (38) (5) coll'intendimento più di caratterizzare in modo molto generico le acque delle singole formazioni produttive, che di determinare i costituenti chimici.

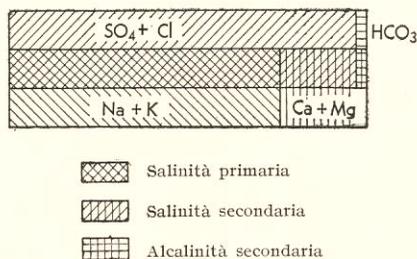
Esso è, in sostanza, una derivazione del metodo di analisi polarografica, da cui si differenzia per la sovrapposizione di una tensione alternata a quella continua tra l'elettrodo a goccia di mercurio e quello di riferimento.

Le curve ottenute da Aycok e dai suoi collaboratori (5) sono caratteristiche delle differenti rocce-serbatoio (fig. 8). Gli autori ritengono che sarà possibile perfezionare questo metodo fino a trarre conclusioni di grande interesse pratico, sia dal punto di vista geologico (condizioni di sedimentazione e di morfologia) sia dal punto di vista della produzione del petrolio (bagnabilità della roccia-serbatoio, tensione interfacciale, ecc.).

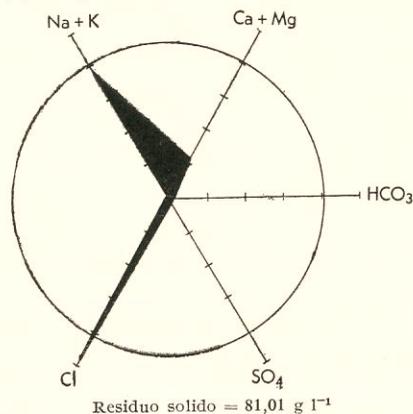
**5. Rappresentazione grafica delle analisi delle acque.** I risultati delle analisi delle acque di solito sono espressi in grammi/litro (o in milligrammi/litro) dei diversi costituenti. Poiché la maggior parte dei costituenti delle acque sono ionici, i dati analitici possono essere convenientemente trasformati in forma ionica. Questa conversione è effettuata dividendo i quantitativi espressi in grammi (o in milligrammi) per il peso equivalente di ogni componente. Le concentrazioni così ottenute sono espresse in equivalenti/litro (o in milliequivalenti/litro). Per semplificare la conversione si usa moltiplicare le concentrazioni in grammi/litro per i reciproci dei pesi equivalenti. Questi reciproci, chiamati « coefficienti di reazione », sono elencati in tab. 4. I valori ottenuti moltiplicando le concentrazioni espresse in milligrammi/litro per i coefficienti di reazione vengono detti « valori di reazione ». Essi possono essere espressi sia in forma assoluta sia in forma percentuale. Poiché ogni acqua deve essere elettricamente neutra, la somma dei valori di reazione degli anioni deve essere eguale a quella dei cationi.

Il controllo dell'eguaglianza dei valori di reazione dei cationi e degli anioni costituisce un mezzo efficace

(a) Diagramma di Stabler-Palmer



(b) Diagramma di Tickell



(c) Diagramma di Stiff



Ioni	meq l <sup>-1</sup>	Valori di reazione, %
Sodio + Potassio	1007,048	37,62
Calcio	271,007	10,12
Magnesio	55,978	2,09
Ferro	4,477	0,17
Solfati	8,008	0,30
Bicarbonati	21,451	0,80
Cloruri	1305,801	48,78

FIG. 9. Rappresentazione diagrammatica delle acque di un giacimento petrolifero.

per l'accertamento dell'esattezza dell'analisi di un'acqua.

Per semplificare il confronto tra diverse acque di giacimento petrolifero a scopo correlativo, sono stati ideati numerosi tipi di rappresentazione grafica dei dati analitici. Descriviamo qui i metodi di rappresentazione più interessanti e di più vasta applicazione.

Metodo di Stabler-Palmer (96) (69): gli ioni vengono suddivisi in gruppi a seconda delle loro caratteristiche chimiche:

cationi alcalini (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>);  
cationi alcalino-terrosi (Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>);

## Acque di giacimento petrolifero

anioni di acidi forti (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>);

anioni di acidi deboli (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Le combinazioni di questi gruppi tra loro determinano le seguenti caratteristiche distinte:

1°) salinità primaria (combinazione di cationi alcalini con anioni di acidi forti);

2°) salinità secondaria (combinazione di cationi alcalino-terrosi con anioni di acidi forti);

3°) alcalinità primaria (combinazione di cationi alcalini con anioni di acidi deboli);

4°) alcalinità secondaria (combinazione di cationi alcalino-terrosi con anioni di acidi deboli).

La salinità primaria e l'alcalinità secondaria sono in generale presenti nelle acque di strato, assieme ad una delle altre due proprietà: la salinità secondaria (se il valore di reazione degli anioni di acidi forti supera quello dei cationi alcalini), oppure l'alcalinità primaria (se il valore di reazione dei cationi alcalini supera quello degli anioni di acidi forti).

I valori di reazione, espressi sotto forma percentuale e suddivisi nei gruppi di Stabler-Palmer, possono essere inseriti in un diagramma rettangolare, che mette in evidenza il carattere chimico dell'acqua ed i contributi delle salinità ed alcalinità di Palmer.

Il grafico (a) della fig. 9 rappresenta un esempio di diagramma di Stabler-Palmer calcolato sull'acqua di un giacimento petrolifero italiano.

Metodo di Tickell (102): dopo aver calcolato i valori di reazione (espressi in forma percentuale) dei vari ioni, si riportano questi valori su un sistema di sei assi disposti a raggera. Solo cinque di questi sei assi sono utilizzati, rispettivamente per: Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>; Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Cl<sup>-</sup>. Il sesto asse è inutilizzato. I punti sui vari assi, rappresentativi dei valori di reazione dei singoli componenti, sono uniti fra loro a tratto pieno, ottenendosi così un esagono che ben caratterizza visivamente la composizione dell'acqua in esame. Un esempio di diagramma di Tickell è illustrato nel grafico (b) della fig. 9.

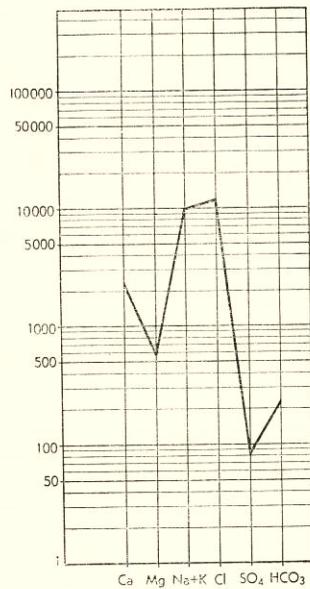
Altri grafici dello stesso tipo di quelli di Stabler-Palmer e di Tickell sono stati proposti da Hill (37), Langelier (49), Le Grand (50).

I diagrammi sin qui descritti si servono, come si è visto, dei valori di reazione espressi sotto forma percentuale. Essi sono molto utili dal punto di vista pratico, poiché permettono

## Acque di giacimento petrolifero

un rapido confronto fra diverse acque di strato, riuscendo, per esempio, a individuarne la comune origine, nel caso di diluizione con acqua freatica o di semplici variazioni di concentrazione, e mettendo in evidenza i diversi tipi di contaminazione.

Dal punto di vista geochimico, tuttavia, questi diagrammi non sono interamente soddisfacenti, poiché le variazioni di composizione che possono aver luogo in una determinata acqua di formazione non sono sempre di tipo semplice. Come vedremo, si hanno fenomeni di saturazione di corpi composti e di arricchimento selettivo in certi altri ioni, per cui è possibile che due acque della stessa origine diano luogo nei grafici di

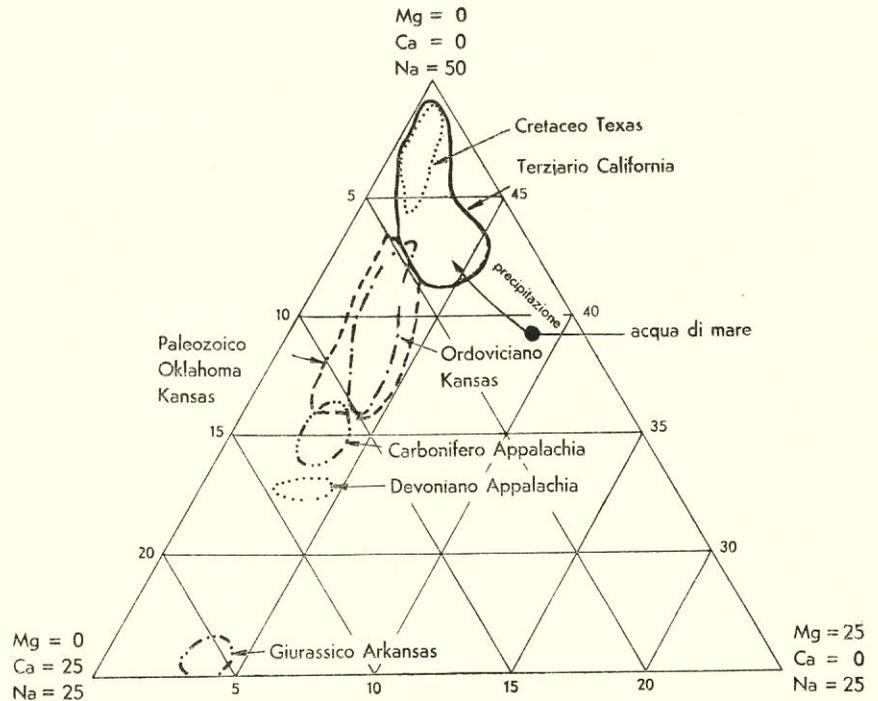


Schoeller, Bull. Soc. Geol. France, Ser. 5, 4, 389 (1935).

FIG. 10. Rappresentazione diagrammatica delle acque di giacimento petrolifero.

Stabler-Palmer e di Tickell a diagrammi assai dissimili tra loro. Per una rappresentazione più razionale delle analisi delle acque occorre, dunque, considerare non le concentrazioni ioniche relative, ma quelle assolute. Una soluzione di compromesso a questo problema è quella di indicare accanto al diagramma di Stabler-Palmer la concentrazione assoluta del cloro-ione come punto di riferimento. Si usa anche indicare il tenore di solidi totali nell'acqua tracciando un cerchio di raggio proporzionale al residuo solido con centro all'origine del diagramma di Tickell (v. grafico (b), fig. 9).

Metodo di Stiff (98)(83): per ovviare all'inconveniente cui si è ora



De Sitter, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 31, 2030 (1947).

FIG. 11. Diagramma di composizione delle acque di giacimento petrolifero.

accennato, Stiff ha proposto nel 1951 l'uso di un diagramma basato sull'indicazione dei valori di reazione assoluti.

Nel diagramma di Stiff le concentrazioni ioniche vengono riportate su una serie di assi paralleli con scale diverse a seconda dei componenti. Ogni acqua è rappresentata da un ottagono che la caratterizza assai bene e che permette una valutazione immediata della sua salinità e della vicinanza alla saturazione di sali poco solubili (vedi il grafico (c) della fig. 9).

Metodo di Schoeller (86) (87): questo autore ha proposto l'uso di una rappresentazione mediante diagrammi semilogaritmici utilizzando i valori di reazione assoluti. Gli ioni  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-$  occupano posizioni fisse nell'asse delle ascisse, mentre le loro concentrazioni ioniche vengono riportate sull'ordinata in scala logaritmica. I punti ottenuti nel diagramma vengono uniti da linee rette. Questo tipo di rappresentazione è particolarmente utile perché permette di raggruppare numerose acque in uno stesso grafico e di correlarle più direttamente. Acque dello stesso tipo, ma con salinità più o meno elevata, danno diagrammi simili, ma più o meno allungati, anziché sovrapponibili l'un l'altro come nei grafici di Tickell e di Stabler-Palmer. Con una serie di artifici, indicati dall'autore nei lavori originali già citati, è

possibile calcolare per ogni acqua la situazione nei riguardi degli equilibri di precipitazione del solfato di calcio e dei carbonati di calcio e di magnesio, della solubilizzazione della  $\text{CO}_2$ , ecc.

In fig. 10 è rappresentato un esempio di diagramma di Schoeller applicato alla stessa acqua di formazione già rappresentata nei grafici di Stabler-Palmer, di Tickell e di Stiff.

Numerosi altri metodi diagrammatici di rappresentazione della composizione chimica delle acque di giacimento petrolifero sono stati proposti ed utilizzati da diversi autori. Rimandiamo il lettore che desideri approfondire questo argomento agli interessanti lavori di Collins (21), Frey (29), Long e Marchetti (53), Maucha (56), Parker e Southwell (70).

**6. Geochimica delle acque di giacimento petrolifero.** Per quanto sia stata riconosciuta la possibilità di formazione del petrolio anche in bacini di sedimentazione non marina, può dirsi che la grande maggioranza dei giacimenti petroliferi scoperti nel mondo siano geneticamente associati a sedimenti marini (97). L'acqua, che si ritrova in questi sedimenti marini, ha evidentemente origine dal mare, in cui i sedimenti si sono depositati. Le acque di strato poco profonde (fino a 300 ÷ 400 m) possono, invero, essere contaminate dall'infiltrazione di acque meteoriche, ma alle profondità

TABELLA 5. — *Composizione chimica di alcune acque di giacimento petrolifero.*  
(le concentrazioni ioniche sono espresse in g l<sup>-1</sup>)

N°	Rifer. bibliogr.	Località	Roccia-serbatoio		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Residuo solido
			litologia	età							
1	(101)	Oceano	—	—	18,980	2,649	0,140	10,936	0,400	1,272	34,481
2	(1)	Cortemaggiore (Italia)	sabbia	Miocene	94,190	0,110	0,180	49,520	6,380	2,300	164,210
3	(73)	Alanno (Italia)	calcare	Miocene	0,530	0,548	0,930	0,511	0,310	0,070	3,927
4	(33)	Ragusa (Italia)	dolomite	Triass.	46,305	0,385	1,308	23,645	5,481	0,681	81,010
5	(51)	Burgan (Kuwait)	arenaria	Cretac.	98,275	0,198	0,380	46,191	10,158	2,206	154,388
6	(9)	Ector County (Texas)	calcare	Silur.	75,872	1,851	0,442	35,620	8,167	2,786	108,760
7	(76)	Miami (Kansas)	sabbia	Carbonif.	12,600	0,001	0,517	7,550	0,418	0,180	21,266
8	(114)	Seminole (Oklahoma)	sabbia	Ordovic.	118,000	0,665	0,067	59,400	12,100	1,890	192,122
9	(103)	Beauregard (Louisiana)	sabbia	Eocene	12,571	0,007	0,886	8,163	0,255	0,019	21,901
10	(51)	Lagunillas (Venezuela)	—	Miocene	0,089	ass.	5,383	2,003	0,010	0,063	7,548

più elevate l'infiltrazione diviene di regola via via meno probabile.

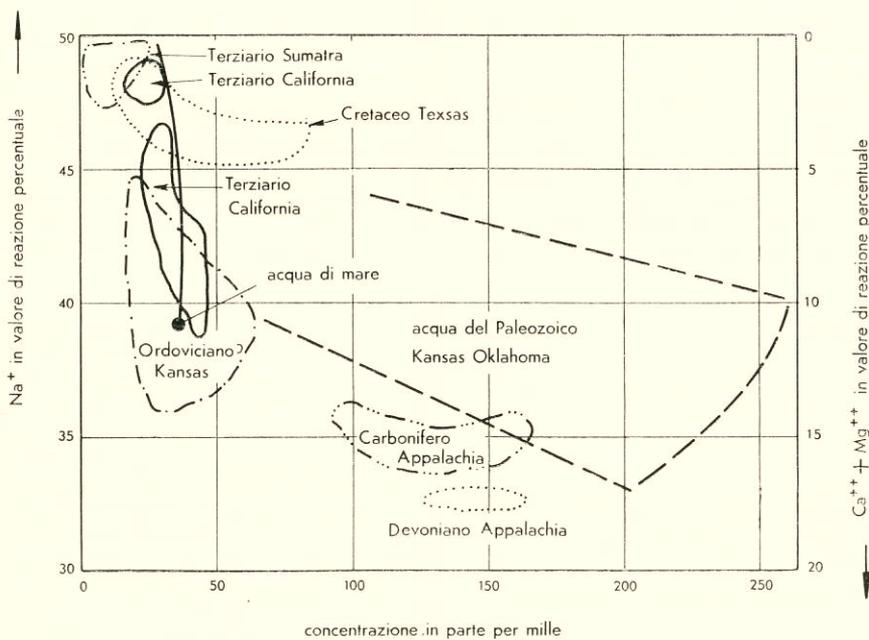
La salinità delle acque connate varia da tenori molto bassi (acqua dolce o quasi dolce) a circa 10÷11 volte quella dell'acqua marina (tab. 5). Quando si incontrano acque a bassa salinità, si deve pensare alla diluizione da parte di acque meteoriche o addirittura all'origine non marina dei sedimenti.

Nella maggior parte dei bacini sedimentari si riscontra un aumento della salinità delle acque di strato con la profondità. Si hanno, tuttavia, numerose eccezioni a questa regola, specie quando tra i successivi strati porosi siano presenti discordanze con erosione, o quando il contatto fra le formazioni più profonde e le zone di apporto di acqua meteorica sia più efficiente rispetto alle formazioni

meno profonde. La diluizione con acque meteoriche è quindi possibile anche a profondità relativamente elevate, quando per esempio esistano spessi ed estesi strati di arenarie (Montagne Rocciose) o di calcari (Abruzzi) (23).

Oltre queste differenze di salinità tra l'acqua di mare e le acque di giacimento petrolifero, si riscontra in quasi tutte queste acque una notevole diminuzione della concentrazione degli ioni SO<sub>4</sub><sup>--</sup> ed Mg<sup>++</sup>. Se le concentrazioni ioniche vengono rappresentate sotto forma percentuale, si nota anche, nella maggioranza dei casi, la diminuzione del valore di reazione dello ione idrocarbonico HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, in modo da lasciare come sale predominante il cloruro sodico. Queste variazioni di concentrazione sono, in parte, da attribuirsi a reazioni dell'acqua con la roccia-serbatoio (dolomitizzazione dei calcari) ed a reazioni provocate dai batteri (riduzione dei solfati a solfuri) (88) (30).

Un ruolo importante nella variazione della concentrazione di certi ioni è giocato dai fenomeni di precipitazione a seguito della saturazione di sali poco solubili come il solfato di calcio ed i carbonati di calcio e di magnesio. Schoeller (88) sostiene giustamente l'importanza della rappresentazione delle analisi delle acque sotto forma di concentrazioni assolute e non relative, appunto per tenere conto della possibilità di raggiungere la saturazione dei sali poco solubili



De Sitter, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 31, 2030 (1947).

FIG. 12. Diagramma di concentrazione delle acque di giacimento petrolifero.

e per evitare che acque della stessa origine assumano *facies* diverse nei diagrammi rappresentativi delle composizioni chimiche.

De Sitter (24) ha effettuato uno studio geochimico su numerose acque di strato di campi petroliferi americani ed asiatici. Rappresentando i dati analitici sotto forma di concentrazioni ioniche percentuali (valori di reazione), questo autore ha introdotto l'uso di due grafici distinti, che ha chiamato «diagramma di composizione» e «diagramma di concentrazione». I due diagrammi, riportati nelle fig. 11 e 12, presentano un notevole interesse. Nel primo di essi si nota la composizione dell'acqua di mare, la linea della sua evaporazione ed i campi rappresentanti le acque di strato di formazioni più o meno antiche. È interessante notare che la linea di evaporazione si dirige verso il campo che rappresenta nel diagramma le acque più giovani. Nel diagramma di concentrazione si nota ancora la composizione dell'acqua di mare, la linea di precipitazione dei sali diversi dal cloruro sodico ed i campi rappresentanti le varie acque di strato. Da questo grafico è evidente che alle concentrazioni elevate aumenta notevolmente la percentuale del calcio-ione.

Le conclusioni che possono trarsi dall'esame dei grafici di De Sitter sono le seguenti:

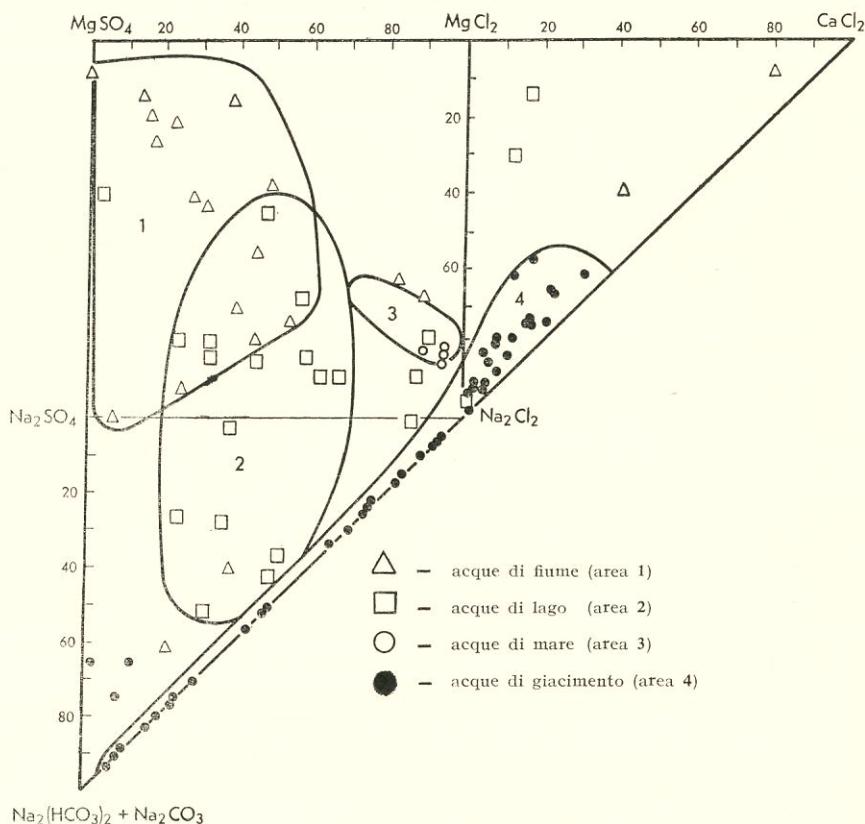
1) Ogni provincia geologica ha le acque di strato in campi caratteristici e ben definiti sia nel diagramma di composizione sia in quello di concentrazione.

2) Le acque più giovani hanno una concentrazione leggermente inferiore a quelle di mare, avendo perso per precipitazione il solfato di calcio ed i carbonati di calcio e magnesio.

3) Le acque paleozoiche presentano salinità elevate (dal 6 al 25 % circa) con tendenza ad aumento di  $\text{Ca} + \text{Mg}$  alle alte concentrazioni saline.

4) La diluizione da parte delle acque meteoriche è avvertita dall'aumento dei valori di reazione di  $\text{SO}_4^{--}$  e di  $\text{HCO}_3^-$ , e dalla diminuzione del rapporto  $\text{Na}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ .

Le ipotesi avanzate da De Sitter per spiegare il meccanismo dell'evoluzione geochimica delle acque di strato sono basate sulla costipazione dei sedimenti. Nella prima fase di questa costipazione, la porosità dei sedimenti viene a ridursi considerevolmente e l'acqua è costretta a migrare verso gli strati meno profondi. In questa fase avverrebbero le reazioni



Spiro, Gramberg, Vovk, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., [3] 93, 531 (1953).

FIG. 13. Diagramma geochimico di Spiro, Gramberg e Vovk raffigurante la composizione delle acque naturali.

di scambio-base con le argille della formazione, e la sostituzione del calcio e del magnesio delle acque col sodio. Col progredire della costipazione cesserebbero le precipitazioni selettive per dare luogo alla concentrazione di tutti i sali presenti nelle acque. De Sitter ritiene che i sedimenti molto compressi acquistino i caratteri di vere e proprie membrane semipermeabili e che funzionino da setacci molecolari lasciando passare le molecole dell'acqua e trattenendo gli ioni disciolti. Mill e Wells (60) pensano, invece, che l'aumento di salinità nell'acqua sia da attribuirsi all'evaporazione di una parte di essa, che rimarrebbe sotto forma di tensione di vapore nella cupola gassosa. Krejci-Graf (44) pensa che l'acqua possa essere stata adsorbita in parte dai sedimenti argillosi nel corso di loro trasformazioni colloidali.

La ipotesi di De Sitter sembra confermata dai recenti esperimenti di McKelvey e dei suoi collaboratori (58), i quali hanno provocato la separazione dell'acqua da soluzioni di cloruro sodico mediante ultrafiltrazione attraverso membrane di resine sintetiche a scambio cationico, che possono essere pa-

ragonate ad argille altamente costipate.

L'aumento del tenore di calcio nelle acque di strato più antiche e più concentrate può essere attribuito al cambiamento di fase colloidale dei minerali argillosi sotto l'effetto della costipazione a pressioni molto elevate (24).

Dalle considerazioni ora esposte, è risultata evidente la complessità della geochimica delle acque di giacimento petrolifero. Schoeller ha studiato molto a fondo questo argomento, esaminando in dettaglio le varie reazioni di equilibrio chimico-fisico possibili in queste acque.

Un contributo decisivo allo studio geochimico delle acque petrolifere è stato dato dai ricercatori sovietici. Spiro, Gramberg e Vovk (95) hanno cercato di inquadrare il problema della classificazione genetica delle acque di giacimento petrolifero, considerandole tra le altre acque naturali. Per evitare gli errori dovuti alle reazioni di precipitazione dei sali poco solubili, questi autori hanno costruito un diagramma geochimico che esclude i sali poco solubili dalla composizione delle acque. Il diagramma di Spiro,

Gramberg e Vovk è stato ottenuto combinando i tre sistemi Na-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl, rappresentati rispettivamente da un quadrato e da due triangoli rettangoli. In questo diagramma le acque di giacimento petrolifero risultano bene inquadrare in una regione comprendente acque ad alto tenore in cloruro sodico ed acque cloro-carbonatiche (fig. 13).

Un analogo metodo di classificazione geochimica delle acque naturali è stato introdotto da Durov (26), il cui sistema si presta particolarmente per lo studio dei fenomeni di metamorfizzazione delle acque.

**7. Radioattività delle acque di giacimento petrolifero.** Sembra accertato che la maggior parte delle acque di giacimento petrolifero abbiano una radioattività superiore a quella delle altre acque naturali (88).

Secondo Unskovskaia (104), le acque di giacimento petrolifero sono assai più radioattive dell'acqua di mare. I dati ottenuti da altri ricercatori (109) (77) (20) (45) indicano che la radioattività di queste acque è notevolmente più elevata di quella delle acque superficiali, delle altre acque sotterranee e persino delle acque termali così dette «radioattive». La tab. 6, riportata da un interessante lavoro di Schoeller, illustra questa situazione con riferimento al tenore di radio nelle diverse acque.

Alcuni giacimenti petroliferi hanno, tuttavia, acque di strato con radioattività relativamente poco elevata (11).

La radioattività delle acque petrolifere deriva da quella delle rocce sedimentarie, dovuta ai seguenti elementi (62):

1) Elementi radioattivi delle famiglie del torio e dell'uranio, provenienti dai detriti organici dei sedimenti (64) o dai minerali pesanti presenti in tracce nelle rocce sedimentarie: questi minerali hanno in genere un elevato rapporto torio/uranio e sono pressoché esenti da potassio.

2) Isotopo 40 del potassio, presente nel potassio naturale nella proporzione dello 0,11%. Il potassio è contenuto nelle argille, nelle muscoviti, nelle biotiti, ecc., e può essere solubilizzato dalle acque.

Si è visto che una parte della radioattività delle acque petrolifere è stata attribuita agli atomi di metalli radioattivi contenuti negli organismi fossilizzati nei sedimenti. Le ricerche di Breger e Whitehead (15) hanno mostrato che la radioattività delle argille scistose del campo petrolifero di Inglewood (California) è proporzionale

al tenore di carbonio organico e può raggiungere valori duecento volte maggiori delle comuni argille.

La solubilità dei minerali di torio ed uranio è molto bassa e la loro resistenza all'attacco da parte delle acque di strato è assai elevata. Queste acque sciolgono, invece, più facilmente i radioelementi secondari (come il radio ed il radon). Komlev (43) e Nikitin (67) hanno mostrato che questi elementi radioattivi sono presenti nelle acque carbonatiche e non nelle acque solfatiche: ciò è dovuto alla minima solubilità dei solfati di questi elementi.

Armbrust e Kuroda (3) hanno studiato la distribuzione isotopica del radio 224, 226, 228 nelle acque dei giacimenti petroliferi dell'Oklahoma e dell'Arkansas. I loro risultati hanno indicato che, al momento del prelievo dell'acqua ai pozzi, gli isotopi del radio non erano in equilibrio radioattivo con il torio e l'uranio primari. Gli stessi autori hanno calcolato il tempo intercorso tra l'annullamento del contatto tra acqua e minerale radioattivo ed il prelievo del campione di acqua. È evidente l'importanza di ricerche del genere non solo dal punto di vista geochimico, ma anche da quello della meccanica dei giacimenti.

Lo studio della radioattività delle acque di giacimento petrolifero è molto interessante e merita certamente di essere intensificato, applicandovi le più recenti tecniche di analisi radioattiva (46) (72) (90).

**8. Proprietà microbiologiche delle acque di giacimento petrolifero.** La presenza di batteri nelle acque di giacimento petrolifero è stata messa in evidenza sin dal 1926 da Bastin (6), che ha trovato batteri solfatriducenti nelle acque dei campi petroliferi dell'Illinois. Da allora nu-

merosi altri ricercatori hanno studiato le acque petrolifere sotto il profilo microbiologico (10).

ZoBell (117) ha stabilito che nei sedimenti marini recenti sono presenti quantità notevolissime di batteri ed ha osservato che alcuni di questi batteri si sviluppano più vigorosamente alle alte pressioni che alle pressioni meno elevate. Anche in acque di formazioni sedimentarie più antiche sono stati trovati batteri fino a profondità di qualche migliaio di metri (40) (47) (92). Alcuni ricercatori hanno espresso il dubbio che i batteri ritrovati in acque di formazioni sedimentarie antiche fossero penetrati nei pozzi durante la perforazione. Tuttavia il fatto che la presenza dei batteri sia stata riscontrata nelle acque prodotte anche dopo molti anni dalla perforazione dei pozzi dimostra che le condizioni ambientali di giacimento sono effettivamente favorevoli allo sviluppo di questi organismi (51). Questa conclusione è confermata dalle recenti ricerche di Kuznetsova (48), che ha dimostrato che il numero di batteri presenti nelle acque petrolifere della penisola di Celeken è indipendente dalla portata nella produzione.

L'assenza pressoché totale dei solfati dalle acque petrolifere trova la sua spiegazione più convincente sulla base dell'attività batterica (116).

L'importanza dello studio microbiologico delle acque di giacimento petrolifero dal punto di vista della prospezione degli idrocarburi è messa in evidenza nei lavori di Mogilevskii (61) e di Luchterowa (54).

La conoscenza delle caratteristiche microbiologiche delle acque di giacimento è di notevole utilità per prevenire con opportuni trattamenti gli inconvenienti prodotti dai batteri

TABELLA 6. — Concentrazione di radio in alcune acque naturali.

	Radio, g kg <sup>-1</sup> .
<i>Acque di giacimento petrolifero:</i>	
Russia (acque cloro-calcao-alcaline)	10 <sup>-10</sup> ÷ 10 <sup>-7</sup>
Baku e Daghistan (72 campioni)	1,4 × 10 <sup>-7</sup>
Novyi Groznyz	(1,06 ÷ 1,46) 10 <sup>-7</sup>
Regione Tartara (acque del Carbonifero)	n × 10 <sup>-10</sup>
Gbely (Cecoslovacchia)	7,25 × 10 <sup>-10</sup>
Jasma (Cecoslovacchia)	3,8 × 10 <sup>-10</sup>
<i>Altre acque:</i>	
Acqua di mare	10 <sup>-12</sup>
Acque superficiali	2,5 × 10 <sup>-13</sup> ÷ 4,2 × 10 <sup>-12</sup>
Acque sotterranee	< 10 <sup>-11</sup>
Acque minerali dette «radioattive»	10 <sup>-12</sup> ÷ 2,5 × 10 <sup>-10</sup>

nelle operazioni di inondazione dei giacimenti per il recupero secondario del petrolio e nella eliminazione sotterranea dell'acqua prodotta assieme al grezzo (41).

**9. Le acque di giacimento petrolifero e il problema della corrosione.** Le acque di giacimento petrolifero sono responsabili di dannosi fenomeni di corrosione delle attrezzature impiegate nella produzione del petrolio (22) (82).

Quando dal giacimento si produce solo olio, la corrosione delle attrezzature è generalmente assai limitata. Nella maggior parte dei campi petroliferi, tuttavia, col procedere della produzione il tenore di acqua nel grezzo aumenta gradatamente. Alle concentrazioni basse di acqua il fluido prodotto è un'emulsione di acqua in olio. Aumentando il contenuto in acqua questa emulsione si rompe e l'acciaio delle attrezzature viene a contatto diretto con l'acqua prodotta. Il grafico della fig. 14, mostra i risultati di una serie di prove di corrosione effettuate da Rogers e Shellshear (82) su provini di acciaio con sistemi grezzo-acqua in rapporto di concentrazione variabile.

La corrosione provocata dalle acque di giacimento petrolifero dipende dalle seguenti caratteristiche dell'acqua: composizione chimica, gas disciolti, pH, temperatura, pressione e velocità di flusso al contatto con i materiali considerati.

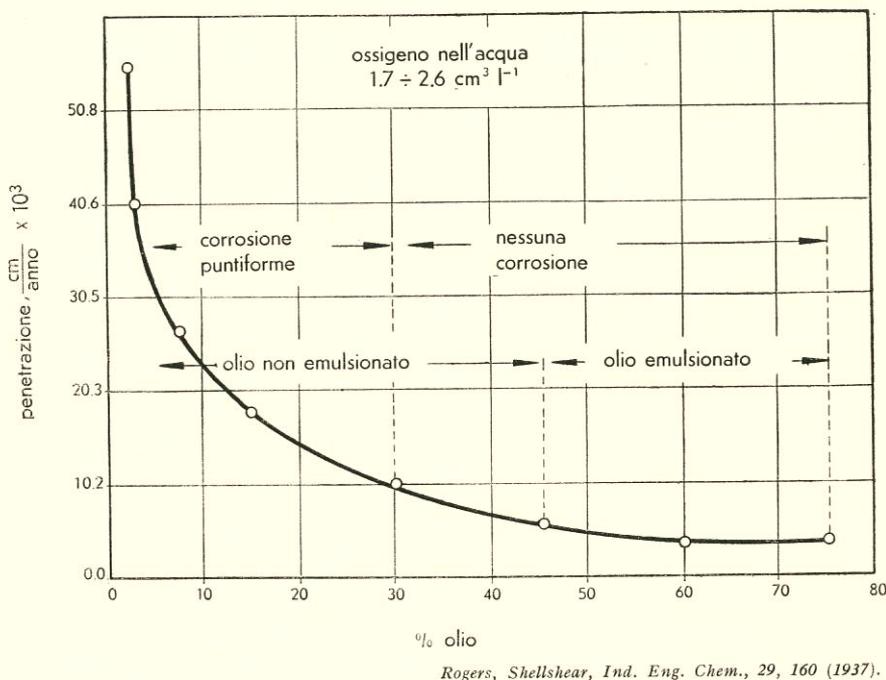
In genere la corrosione è localizzata e procede in profondità creando danni irreparabili in tempi relativamente brevi. La fig. 15 mostra l'entità della corrosione provocata dall'acqua di formazione ricca in  $\text{CO}_2$  libera in alcuni tubi di produzione dopo 17 mesi di impiego (81).

Gli agenti chimici, cui è dovuta l'azione corrosiva delle acque di strato, sono l'ossigeno, l'idrogeno solforato,



Rogers, Rowe, Proc. IV World Petroleum Congress, Sez. II (1955).

FIG. 15. Corrosione in tubi di produzione.



Rogers, Shellshear, Ind. Eng. Chem., 29, 160 (1937).

FIG. 14. Andamento della corrosione nel tempo con differenti rapporti olio/acqua.

l'anidride carbonica e lo ione idrogeno (acidità libera). Rogers e Shellshear hanno messo in evidenza l'effetto del pH delle acque di giacimento petrolifero sulla corrosione ed hanno mostrato chiaramente che in presenza di ossigeno disciolto la corrosione avviene in modo deciso sia a pH neutri o alcalini sia a pH acidi, mentre in assenza di ossigeno la corrosione si manifesta solo ai pH inferiori a 6,5 circa.

In un lavoro successivo Rogers (80) ha illustrato un metodo di calcolo del pH delle acque di giacimento petrolifero in condizioni di temperatura e pressione di fondo pozzo ed ha mostrato che le diminuzioni di pH, quando si passa dalle condizioni di temperatura e pressione di superficie a quelle di giacimento, sono spesso rilevanti, cosicché acque, che in superficie risultano neutre, a fondo pozzo sono invece nettamente acide e quindi corrosive.

Anche i batteri anaerobici presenti nelle acque di formazione sono responsabili di certi fenomeni di corrosione, specialmente nei confronti delle tubazioni di produzione. Ciò è in relazione col consumo da parte di questi batteri dell'idrogeno adsorbito alla superficie del metallo (depolarizzazione catodica) (31) (10).

Il meccanismo della corrosione è essenzialmente elettrochimico (81) (27). Esso verrà discusso dettagliatamente nella voce CORROSIONE.

**10. Eliminazione delle acque prodotte dai giacimenti petroliferi.** La quantità di acqua di giacimento prodotta assieme al petrolio è molto rilevante, particolarmente nella fase più avanzata della produzione. La maggior parte delle acque petrolifere contengono concentrazioni saline così elevate da rendere preoccupante il problema della loro eliminazione.

Lo scarico in superficie provocherebbe gravi danni alla vegetazione, contaminerebbe i corsi d'acqua e creerebbe vasti ambienti malsani per lo sviluppo di gas e per la crescita dei batteri.

Quando è possibile, l'acqua prodotta assieme al petrolio viene impiegata, dopo opportuni trattamenti chimici e fisici, per la produzione secondaria del petrolio mediante inondazione della roccia-serbatoio (*water flood*). In questo caso la conoscenza della composizione chimica dell'acqua dello strato da inondare e dell'acqua da impiegarsi per l'inondazione e della massima importanza per la riuscita dell'operazione (105). Il mescolamento di due diverse acque salate potrebbe, se effettuato senza un preciso criterio, provocare la formazione di precipitati nei pori della roccia-serbatoio la cui permeabilità diminuirebbe, compromettendo il recupero secondario del petrolio e comunque rendendo più difficoltosa l'ulteriore inondazione del giacimento (84). Stiff e Davis (99) hanno studiato attentamente questo

problema nel caso particolare di acque che possono dar luogo alla precipitazione di solfato di calcio.

Il diagramma della fig. 16 mostra la curva di solubilità del solfato di calcio in funzione del rapporto di mescolamento delle due acque, le composizioni delle quali sono indicate nelle ordinate in corrispondenza al 100 % di acqua di giacimento ed al 100 % di acqua di inondazione, rispettivamente. La curva di solubilità del solfato di calcio illustrata in questo diagramma è ottenuta sulla base del prodotto di solubilità di questo sale in un sistema contenente altri ioni ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ...) ed in presenza di un eccesso di  $\text{Ca}^{++}$  o di  $\text{SO}_4^{--}$ .

Il metodo applicato da Stiff e Davis per lo studio della precipitazione del solfato di calcio può essere esteso anche agli altri sali poco solubili, in modo da stabilire, caso per caso, le proporzioni nelle quali sarà possibile mescolare l'acqua di inondazione con l'acqua di giacimento senza provocare precipitazioni.

Per favorire la penetrazione dell'acqua di inondazione nella roccia-serbatoio è stato di recente sperimentato con successo l'uso di agenti tensioattivi (85).

Quando non si può impiegare l'acqua prodotta assieme al petrolio per il recupero secondario mediante inonda-

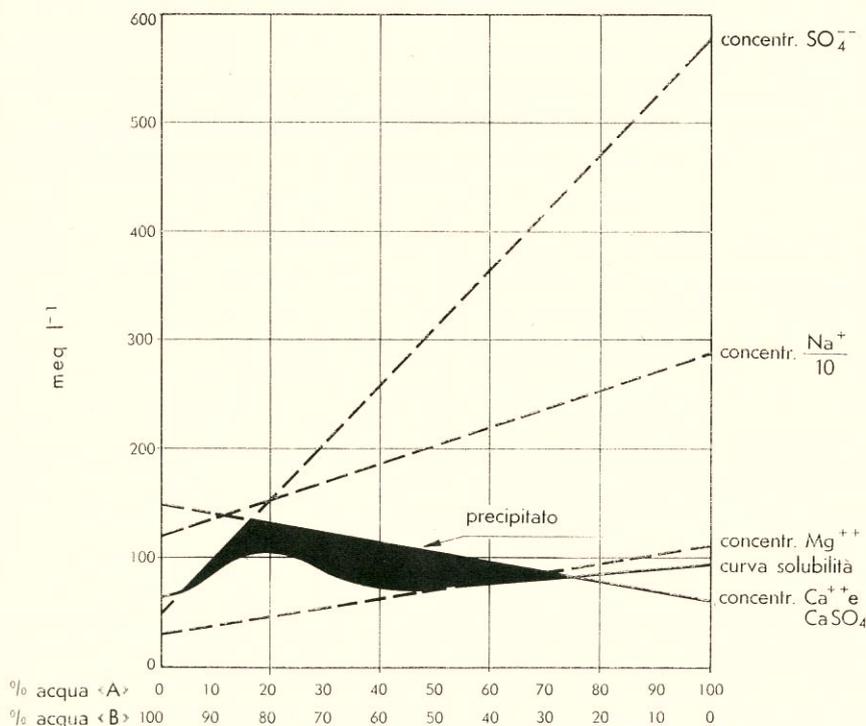
zione, quest'acqua può essere eliminata scaricandola in mare aperto dopo opportuna depurazione, oppure, più generalmente, iniettandola in formazioni porose sufficientemente profonde, accessibili sia da pozzi già esistenti sia da pozzi perforati appositamente (41) (13). Anche in questo caso è necessario stabilizzare opportunamente l'acqua per evitare la formazione di depositi nelle tubazioni e nelle attrezzature destinate a questo scopo e per impedire che l'idrogeno solforato, l'anidride carbonica ed i solfati (in presenza di batteri anaerobici) diano luogo a fenomeni spinti di corrosione (8) (16).

Il processo da impiegarsi per la stabilizzazione delle acque di formazione da eliminare comprende operazioni chimiche e fisiche, quali l'aerazione, la clorurazione, l'addolcimento con polifosfati, la decantazione e la filtrazione. Esse debbono essere scelte sulla base di una attenta valutazione della composizione chimica delle acque da trattare (41) (63).

Società « Montecatini »

#### 11. Bibliografia.

- (1) Agip Mineraria, *Comunicazione al Convegno sui Giacimenti gassiferi dell'Europa Occidentale*, Milano (1957).
- (2) Albert P., Butault L., *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, [8] 7, 250 (1952).



Stiff, Davis, *Trans. AIME 195, Tech. Paper 3278 (1952)*.

FIG. 16. Diagramma di solubilità del solfato di calcio nel mescolamento di due acque.

- (3) Armbrust B. F., Kuroda P. K., *Trans. Am. Geophys. Union*, 37, 216 (1956).
- (4) Armstrong F. E., Heemstra R. J., Kincheloe G. W., *Anal. Chem.*, 27, 1296 (1955).
- (5) Aycock W. P., Hough E. W., Crawford W., *J. Petrol. Technol.*, [agosto] 9, 53 (1957).
- (6) Bastin E. S., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 10, 1270 (1926).
- (7) Baugham W. F., Skinnen W. W., *Ind. Eng. Chem.*, 11, 954 (1919).
- (8) Beck J. V., *Producers Monthly*, [12] 11, 21 (1947).
- (9) Beeler H. S., McKinney O. B., White V. C., *The Chemical Analysis of Brines from some Formation Fields in North West Texas*, A.I.M.E. Petrol. Branch (1954).
- (10) Beerstecher E. Jr., *Petroleum Microbiology*, New York (1954).
- (11) Behonek F., Santholzer O., Ulrich H., *Nature*, 136, 910 (1935).
- (12) Belcher R., Wilson C. L., *New Methods in Analytical Chemistry*, Londra (1956).
- (13) Bell A. H., *Illinois State Geol. Survey Circ.* 244 (1957).
- (14) Betz Laboratories Inc., *Handbook of Industrial Water Conditioning*, Filadelfia (1957).
- (15) Breger I. A., Whitehead W. L., *Proc. III World Petroleum Congress*, sez. I, l'Aia (1951).
- (16) Breston J. N., *Oil Gas J.*, 48, 96 (1949).
- (17) Burriel-Marti F., Ramirez-Munoz J., *Flame Photometry*, Amsterdam (1957).
- (18) Case L. C., *Oil Weekly*, [29 ottobre] 48 (1945).
- (19) Case L. C., Riggin D. M., *Oil Gas J.*, [23 dicembre] 74 (1948); [6 gennaio] 72 (1949).
- (20) Chlopin V., Vernadsky W., *Z. Elektrochem.*, 38, 527 (1932).
- (21) Collins D. W., *Ind. Eng. Chem.*, 15, 394 (1923).
- (22) Copson H. R., *Corrosion*, [4] 7, 123 (1951).
- (23) Crawford J. G., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 24, 1214 (1940).
- (24) De Sitter L. U., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 31, 2030 (1947).
- (25) Dunlap H. F., Hawthorne R. R., *Trans. A.I.M.E.*, 192, 373 (1951).
- (26) Durov S. A., *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, [1] 59, 87 (1948).
- (27) Evans U. R., *Corrosion Handbook*, New York (1955).
- (28) Fizzotti G., Selmi L., *Chim. e ind.*, 34, 265 (1952).
- (29) Frey R., *Service Mines et Carte Géologique du Maroc, Mem.* 26 (1933).
- (30) Ginter G. L., *Sulphate Reduction in Deep Subsurface Waters*, in: *Problems in Petroleum Geology*, pag. 907 (1934).
- (31) Ginzburg-Karagicheva T. L., *Petroleum*, [1] 33, 7 (1937).
- (32) Gondouin M., Tixier M. P., Simard G. L., *Trans. A.I.M.E.*, 58 (1957).
- (33) Gulf Italia Company, *Comunicazione privata*.

- (34) Guyod H., *Oil Weekly*, [11] 115, 40 (1944).
- (35) Hawkins M. E., *Petrol. Eng.*, [luglio] 52 (1957).
- (36) Heggen G. E., Strock L. W., *Anal. Chem.*, 25, 859 (1953).
- (37) Hill R. A., *Proc. Am. Soc. Chem. Engrs.*, 67, 975 (1941).
- (38) Hough E. W., Roebuck I. F., *Producers Monthly*, [luglio] 20, 28 (1956).
- (39) Howard C. S., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 4 (1933).
- (40) Issatchenko V. J., *Bacler.*, 40, 379 (1940).
- (41) Jessen F. W., *Chem. Eng. Progr.*, [1] 45, 11 (1949).
- (42) Kolthoff I. M., Laitinen H. A., *pH and Electrode Titrations*, New York (1948).
- (43) Komlev I. V., *Trav. radium et mineraux radioactifs (U. R. S. S.)*, 2, 207 (1933).
- (44) Krejci-Graf K., *Geochemie der Erdöllagerstätten*, in: *Abh. prakt. Geol.*, 20 (1930).
- (45) Kuroda P. K., *Radioactivity Tables of some Natural Waters*, in: *Arkansas Univ. Inst. Sci.* (1953).
- (46) Kuroda P. K., Yokoyama Y., *Chem. Researches (Japan)*, 3, 29 (1948).
- (47) Kuznetsov S. I., *Mikrobiologiya*, 19, 193 (1950).
- (48) Kuznetsova Z. I., *Mikrobiologiya* 26, 189 (1957).
- (49) Langelier A., *J. Am. Water Works Assoc.*, 34, 335 (1942).
- (50) Le Grand H. E., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 39, 2020 (1955).
- (51) Levorsen A. I., *Geology of Petroleum*, San Francisco (1954).
- (52) Lewis J. A., *Trans. A.I.M.E.*, 68 (1942).
- (53) Long G., Marchetti M. P., *Riv. Combustibili*, 3, 320 (1949).
- (54) Luchterova A., *Nafta (Poland)*, 9, 217 (1953).
- (55) Marsh G. A., *Anal. Chem.*, 23, 1427 (1951).
- (56) Maucha R., *Die Binnengewässer*, 12, 87 (1932).
- (57) McCullough I. J., Albaugh F. W., Jones P. H., *A. P. I. Drilling and Production Practice*, 180 (1944).
- (58) McKelvey J. C., Spiegler K. S., Wyllie M. R. L., *J. Phys. Chem.*, 61, 174 (1957).
- (59) Megregian S., *Anal. Chem.*, 26, 1161 (1954).
- (60) Mill R. A., Wells R. C., *U. S. Geol. Survey Bull.* 693 (1919).
- (61) Mogilevskij G. A., *Microbiological Method of Prospecting for Gas and Petroleum Deposits*, Mosca (1953).
- (62) Monicard R., Dumas H., *Rev. inst. franç. pétrole*, 7, 96 (1952).
- (63) Morris W. S., *Interst. Oil and Gas Compact Bull.*, [1] 15, 48 (1956).
- (64) Muchemblé G., *Ann. inst. hydrol. et climatol.*, 23, 29 (1952).
- (65) Muskat M., *Physical Principles of Oil Production*, New York (1949).
- (66) Nazarevich E. S., *Ukrain. Khim. Zhur.*, 19, 544 (1953).
- (67) Nikitin B. A., *Trav. radium et mineraux radioactifs (U. R. S. S.)*, 2, 160 (1933).
- (68) Nogier P. T., *Lyon méd.*, [24 maggio] (1925).
- (69) Palmer C., *U. S. Geol. Survey Bull.* 479 (1911).
- (70) Parker J. S., Southwell C. A., *J. Inst. Petrol. Technologists*, 15, 138 (1929).
- (71) Patton J., Reeder W., *Anal. Chem.*, 28, 1026 (1956).
- (72) Pearson H. E., *J. Am. Water Works Assoc.*, 48, 397 (1956).
- (73) Petrosud S. p. A., *Comunicazione privata*.
- (74) Pirson J. S., *Oil Reservoir Engineering*, New York (1958).
- (75) Purcell W. R., *Trans. A. I. M. E. Tech. Paper 2544*, pag. 39 (1949).
- (76) Rall C. G., Wright J., *U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 4974* (1953).
- (77) Rankama K., Sahama T. G., *Geochemistry*, Chicago (1950).
- (78) Reistle C. E., Lane E. C., *U. S. Bur. Mines Tech. Paper 432* (1928).
- (79) Rockwood S. H., Lair G. H., Langford B. G., *J. Petrol. Technol.*, [settembre] 252 (1957).
- (80) Rogers W. F., *Corrosion*, 12, 592 t (1956).
- (81) Rogers W. F., Rowe J. A., *Proc. IV World Petroleum Congress*, sez. II, Roma (1955).
- (82) Rogers W. F., Shellshear W. A., *Ind. Eng. Chem.*, 29, 160 (1937).
- (83) Sage J. F., *World Oil*, [1] 140, 75 (1955).
- (84) Samuelson G. J., Moore B. H., *Oil Gas J.*, [9] 56, 113 (1958).
- (85) Schneider H. J., Greenwald H. L., Felley D. L., Lollar R. F., *Oil Gas J.*, [7] 56, 105 (1958).
- (86) Schoeller H., *Bull. soc. géol. France*, ser. 5, 4, 389 (1935).
- (87) Schoeller H., *Ann. ponts et chaussées*, Mém. 8, 199 (1938).
- (88) Schoeller H., *Rev. inst. franç. pétrole*, 10, 181 (1955).
- (89) Scott W. W., Furman N. H., *Standard Methods of Chemical Analysis*, Londra (1955).
- (90) Setter L. R., Golding A. S., Nader J. S., *Anal. Chem.*, 26, 1304 (1954).
- (91) Shiner W. J., Smith M. D., *Anal. Chem.*, 28, 1043 (1956).
- (92) Shturm L. D., *Mikrobiologiya*, 19, 32 (1950).
- (93) Slobod R. L., Chambers A., Pehn W. L. Jr., *Trans. A. I. M. E.*, 192, *Tech. Paper 3052*, 127 (1951).
- (94) Smith J. B., Gilbert E. K., Howie M. P., *Anal. Chem.*, 26, 667 (1954).
- (95) Spiro N. S., Gramberg I. S., Vovk Z. L., *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, [3] 93, 531 (1953).
- (96) Stabler H., *U. S. Geol. Survey Paper 274*, pag. 181 (1911).
- (97) Stevens H. P., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 40, 51 (1956).
- (98) Stiff H. A., *Trans. A. I. M. E.*, 192, 376 (1951).
- (99) Stiff H. A., Davis L. E., *Trans. A. I. M. E.*, 195, *Tech. Paper 3278* (1952).
- (100) Sugawara K., Koyama T., Kawasaki N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 679 (1956).
- (101) Svendrup H. U., Johnson M. V., Fleming R. H., *The Oceans*, New York (1942).
- (102) Tickell F. G., *Summ. of Operations, California Oil Fields*, 6, 5 (1921).
- (103) Timm B. C., Maricelli J. J., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 37, 394 (1953).
- (104) Tomkeieff S. I., *Sci. Progr.*, 34, 696 (1946).
- (105) Torrey P. D., *J. Petrol. Technol.*, [4] 7, 9 (1955).
- (106) Trask P. D., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 15, 271 (1931).
- (107) Treadwell F. P., Hall W. T., *Analytical Chemistry*, New York (1956).
- (108) Truesdale G. A., Downing A. L., Lowden G. F., *J. Appl. Chem.*, 5, 33 (1955).
- (109) Vernadsky W., *Les Problèmes de la Radiogéologie*, Parigi (1935).
- (110) Watkins J. W., *Producers Monthly*, [5] 14, 30 (1950).
- (111) Whiting R. L., Guerrero E. T., *Oil Gas J.*, [12] 50, 272 (1951).
- (112) Winkler H., *Ber.*, 21, 2843 (1888).
- (113) Wood C. E., *Science of Petroleum*, vol. I, pag. 646, Londra (1938).
- (114) Wright J., Pearson C., Kurt E. T., Watkins S. W., *U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 5326* (1957).
- (115) Wyllie M. R. J., *The Fundamentals of Electric Log Interpretation*, New York (1957).
- (116) ZoBell C. E., *Marine Microbiology*, in: *Chronica Botanica* (1946).
- (117) ZoBell C. E., *Proc. IV Intern. Congress Microbiol.*, 453 (1947).

## ACQUE INDUSTRIALI NELLE RAFFINERIE

I. GENERALITÀ	p. 112
II. ACQUE PER LA LAVORAZIONE DEL GREZZO	p. 116
III. ACQUE DI RIFIUTO	p. 128

### I. GENERALITÀ

Il rifornimento dell'acqua in una raffineria di petrolio, o in un qualsiasi impianto petrolifero, è di vitale importanza; deve quindi essere di capacità adeguata e tale da dare la massima garanzia in tutte le condizioni di impiego.

L'acqua è necessaria senza interruzione per il raffreddamento degli impianti, per le caldaie, per i processi nei quali viene in contatto diretto con i prodotti in lavorazione, per uso potabile e per i servizi generali; essa è usata in modo discontinuo nei servizi antincendio e di pulizia. Le quantità di acqua richieste per ciascun impiego variano entro limiti molto ampi a seconda del tipo delle lavorazioni.

La tab. 1 mostra sinteticamente le normali fonti di approvvigionamento