

Ataque del anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico sobre pastas de cemento API clase H expuestas a aguas de formación salina

Attack of carbonic anhydride and hydrogen sulfide on API class H cement slurries exposed to saline formation waters

G. Márquez^(*), E. J. Alejandro^(**), J. J. Martín-del-Río^(**), R. Arribas^(*), F. J. Blasco^(**)

Recepción/Received: 10-IX-09
Aceptación/Accepted: 24-III-10
Publicado online/Online publishing: 04-V-10

RESUMEN

Se simuló la acción agresiva de los denominados iones fundamentales (sulfato, cloruro y magnesio) y los gases agrios presentes en el gas natural (CO₂ y H₂S) sobre un cemento API clase H utilizado en pozos gasíferos a presión y temperatura elevadas, al objeto de observar sus alteraciones fisicoquímicas por la acción combinada de tales gases y las aguas de formación. Se prepararon varias probetas del material cementante para su inmersión en disoluciones neutras, conteniendo los iones fundamentales en concentraciones fijas, dentro de reactores tipo Parr. Se analizaron durante más de dos meses una serie de disoluciones en contacto con el cemento utilizado; así como, mediante DRX, la evolución de la mineralogía de dicho material entre los 14 y los 60 días. Los principales efectos de ambos gases, en conjunto o por separado, sobre la durabilidad del cemento fueron, respectivamente, la formación de carbonato cálcico y la lixiviación de algunos componentes.

Palabras clave: cementos para pozos de petróleo, durabilidad, pasta de cemento, difracción de rayos X, fases cristalinas.

SUMMARY

This paper discusses the attack of the major ions (sulfate, chloride, and magnesium) and sour gases, present in natural gas (CO₂ and SH₂), on API class H cement, the type used in gas wells under high pressure and temperature. The effects of these chemical agents on this cement was simulated to study the physicochemical changes due to the action of sour gases and formation water. Cement specimens were immersed in neutral solutions containing fixed concentrations of the major ions inside Parr reactors. These solutions were analysed and XRD analyses were conducted for over two months to identify mineralogical variations from 14 to 60 days. The objective of this research was to determine the effects of the joint attack of major ions and sour gases on cement pastes. The main effects of both gases, jointly or separately, on cement durability were, respectively, the carbonation process and the leaching of some components.

Keywords: petroleum wells cemen, durability, cement slurries, XRD, crystalline phases.

^(*) Universidad de Huelva, Palos de la Frontera (Huelva, España).
^(**) Universidad de Sevilla (Sevilla, España).

1. INTRODUCCIÓN

Los denominados gases agrios, anhídrido carbónico y ácido sulfhídrico, significativamente presentes en la mayoría de yacimientos de gas y petróleo (1), pueden provocar importantes cambios fisicoquímicos sobre el cemento colocado entre el revestidor de un pozo y las formaciones rocosas (2); dicho material cementante se deteriora con el tiempo al ser atacado por ambos gases, sobre todo en presencia de ciertos iones (sulfato, cloruro o magnesio) contenidos en concentraciones que superan los 40.000 ppm en las aguas de formación en contacto con el cemento (3). Las concentraciones del ácido sulfhídrico y anhídrido carbónico en el gas natural suelen arrojar valores no superiores al 10% y 30% molar, respectivamente (4). Los gases agrios se disuelven en medio acuoso produciendo una serie de iones (sulfuro, carbonato, etc.) que afectan significativamente a la durabilidad del cemento en los pozos de gas y petróleo, influyendo sobre la producción y la vida útil de los mismos (5).

Como la cementación está vinculada a la vida del pozo a largo plazo, cualquier posibilidad de deterioro del material cementante debe ser considerada. Es por ello que es necesario estudiar el comportamiento del cemento de pozos petroleros en ambientes agresivos, particularmente en medios donde hay presencia de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, y en condiciones de altas temperaturas y presiones. La acción de ambos en contra del material cementante está influenciada por las características propias del cemento, la naturaleza de los productos de hidratación, la porosidad y la permeabilidad del sistema, la presión parcial de dichos gases agrios, la temperatura y la composición del agua de formación, y en particular es muy importante considerar la salinidad (6).

El mecanismo dominante en la alteración del cemento está relacionado con la acción del dióxido de carbono disuelto en agua; tal mecanismo es conocido como carbonatación (7). Asimismo, también existen estudios sobre el ataque químico a cementos petroleros en condiciones de altas temperaturas y presencia de ácido sulfhídrico en el yacimiento (8); mientras muy pocos son los trabajos que han estudiado el efecto combinado de ambos gases agrios sobre los citados cementos a altos valores de presión y temperatura (9).

En particular, se utilizó cemento API clase H altamente resistente al sulfato en los pozos perforados en el campo gasífero de Ambrosio, localizado en el Lago de Maracaibo (Venezuela) a 10 km de la costa oriental del mismo. Un total de 92 pozos fueron perforados en dicho campo. Actualmente, sólo existen cuatro pozos activos de gas, UD-376, UD-379, UD-488 y UD-495. Asimismo, las reservas de gas se encuentran en la Formación Misoa

1. INTRODUCTION

The so-called sour gases carbonic anhydride and hydrogen sulfide, present in significant amounts in most gas and petroleum reservoirs (1), can lead to significant physico-chemical changes in the cement sheath shielding a wellbore casing from the surrounding rock formations (2). Over time, this cement sheath deteriorates under attack by these two gases, particularly in the presence of certain ions (sulfate, chloride, or magnesium) in concentrations exceeding 40 000 ppm in the formation waters in contact with the cement (3). Concentrations of hydrogen sulfide and carbonic anhydride in natural gas rarely exceed 10% and 30% molar, respectively (4). Sour gases dissolve in aqueous media to produce a series of ions (sulfur, carbonate, etc.) that significantly affect the durability of cement sheaths in gas and petroleum wellbores, thereby influencing well production and service life (5).

Since the cement sheath is closely linked to the long-term service life of a well, any possibility of deterioration to the cement must be examined. It is therefore vital to study the performance of petroleum well cement sheaths in aggressive environments, particularly those where carbon dioxide and hydrogen sulfide are present and high temperature and pressure prevail. The activity of both sour gases against the cement is influenced by the features of the cement itself, the nature of the hydration products, the system's porosity and permeability, the partial pressure of the sour gases, the temperature and composition of the formation water, and especially the salinity (6).

The dominant mechanism in cement alteration is related to the activity of carbon dioxide dissolved in water, known as carbonation (7). Moreover, there are also works on the chemical attack on petroleum cements at high temperatures and in the presence of hydrogen sulfide in the reservoir (8). However, there are very studies on the combined effect of both sour gases on these cements at high pressure and temperature (9).

Highly sulfate-resistant API class H cement was used in the wells bored at the Ambrosio gas field in Lake Maracaibo (Venezuela, 10 km from the eastern coastline). Out of a total of 92 wells drilled at this field, there are currently only four active gas wells: UD-376, UD-379, UD-488, and UD-495. The gas reserves are held in the Eocene Misoa Formation, which comprises a sequence of sandstone and lutite intercalations; it has an

del Eoceno, la cual está compuesta de una secuencia de areniscas intercaladas con lutitas y presenta una porosidad promedio del 14%, saturaciones de agua próximas al 35% y una permeabilidad media de 20 mD.

La profundidad media de los pozos activos mencionados es de 2.344 m; las temperaturas estática y circulante consideradas para ambos pozos son 82 °C y 55 °C, respectivamente; el gradiente de fractura viene a ser de 3,92 kg/m⁴ y el gradiente de temperatura de 0,018 °C/m. El lodo de perforación fue polimérico, de 1.089 kg/m³. La empresa Perenco Venezuela S.A. estima la presión actual de menos de 13,7 MPa, siendo la presión inicial superior a 20,8 MPa. El fluido de control usado en los referidos pozos petroleros fue de base acuosa, con lignosulfonato y derivados celulósicos. Asimismo, el agua empleada en las lechadas de cemento preparadas es similar a la usada en las operaciones, la cual procede de lagos y está libre de fertilizantes y otras sustancias que retardan el espesamiento del material cementante (6).

Algunas de las fases presentes en el clínker resultan ser alteradas: tanto el aluminato tricálcico (C₃A) como el ferritoaluminato tetracálcico (C₄AF) pueden interactuar con el ión sulfato para producir ettringita secundaria expansiva (AFt), responsable esta última de la fisuración del cemento mientras facilita la difusión del ión cloruro a través del cemento API clase H, favoreciéndose así el ataque de este ión sobre las piezas metálicas embebidas en el cemento (10). Por otro lado, los silicatos anhidros bicálcico (C₂S) y tricálcico (C₃S) se hidratan originando tobermoritas y portlandita (CH) que, a su vez, reacciona con el anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico solubilizados en las aguas salinas para originar carbonato cálcico y sulfuro de calcio, entre otras fases, inhibiendo parcialmente la formación de silicatos de calcio y posibilitando episodios de corrosión (11).

En el presente trabajo se pretende estudiar el efecto de ambos gases agrios sobre la durabilidad del cemento sumergido totalmente en disoluciones iónicas, dentro de reactores cerrados, donde estos gases están parcialmente solubilizados en el medio acuoso. En definitiva, se pretende observar el efecto que, en presencia de unas concentraciones fijas de iones sulfato, magnesio y cloruro, pueden ejercer sobre el cemento cada gas agrio, o la mezcla de los dos, para que la industria petrolera pueda planificar adecuadamente las operaciones de cementación secundaria en pozos gasíferos. Más concretamente, para evaluar la acción del anhídrido carbónico y/o del ácido sulfhídrico, lo que se ha hecho es variar la presión de ambos en contacto con el agua salina; observándose la influencia de ambos, conjuntamente y por separado, mediante la determinación del ión calcio, procedente de la pasta, presente en dichas disoluciones. La concentración de este último es un parámetro cuyo control periódico posibilita evaluar las

average porosity of 14%, a water saturation of nearly 35%, and an average permeability of 20 mD.

The average depth of these active wells is 2344 m; the static and circulating temperatures are 82 °C and 55 °C respectively; the fracture gradient is 3.92 kg/m⁴; and the temperature gradient is 0.018 °C/m. A polymer drilling fluid was used, weighted at 1089 kg/m³. The initial pressure was over 20.8 MPa, and the estimated current pressure is under 13.7 MPa (Perenco Venezuela, S.A.). The control fluid in these wells was water-based, with lignosulfonate and cellulose derivatives. The water used in the cement slurries was similar to that used in the operations, that is, lake water free of fertilizers and other setting-delaying substances (6).

Some of the phases in the clinker are altered: both the tricalcium aluminate (C₃A) and the tetracalcic ferritoaluminat (C₄AF) can interact with the sulfate ion to produce expansive secondary ettringite (AFt), which is responsible for cement fissuring at the same time as it favours chloride ion diffusion throughout the API class H cement, thereby promoting the attack of this ion on the metallic elements embedded in the cement (10). Furthermore, the anhydrous tri- and di-calcium silicates (C₂S) and (C₃S) hydrate to produce tobermorites and portlandite (CH). The latter reacts with the carbonic anhydride and the hydrogen sulfide that have solubilized in the saline waters to produce calcium carbonate and calcium sulfide (amongst other phases), partially inhibiting the formation of calcium silicates and enabling corrosion to take place (11).

This work examines the effect of both of these sour gases on the durability of cement that is completely submerged in ionic solutions in closed reactors where these gases are partially solubilized in the aqueous medium. Specifically, we study the effect that each sour gas, or a mixture of the two, can have on cement in the presence of fixed concentrations of sulfate, magnesium, and chloride ions so that the petroleum industry can appropriately plan for secondary cementing in gas wells. In order to evaluate the activity of the carbonic anhydride and/or hydrogen sulfide, we have varied the pressure of each in contact with salt water and observed their reaction, together and separately, through the determination of the calcium ion from the slurry in these solutions. The regular monitoring of the calcium-ion concentration provides a means of evaluating the chemical transformations occurring in the slurry. We also analysed its effects on such cement properties as weight,

transformaciones químicas acontecidas en el seno de dicha pasta. También se analizaron los efectos sobre propiedades del cemento como el peso, la resistencia a compresión y la profundidad de carbonatación. Finalmente, se realizaron análisis por DRX para determinar la mineralogía de las pastas de cemento una vez transcurridos distintos periodos de tiempo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio se han preparado una serie de probetas de pasta de cemento API clase H altamente resistente al sulfato, comúnmente utilizado en pozos a profundidades inferiores a 2.400 m (12), las cuales se han sumergido en un litro de disolución agresiva dentro de un reactor Parr de dos litros, a 8,9 MPa y 82 °C, con el fin de simular las condiciones de ataque de gases agrios al cemento. Los reactivos de calidad analítica empleados fueron agua destilada, sulfato sódico y cloruro magnésico. Asimismo, se ha utilizado un cemento cuya composición química, determinada mediante fluorescencia de rayos X (FRX), se recoge en la Tabla 1. La composición mineralógica del clínker se ha calculado mediante las fórmulas de Bogue (13), para el caso de una ratio $Al_2O_3/Fe_2O_3 > 0,64$, siendo: 9,25% C_2S , 64,24% C_3S , 2,95% C_3A y 16,44% C_4AF .

compressive strength, and carbonation depth. Finally, XRD analyses were used to determine the mineralogy of the cement slurries over different timespans.

2. MATERIALS AND METHODS

We prepared a series of specimens out of API class H cement slurry that is highly sulfate resistant and commonly used in wellbores at depths greater than 2400 m (12). These specimens were submerged in a litre of aggressive solution inside a two-litre Parr reactor at 8.9 Mpa and 82 °C to simulate the conditions of sour gas attack on cement. Analytical-quality reagents comprised distilled water, sodium sulfate, and magnesium chloride. The chemical composition of the cement used was determined by X-ray fluorescence (XRF) (see Table 1). The mineralogical composition of the clinker was calculated using the formulas of Bogue (13) for a ratio of $Al_2O_3/Fe_2O_3 > 0.64$, where: 9.25% C_2S , 64.24% C_3S , 2.95% C_3A , and 16.44% C_4AF .

Tabla 1 / Table 1

Composición química y residuo insoluble del cemento API clase H.
Chemical composition and insoluble residue of API class H cement.

Parámetro / Parameter	Valor / Value	Requerimiento API / API Requirement
Óxido de silicio / Silicon dioxide	20.08%	-
Óxido de aluminio / Aluminium oxide	4.56%	-
Trióxido de hierro / Iron trioxide	5.40%	-
Óxido de calcio / Calcium oxide	63.99%	-
Óxido de magnesio / Magnesium oxide	1.92%	< 6%
Trióxido de azufre / Sulphur trioxide	1.85%	< 3%
Pérdida por ignición / Loss on ignition	1.45%	< 3%
Residuo insoluble / Insoluble residue	0.45%	< 0.75%

Las características físicas del cemento en cuestión aparecen recogidas en la Tabla 2.

The physical characteristics of this cement are given in Table 2.

En cuanto a la instrumentación utilizada, la composición química del clínker fue obtenida usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Panalytical modelo Axios de tubo de Rh, cabe mencionar además una balanza presurizada y un cilindro graduado marca Halliburton, una mezcladora Chadler modelo 3060, un termostato de inmersión Selecta modelo Digiterm, 200, un viscosímetro rotacional Fann modelo 35, un consistómetro atmosférico Chadler modelo 1250, un consistómetro presurizado Chadler modelo CP8, una cámara de curado Chadler modelo CC1, una prensa Shimadzu modelo

The chemical composition of the clinker was determined with a Panalytical Axios X-ray fluorescence spectrometer equipped with a Rh tube. Other instruments included a pressurized scale, a Halliburton graduated cylinder, a Chandler model 3060 speed mixer, a Selecta Digiterm-200 immersion thermostat, a Fann 35 rotational viscometer, a Chandler model 1250 atmospheric consistometer, a Chandler model CP8 pressurized consistometer, a Chandler model CC1 curing chamber, a Shimadzu model UH20A hot press, and a Leitz light microscope. The specific surface area values were

Tabla 2 / Table 2
 Propiedades físicas del cemento API clase H.
Physical properties of API class H cement.

Parámetro / Parameter	Valor / Value	Requerimiento API / API Requirement
Peso específico / Specific gravity	3.14	-
Consistencia de 15 a 30 min / Slurry consistency from 15 to 30 min	11 a 16 Bc	< 30 Bc
Tiempo bombeable a 100 Bc / Thickening time at 100 Bc	105 min	90-120 min
Resistencia compresiva a 8 h y 37.8 °C / Compressive strength at 8 h and 37.8°C	4.686 MPa	> 2.067 MPa
Resistencia compresiva a 24 h y 37.8 °C / Compressive strength at 24 h and 37.8 °C	12.404 MPa	-
Viscosidad plástica a 26.7 °C / Plastic viscosity at 26.7 °C	37 cp	-
Punto cedente a 26.7 °C / Yield stress at 26.7 °C	8.64 Pa	-
Expansión por sulfatos / Sulphate expansion	0.06%	< 0.1%
Superficie específica Wagner / Wagner specific surface	150 m ² /Kg	-
Superficie específica Blaine / Blaine specific surface	270 m ² /Kg	-

UH20A y microscopio óptico tipo Leitz. Los valores del área superficial específica obtenidos mediante turbidímetro y permeabilímetro fueron obtenidos mediante un equipo Wagner marca Tecnotest y un dispositivo Mastrad tipo Blain, respectivamente. Por último, la expansión por sulfatos fue determinada, según la norma ASTM C 1012, haciendo uso de un molde de expansión Halliburton y un tornillo micrométrico marca VIS.

Se mezclaron 860 g de cemento con 0,326 litros de agua (relación a/c = 0,38), amasándolos conforme a la Especificación API 10,A/ISO 10426,1 (13), estando las dos fases a 23 °C durante el minuto inmediatamente anterior al mezclado. El cemento se añadió durante 15 segundos al agua a velocidad constante. El mezclado se produjo, según lo fijado en el anexo A de la Especificación API 10, B/ISO 10426,2 (14), a unas 12.000 rpm durante 35 segundos. A la hora de preparar las probetas de cemento se empleó un molde no convencional de madera impermeabilizada con 21 perforaciones (15), realizando posteriormente una compactación mediante un pisón. La pasta se incorporó en dos tongadas y el fraguado tuvo lugar, dentro de las primeras 24 horas, a la temperatura característica (60 °C) del subsuelo a 1.014 m de profundidad, como paso previo a su inmersión en los medios agresivos.

Ante la necesidad de simular la presencia de aguas de formación, las cuales son ligeramente alcalinas debido a la presencia de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos (16), se preparó una disolución a pH aproximadamente neutro, enriquecida en diversos agentes agresivos, a saber, los iones magnesio, cloruro y sulfato. Las concentraciones iniciales para cada uno de estos agentes se establecen añadiendo a la fase acuosa 3.000 ppm de sulfato de sodio y 3.000 ppm de cloruro de magnesio (3). El pH se reguló utilizando hidróxido sódico y ácido acético. Además, se utilizó agua destilada como referencia o blanco al valorar la agresividad sobre el cemento de las combinaciones de agentes atacantes ensayadas.

determined with a Wagner Tecnotest turbidimeter and a Mastrad Blaine air permeability tester. Finally, sulfate-induced expansion was determined in accordance with standard ASTM C 1012 using a Halliburton expansion model and a VIS screw thread micrometre.

We mixed 860 g of cement with 0.326 litres of water (a water/cement ratio of 0.38), mixing in accordance with the APO 10-A/ISO 10426-1 (13) standard, with both phases at 23 °C for the minute immediately prior to mixing. The cement was added to the water over 15 seconds at a constant rate. Mixing was at 12000 rpm for 35 seconds, in accordance with Annex A of the API 10-B/ISO 10426-2 (14) Specification. The cement test specimens were formed in an unconventional mould with 21 drill holes (15), and then tamped down. The slurry was added in two batches and then allowed to set for 24 hours at the characteristic temperature reigning at a depth of 1014 m deep (60 °C) prior to immersion in aggressive environments.

In order to simulate the presence of formation waters (slightly alkaline due to alkaline metal salts and alkaline earth metal salts (16), we prepared an approximately neutral pH solution enriched in various aggressive ions of magnesium, chloride, and sulfate. The initial concentrations for each of these agents were set by adding 3000 ppm of sodium sulfate and 3000 ppm of magnesium chloride to the aqueous phase (3). The pH was regulated with sodium hydroxide and acetic acid. In addition, distilled water was used as a reference when evaluating the aggressiveness of the combinations of aggressive agents tested on the cement.

Pastas de cemento idénticas se sometieron a las elevadas condiciones de presión y temperatura antes mencionadas, tanto en ausencia como en presencia, simultánea o por separado, de anhídrido carbónico y del ácido sulfhídrico. Una vez colocadas las probetas de cemento en los reactores parcialmente ocupados por la disolución agresiva, y previo desalojo del aire contenido en los mismos mediante nitrógeno, se introdujo el gas agrio, CO_2 y/o SH_2 , a la presión parcial deseada. A $82\text{ }^\circ\text{C}$ y $8,9\text{ MPa}$, SH_2 y CO_2 son, respectivamente, treinta y unas veinte veces más solubles (90.000 y 40.000 ppm) que en agua destilada en condiciones estándares (17). Una vez extraídas del reactor, las probetas se secaron durante 24 horas y se pesaron. Asimismo, la profundidad de carbonatación se determinó cortando las pastas transversalmente, rociándolos con fenolftaleína y observándolos mediante un microscopio óptico Leitz con luz reflejada a fin de calcular el porcentaje de profundidad de carbonatación.

Finalmente, las concentraciones de ión calcio presentes en las disoluciones agresivas conteniendo las pastas de cemento API, y al mismo tiempo en contacto con SH_2 y/o CO_2 , fueron analizadas aproximadamente cada tres semanas, durante más de dos meses, para observar la variación de dicho parámetro químico con el tiempo. Para ello se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer 2380. También se utilizó un pehachímetro integral benchtop modelo IQ240 para medir el pH de todas las disoluciones consideradas. En cuanto a la evolución de la mineralogía del cemento en cuestión, ésta fue analizada mediante la técnica difracción de rayos X (DRX) usando un difractorómetro Bruker, AXS D8 Advance, cuyas condiciones de operación fueron 40 kV , 30 mA y un incremento de paso de $0,03^\circ$, estando equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, rendija fija y detector de centelleo. Los difractogramas se obtuvieron por el método de polvo.

3. RESULTADOS

Se observa que en ausencia de gases agrios la portlandita producida por la hidratación del cemento causa un aumento del pH en el medio acuoso hasta valores de 12,13, así como un incremento de la concentración de calcio con el tiempo de exposición (Tabla 3). En particular, en el caso de la pasta de cemento que se sumerge en agua destilada a $82\text{ }^\circ\text{C}$, y sin SH_2 ni CO_2 , las concentraciones de calcio son 242, 325, 373 y 399 ppm, respectivamente, a los 20, 40, 60 y 80 días, siendo el pH aproximadamente 12,5 a lo largo de todo el periodo indicado. Por el contrario, la solubilización de ambos gases agrios presentes en el gas natural produce un descenso significativo del pH en el medio acuoso (Tabla 3).

Identical cement slurries were subjected to the aforementioned high pressure and temperature in the presence, both together and separately, of carbonic anhydride and hydrogen sulfide and in the absence of any agents. After placing the cement specimens in the reactors containing the aggressive solution, the air was removed with nitrogen, and then the sour gas(es) (CO_2 and/or SH_2) were added at the desired partial pressure. At $82\text{ }^\circ\text{C}$ and 8.9 Mpa , SH_2 and CO_2 are, respectively, thirty and twenty times more soluble (90000 and 40000 ppm) than in distilled water at standard conditions (17). Once extracted from the reactor, the specimens were dried for 24 hours and then weighed. The carbonation depth was determined by cutting the specimens lengthwise, wetting them with phenolphthalein and observing them under the light microscope with reflected light in order to calculate the percentage of carbonation depth.

Finally, the calcium ion concentrations in the aggressive solutions containing the API cement slurries, and also in contact with SH_2 and/or CO_2 , were analysed approximately every three weeks for over two months to observe any chemical variations over time. A Perkin Elmer 2380 atomic absorption spectrophotometer was used for those studies, and an IQ240 integral benchtop pH meter was used to measure the pH of all the solutions. The mineralogical evolution of the hardened slurry was analysed by XRD with a Bruker-AXS D8 Advance diffractometer at operating conditions of 40 kV , 30 mA , and a stepwise increase of 0.03° , with $\text{CuK}\alpha$ radiation source, a fixed slit, and a scintillation detector. The diffractograms were made using the powder method.

3. RESULTS

In the absence of sour gases, the portlandite produced by cement hydration causes an increase in the pH of the aqueous medium up to 12-13 pH, in addition to a rise in the calcium concentration with exposure time (Table 3). Specifically, in the case of the cement slurry submerged in distilled water at $82\text{ }^\circ\text{C}$ without SH_2 or CO_2 , the calcium concentrations are 242, 325, 373, and 399 ppm, respectively, at 20, 40, 60, and 80 days, with an approximately constant pH of 12.5 over the entire period. In contrast, the solubilization of both sour gases present in the natural gas causes a significant decrease in the pH of the aqueous medium (Table 3).

Tabla 3 / Table 3

Concentraciones de ión calcio (ppm) y valores de pH en disoluciones de Na₂SO₄ y MgCl₂ en contacto con SH₂ y/o CO₂.
Calcium ion contents (ppm) and pH values from Na₂SO₄, MgCl₂ aqueous solutions containing dissolved SH₂ and/or CO₂.

0% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	786 / 12.5	981 / 12.6	1033 / 12.6	1079 / 12.5
10% CO ₂	931 / 9.1	1179 / 8.9	1239 / 8.7	1294 / 8.6
20% CO ₂	1264 / 8.9	1342 / 8.7	1392 / 8.5	1418 / 8.5
3% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	3604 / 8.4	3711 / 8.3	3895 / 8.2	4086 / 8.1
10% CO ₂	2305 / 7.9	2856 / 7.6	3203 / 7.5	3769 / 7.4
20% CO ₂	2079 / 7.2	2664 / 6.8	2934 / 6.7	3501 / 6.6
6% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	5458 / 8.2	5590 / 8.0	5787 / 7.9	5993 / 7.9
10% CO ₂	3509 / 7.6	3521 / 7.4	4008 / 7.3	4274 / 7.3
20% CO ₂	2792 / 6.5	2925 / 6.3	3360 / 6.3	3825 / 6.2

En cuanto al calcio libre en aquellas disoluciones con igual concentración de MgCl₂ y Na₂SO₄, y en contacto sólo con anhídrido carbónico (Tabla 3), la mayor cantidad de CO₂ supone, una disminución del pH por carbonatación, que unido a la presencia de derivados iónicos presentes en el medio acuoso, produce un aumento de la solubilidad de la portlandita (aprox. un 40% a los 80 días) relacionado con las crecientes interacciones iónicas consecuencia de las mayores concentraciones de electrolitos.

Con relación a la actividad del ácido sulfhídrico o sus iones en medio acuoso totalmente libre de CO₂ y conteniendo MgCl₂ y Na₂SO₄, se produce un descenso en el pH de la solución acuosa en contacto con la pasta de cemento (Tabla 3). El aumento de la cantidad de SH₂, a concentraciones fijas de MgCl₂ y Na₂SO₄, supuso un aumento máximo a 80 días del 550% del efecto solubilizador sobre el ión calcio.

En las disoluciones de MgCl₂ y Na₂SO₄ con presencia de CO₂ y SH₂, se observaron incrementos significativos de la concentración del ión calcio entre un 250% y un 350% (ratios CO₂/SH₂ iguales a 20:3 y 10:6, respectivamente) a los 80 días de ataque, favoreciéndose dicho aumento con la mayor cantidad de uno u otro gas, lo cual se correlaciona con un descenso del pH y por un importante efecto salinante respecto a la solubilización del ión calcio en las disoluciones analizadas, o bien por unos mayores ratios SH₂/CO₂. Por tanto, durante todo el periodo objeto de estudio, la presencia de SH₂ como único gas agrio conduce a concentraciones de ión calcio más altas que en aquellos otros casos en que se encuentre presente solamente CO₂ (Tabla 3).

Por otra parte, si se toma como referente el peso de la probeta de cemento API clase H sumergida en agua destilada 60 días, se observó una pérdida de peso en todos los demás casos, siendo esta variación mínima (menor al

The free calcium in the solutions with equal concentrations of MgCl₂ and Na₂SO₄ and in contact only with carbonic anhydride (Table 3) produces greater amounts of CO₂, which leads to a decrease in the pH due to carbonation. This, together with the presence of ions in the aqueous medium, causes an increase in portlandite solubility (approx. 40% at 80 days) related to the rising ionic interactions resulting from the greater concentrations of electrolytes.

In an aqueous medium completely free of CO₂ but containing MgCl₂ and Na₂SO₄, the activity of hydrogen sulfide or its ions causes a decrease in the pH of the aqueous solution in contact with the cement slurry (Table 3). The increase in the amount of SH₂ at fixed concentrations of MgCl₂ and Na₂SO₄ led to a peak increase at 80 days of 550% of the solubilizing effect on the calcium ion.

In the MgCl₂ and Na₂SO₄ solutions with CO₂ and SH₂, there were significant increases in the concentration of calcium ions (250% to 350%; CO₂/SH₂ ratios of 20:3 and 10:6, respectively) at 80 days. This increase was favoured by greater amounts of one gas or the other, which correlates to a decrease in pH and to a significant salinizing effect concerning the calcium ion solubilization in the solutions analysed or due to higher ratios of SH₂/CO₂. Therefore, over the entire period of study, the presence of SH₂ as the only sour gas led to higher calcium ion concentrations than when only CO₂ was present (Table 3).

Furthermore, compared to the reference specimen of API class H cement submerged in distilled water for 60 days, all other specimens suffered weight loss. This loss was minimal (less than 1%) in the absence of SH₂, but

1%) en ausencia de SH₂; mientras que se pudo apreciar una significativa disminución de peso (~5%) en el caso de las pastas sometidas al ataque de SH₂ al 6% como único gas agrio. Igualmente se observó una disminución de peso, aunque leve (~2%), en la pasta de cemento atacada simultáneamente por ambos gases agrios. Al referirse a la profundidad de carbonatación, su valor fue de aproximadamente un 4% a 60 días de ataque y para aquellas pastas de cemento sometidas a ambientes con un 20% de anhídrido carbónico. En cuanto a la resistencia a la compresión del cemento estudiado, se ha tomado nuevamente como referencia los valores de la pasta inmersa en agua destilada sin SH₂ ni CO₂, es decir, 45, 47, 48 y 49 MPa, respectivamente, a los 20, 40, 60 y 80 días. Los resultados indican que el efecto del CO₂ sobre dicha propiedad es una disminución (Tabla 4), aunque pequeña; en cambio, el material expuesto a un ambiente de SH₂ presentó un apreciable aumento en la resistencia a la compresión. Como ocurrió con el peso, el efecto del SH₂ sobre la resistencia a la compresión del cemento se ve parcialmente compensado por la presencia simultánea del CO₂ (Tabla 4).

it was significant (~5%) for slurry specimens subjected to 6% SH₂ as the sole sour gas. There was also a slight drop in weight (~2%) in the specimen attacked simultaneously by both sour gases. The carbonation depth was greatest in specimens subjected to 20% carbonic anhydride (about 4% at 60 days). The compressive strength was determined in reference to the values of the specimen immersed in distilled water without SH₂ or CO₂, which was 45, 47, 48, and 49 MPa at 20, 40, 60, and 80 days, respectively. The results show that CO₂ produces a small decrease in compressive strength (Table 4), whereas SH₂ causes a considerable drop in compressive strength. As with the weight, the effect of the SH₂ on the compressive strength of the cement was partially compensated for by the coetaneous presence of CO₂ (Table 4).

Tabla 4 / Table 4

Valores de resistencia a la compresión (MPa) de las pastas inmersas en disoluciones de Na₂SO₄, MgCl₂, con o sin SH₂ y/o CO₂.
Compressive strength values (MPa) for cement pastes Na₂SO₄, MgCl₂ placed in solutions containing or not dissolved SH₂ and/or CO₂.

0% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	43	45	44	45
10% CO ₂	41	42	41	42
20% CO ₂	39	40	41	40
3% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	57	59	59	59
10% CO ₂	52	54	53	53
20% CO ₂	49	50	50	49
6% SH ₂	20 d.	40 d.	60 d.	80 d.
0% CO ₂	60	61	60	61
10% CO ₂	55	56	55	56
20% CO ₂	51	52	52	52

Asimismo, se observó la evolución mineralógica del cemento API clase H durante la hidratación del mismo a elevados valores de presión y temperatura (8,9 MPa y 82 °C), se analizaron por DRX una serie de pastas de cemento sumergidas en agua destilada o en disoluciones preparadas de MgCl₂, 3.000 ppm, y Na₂SO₄, 3.000 ppm. Se pudo apreciar la formación de determinadas fases estables (katoita y portlandita, entre otras) tanto a los 14 días (Figura 1a) como a los dos meses (Figura 1b) de hidratación. Los análisis DRX de las pastas de cemento en contacto con la disolución salina también indican la presencia de yeso y ettringita.

In addition, we observed the mineralogical evolution of the API class H cement during hydration at high pressure and temperature (8.9 MPa and 82 °C), and we analysed by XRD a series of cement specimens submerged in distilled water or in solutions of MgCl₂ (3000 ppm) and Na₂SO₄ (3000 ppm). Stable phases (katoite and portlandite, amongst others) formed both at 14 days (Figure 1a) and at two months (Figure 1b) of hydration. XRD analyses of cement specimens in contact with the saline solution also revealed the presence of gypsum and ettringite.

Por último, también se ha estudiado la mineralogía de varias pastas de cemento sometidas a atmósferas con gases agrios e inmersas en la referida disolución de

Finally, we also studied the mineralogy of various specimens subjected to sour gas atmospheres and immersed in the solution of MgCl₂ and Na₂SO₄ at the

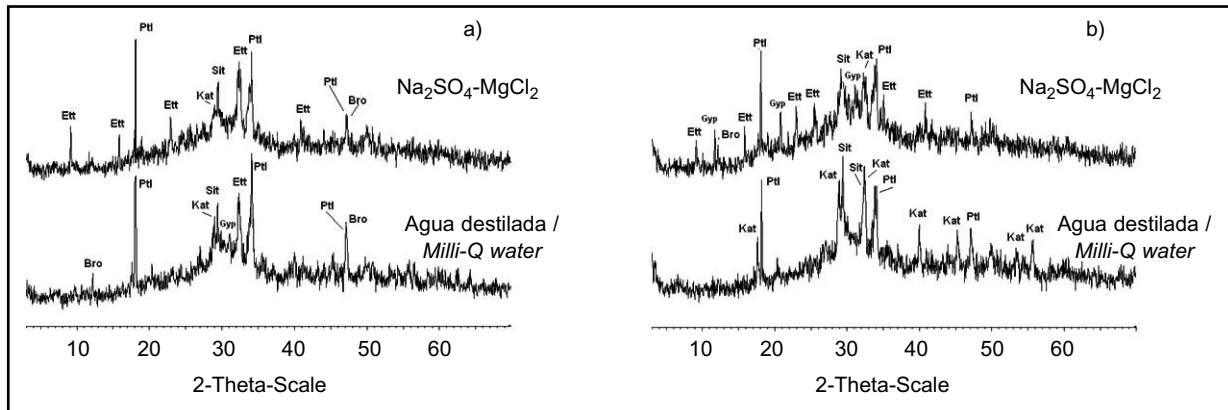


Figura 1. Mineralogía presente en el cemento API sumergido a 82 °C y 8,9 MPa en agua destilada y en una disolución con 3.000 ppm $MgCl_2$ y 3.000 ppm Na_2SO_4 : a) durante 14 días; b) durante 60 días. Nota: Kat-katoita; Ptl-portlandita; Gyp-yeso; Sit-Silicato tricálcico; Ett-ettringita; Bro-brownmillerita.

Figure 1. Mineralogy of API cement pastes placed at 82 °C and 8.9 MPa in MilliQ water and in a 3000 ppm $MgCl_2$, 3000 ppm Na_2SO_4 aqueous phase: a) during 14 days; b) during 60 days. Note: Ka-, katoite; Ptl-portlandite; Sit-Tricalcic silicate; Ett-ettringite; Bro-brownmillerite; Gyp-gypsum.

$MgCl_2$ y Na_2SO_4 , a las edades de 14 días (Figura 2a) y dos meses (Figura 2b). En todos los ensayos, los resultados muestran que la katoita es una de las fases que se desarrollan con el tiempo al producirse la hidratación de los silicatos cálcicos anhidros; también se puede apreciar a 14 días, pero no a 60 días, la presencia portlandita, pues su ritmo de formación era inicialmente mayor que el de su desaparición, aconteciendo posteriormente lo contrario. Para el caso concreto de las pastas de cemento en contacto con CO_2 como único gas agrio, se detectaron además dos variedades polimórficas del carbonato de calcio, calcita y/o aragonito.

ages of 14 days (Figure 2a) and two months (Figure 2b). In all the assays, the results show that katoite develops over time as the anhydrous calcium silicates are hydrated. Portlandite is also present at 14 days since its rate of formation is greater than its rate of destruction. However, it is lacking at 60 days since by then its rate of destruction is greater than its rate of formation. Where the cement specimens were only in contact with the sour gas CO_2 , we also detected two polymorphs of calcium carbonate-calcite and/or aragonite.

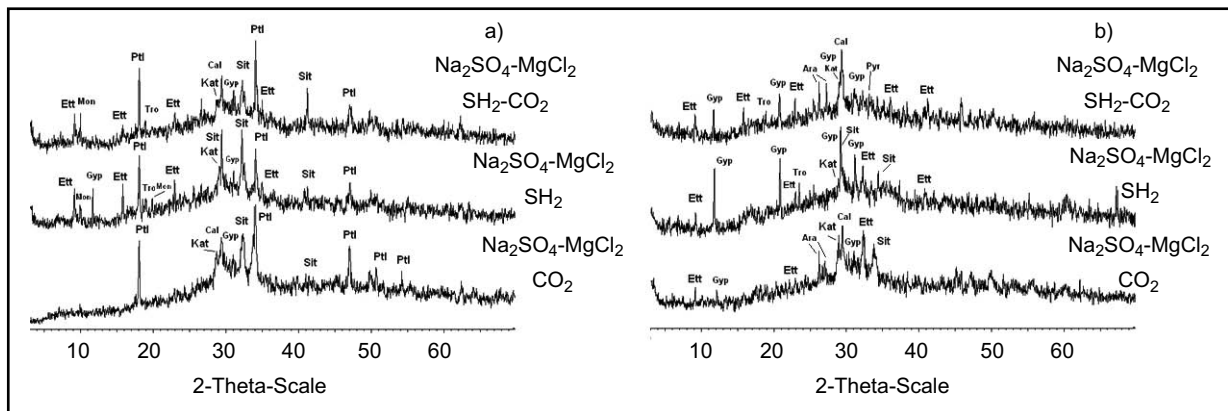


Figura 2. Mineralogía presente en el cemento API sumergido a 82 °C y 8,9 MPa en medios acuosos con 3.000 ppm $MgCl_2$ y 3.000 ppm Na_2SO_4 , así como en contacto con SH_2 y/o CO_2 : a) durante 14 días; b) durante 60 días. Nota: Cal-calcita; Ara-aragonito; Tro-troilita; Pyr-pirita; Mon-monosulfoaluminato cálcico.

Figure 2. Mineralogy of API cement pastes placed at 82 °C and 8.9 MPa in 3000 ppm $MgCl_2$, 3000 ppm Na_2SO_4 solutions containing dissolved SH_2 and/or CO_2 : a) during 14 days; b) during 60 days. Note: Cal-calcite; Ara-aragonite; Tro-troilite; Pyr-pyrite; Mon-calcium monosulphoaluminato.

Los difractogramas obtenidos cuando el cemento sufre el ataque combinado de los iones sulfato, cloruro, magnesio y aquellos derivados del ácido sulfhídrico, durante

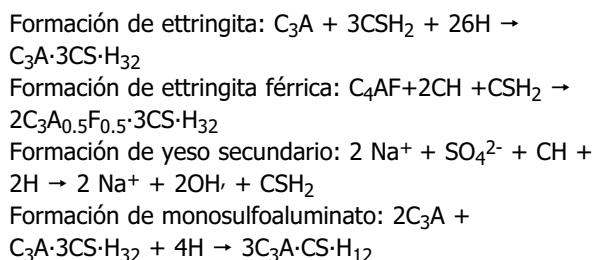
The diffractograms from the combined attack of sulfate, chloride, and magnesium ions and those from hydrogen sulfide for 14 days and two months (Figures 2a and 2b)

14 días y dos meses (Figuras 2a y 2b), indican la presencia de ettringita, que predomina completamente sobre la sal de Friedel en las condiciones impuestas, y yeso, además de monosulfoaluminato cálcico y trazas de troilita (FeS), la cual se corresponde con el ennegrecimiento de las correspondientes pastas. Por último, las pastas de cemento sometidas 14 días y dos meses a atmósferas de CO₂ y SH₂ muestran la presencia de todas las fases citadas anteriormente (troilita, ettringita, yeso, calcita y/o aragonito) y, tentativamente, pirita (FeS₂).

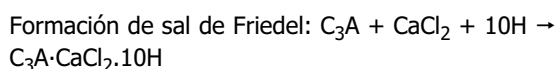
4. DISCUSIÓN

El calcio y el incremento de pH observados en los distintos medios acuosos en contacto con las pastas de cemento se relacionarían con la portlandita (CH), producida por la hidratación de los silicatos bicálcico y tricálcico del clínker. Así como del óxido de calcio libre, lo que concuerda con lo señalado en la bibliografía (18).

En concreto, considerando el efecto sobre el cemento de los iones sulfato, las principales reacciones son: la formación de ettringita y ettringita férrica (fases tipo AFt) con el C₃A y el C₄AF respectivamente (19), cuya cristalización supone un proceso expansivo que produce fisuración en el cemento (20), la formación de yeso secundario insoluble con la portlandita, y finalmente, el monosulfoaluminato cálcico hidratado (fase tipo AFm) mediante la reacción de la ettringita con el aluminato tricálcico. A continuación se exponen las reacciones descritas:



En cuanto a la presencia de iones cloruro en el sistema, este ión atenúa la acción del sulfato, ya que aquél reacciona químicamente con los aluminatos cálcicos del cemento para dar lugar a una serie de fases sólidas, entre otras, hidratos tipo AFm y sal de Friedel (21), especie menos expansiva que la ettringita (22). Asimismo, dependiendo de las concentraciones de iones sulfato y cloruro en la disolución, puede observarse la coexistencia de ettringita y sal de Friedel, aunque también puede convertirse totalmente una en otra (23), como en este caso.

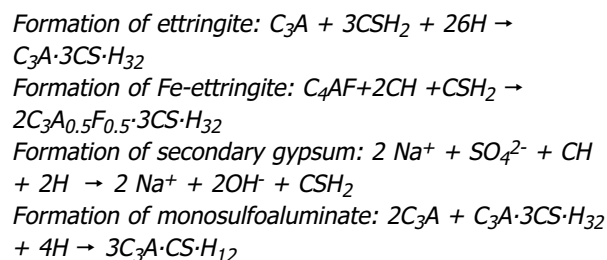


indicate the presence of ettringite (completely dominating over Friedel's salt in these conditions) and gypsum, as well as calcium monosulfoaluminato and traces of troilite (FeS), which is responsible for the blackening of the specimens. Finally, the specimens subjected to atmospheres of CO₂ and SH₂ for 14 days and two months also present all the aforementioned phases (troilite, ettringite, gypsum, calcite and/or aragonite) and, tentatively, pyrite (FeS₂).

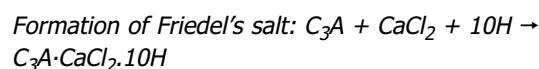
4. DISCUSSION

The calcium and the increased pH observed in the various aqueous media in contact with the cement specimens are traceable to the development of portlandite (CH), which is produced by hydration of the clinker's tri- and dicalcium silicates, as well as by oxidation of the free calcium, which is in agreement with the literature on the subject (18).

Specifically, the main reactions of sulfate ions on the cement are: the formation of ettringite and Fe-ettringite (AFt phases) with C₃A and C₄AF, respectively (19). The crystallization of these minerals produces expansion leading to fissuring of the cement (20), the formation of secondary gypsum insoluble with portlandite and, finally, the hydrated calcium monosulfoaluminato (AFm phase) due to the reaction of the ettringite with the tricalcium aluminato. These reactions are presented below:



When chloride ions are present in the system, they buffer the sulfate action since the chloride reacts with the calcium aluminates in the cement to produce a series of solid phases that include AFm hydrates and Friedel's salt (21), and these species are less expansive than ettringite (22). Depending on the concentrations of sulfate and chloride ions in the solution, ettringite and Friedel's salt may even co-exist, although one may also completely transform into the other (23), as in this case.



Adicionalmente, al tratar el efecto combinado existente en uno de los ensayos entre los iones cloruro, magnesio y sulfato, y en ausencia de gases agrios, la presencia del ión magnesio provoca en este caso (medio acuoso muy alcalino) una mayor acción de los iones sulfato y cloruro sobre el cemento (24). La interacción del ión magnesio con los componentes de la pasta de cemento implica una serie de procesos que suponen fundamentalmente la precipitación de brucita (MH) sobre la pasta (25), causando a valores de pH elevados una mayor disolución de CH y, como consecuencia, que se produzca más cantidad de sal de Friedel y/o ettringita.

Formación de brucita: $CH + MgCl_2 \rightarrow MH\downarrow + CaCl_2$

En aquellos ensayos con presencia de CO_2 como único gas agrio, los valores de pH y concentración de calcio indican que el ataque de los iones carbonato y bicarbonato se produce preferentemente sobre la portlandita, observándose por DRX la generación de calcita y/o aragonito, hecho reportado anteriormente en escasos trabajos (26). Asimismo, una vez agotado el hidróxido de calcio, los referidos iones podrían competir con los silicatos de calcio del gel hidratado del cemento (27), siendo la estructura del cemento alterada, tal y como se ha establecido por otros autores (28).

Por otra parte, al discutir la acción del ácido sulfhídrico sobre el cemento API clase H, se observa por DRX que los iones bisulfuro y sulfuro provocarían la precipitación de sulfuro de hierro (troilita), compuesto responsable del ennegrecimiento de las pastas en disolución sometidas al SH_2 (29). Asimismo, y en función de los difractogramas obtenidos, podría afirmarse que la alta cantidad de ión sulfato presente, en parte originado por oxidación de SH_2 , y su acción sobre la portlandita permite la formación de yeso secundario que produce alteraciones en la estructura del cemento (30). Los resultados obtenidos por DRX también muestran que el yeso, originado en parte por la reacción de la portlandita en presencia de sulfatos (31), y la ettringita, ven aumentados sus contenidos con el tiempo de exposición del cemento al medio acuoso, lo que se corresponde con un incremento de la intensidad de sus reflexiones (24).

La significativa disminución de peso en las pastas sometidas al ataque de SH_2 al 6% como único gas agrio corrobora la acción lixiviadora de dicho ácido sulfhídrico sobre aquella (32); mientras el apreciable aumento de la resistencia a la compresión medido en aquellas pastas de cemento API clase H expuestas a un ambiente conteniendo SH_2 , con o sin gas carbónico, podría ser explicado por el entrecruzamiento de cadenas de silicatos a consecuencia de la formación, por ejemplo, de enlaces de polisulfuros de calcio (33).

In the absence of sour gases, there is a combined effect of the chloride, magnesium, and sulfate ions in which the magnesium ions (in this very alkaline aqueous medium) trigger greater activity of the sulfate and chloride ions on the hardened slurry (24). The interaction of the magnesium ion on the components of the hardened slurry components implies a series of processes that fundamentally involve the precipitation of brucite (MH) on the specimen (25); at higher pH there is more dissolution of the portlandite, thereby producing more Friedel's salt and/or ettringite.

Formation of brucite: $CH + MgCl_2 \rightarrow MH\downarrow + CaCl_2$

In assays with CO_2 as the only sour gas, the pH and the calcium concentration indicate that the carbonate and bicarbonate ions preferentially attack the portlandite, generating calcite and/or aragonite (visible by XRD), as reported in a few papers (26). Moreover, once the calcium hydroxide is depleted, these ions can compete with the hydrated calcium silicates (tobermorites) (27), thereby altering the structure of the slurry, as established by other authors (28).

When examining the activity of the hydrogen sulfide on the API class H cement, it can be seen by XRD that the disulfur and sulfur ions cause the precipitation of iron sulfide (troilite), which compound is responsible for the blackening of the specimens immersed in SH_2 solutions (29). The diffractograms indicate that the high amounts of sulfate ions, in part caused by SH_2 oxidation, and their activity on the portlandite, give rise to the formation of secondary gypsum, which in turn causes alterations in the slurry structure (30). The XRD results also show that the gypsum, partly deriving from the portlandite reaction in the presence of sulfates (31), and the ettringite both increase in quantity with exposure time of the hardened slurry to the aqueous medium, visible as an increase in reflection spikes (24).

The significant decrease in weight of the specimens subjected to a 6% SH_2 attack as the only sour gas confirms the leaching action of the hydrogen sulfide on the slurry (32). In contrast, the notable increase in compressive strength for the API class H cement specimens exposed to SH_2 , with or without carbon dioxide, could be accounted for by the combination of silicate chains due to the formation, for instance, of calcium polysulfide bonds (33).

Para finalizar, considerando la muy poco estudiada interacción de ambos gases agrios con el cemento en pozos de petróleo y gas, máxime en combinación con los denominados iones fundamentales (sulfato, cloruro o magnesio), los resultados obtenidos por DRX indican una acción combinada del CO_2 y SH_2 que favorece el deterioro del cemento (34).

La piritita se origina por la acción combinada de los productos de hidrólisis de ambos gases agrios sobre la fase C_4AF , así los de la hidrólisis del CO_2 en agua (H_2CO_3 , HCO_3^- , y/o CO_3^{2-}) reaccionarían dando lugar a carbonato cálcico y dejando hierro elemental libre, que podría transformarse en FeS_2 por la posterior reacción con SH_2 (35). Por otro lado, la pequeña disminución de peso derivada del ataque combinado al cemento de los dos gases agrios utilizados podría ser debida, asimismo, a un efecto promedio de los observados para cada gas por separado.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan del presente trabajo son las siguientes:

- El principal efecto del anhídrido carbónico sobre el cemento utilizado, bajo las condiciones impuestas, es la generación de carbonato de calcio. Se produce, además, un ligero incremento del peso de las probetas de pasta de cemento.
- El ácido sulfhídrico se relaciona con unas más elevadas resistencias a la compresión del cemento petrolero considerado.
- La presencia de anhídrido carbónico y/o ácido sulfhídrico en disoluciones de los iones cloruro, magnesio y sulfato, en contacto con el cemento API clase H, aumentan la solubilización del calcio presente en dicho material, desapareciendo la fase portlandita entre los 14 y 60 días de ataque. La descalcificación aumenta con el tiempo y con la relación SH_2/CO_2 .
- Asimismo, ambos gases agrios atenúan la formación de silicatos como las tobermoritas porque los mismos compiten por el calcio de los silicatos presentes en el material cementante. También se concluye un efecto compensatorio de ambos gases respecto a las propiedades físicas del cemento fraguado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen su colaboración a la compañía Cementos Cosmos, S.A. (Grupo CIMPOR) y a la Dra. M. E. Hernández (Universidad Central de Venezuela).

Finally, the results obtained by XRD indicate it is combined activity of the CO_2 and SH_2 that favours the deterioration of the cement (34).

The pyrite arises from the combined activity of the hydrolysis products of the two sour gases on the C_4AF phase, whereby the products of the hydrolysis of the CO_2 in water (H_2CO_3 , HCO_3^- and/or CO_3^{2-}) would react to produce calcium carbonate and leaving free elemental iron, which could transform into FeS_2 by a subsequent reaction with SH_2 (35). On the other hand, the slight decrease in weight from the combined attack of the two sour gases on the cement could also be due to a combined effect of those observed for each gas on its own.

5. CONCLUSIONS

The main conclusions of this work are:

- *The main effect of the carbonic anhydride on the slurry used under the conditions given is the generation of calcium carbonate. There is also a slight increase in weight of the hardened slurry specimens.*
- *The hydrogen sulfide is associated with greater compressive strength in the cement.*
- *The presence of carbonic anhydride and/or hydrogen sulfide in solutions of chloride, magnesium, and sulfate ions in contact with API class H cement increase the solubility of the calcium in the hardened slurry, leading to the disappearance of the portlandite phase from 14 to 60 days from onset of the attack. This decalcification increases over time and with the SH_2/CO_2 ratio.*
- *Moreover, both sour gases buffer silicate formation such as tobermorites because they themselves compete for the calcium of the silicates in the cement. There is also a compensating effect of both gases as concerns the physical properties of the hardened slurry.*

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their appreciation to the firm of Cementos Cosmos, S.A. (Grupo CIMPOR) and to Dr. M. E. Hernández (Universidad Central de Venezuela).

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Kuijvenhoven, C.; Bostock, A.; Chappell, D.; Noirot, J.; Khan, A.: "Use of Nitrate to Mitigate Reservoir Souring in Bonga Deepwater Development Offshore Nigeria". SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, (2005). doi:10.2118/92795, MS doi:10.2118/92795-MS
- (2) Krilov, Z.; Loncaric, B.; Miksa, Z.: "Investigation of a Long, Term Cement Deterioration Under a High, Temperature, Sour Gas Downhole Environme", p. 9, SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana (2000). doi: 10.2118/58771, MS doi:10.2118/58771-MS
- (3) Drever, J. I.: "The geochemistry of natural waters, surface and groundwater environments", pp. 4 y 9, Prentice Hall. Englewood Cliffs. New York (1997).
- (4) Hunt, J.: "Petroleum Geochemistry and Geology", second edition, p. 743, W. H. Freeman and Company. New York (1996).
- (5) Taylor, H. F.: "Cement Chemistry", pp 357 y 359, Academic Press, Second edition. London (1998).
- (6) Nelson, B. E.; Guillot, D.: "Well cementing", 2nd edition. Schlumberger Ed. Houston (2006).
- (7) Van Gerven, T.; Van Baelen, D.; Dutré, V.; Vandecasteele, C.: "Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars", *Cem. Concr. Res.*, vol. 34 (2004), pp. 149 y 156. doi:10.1016/S0008,8846(03)00255,2
- (8) Noik, C.; Rivereau, A.: "Oilwell Cement Durability", p. 6, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, Texas (1999). doi:10.2118/56538, MS
- 9) Jacquemet, N.; Pironon, J.; Caroli, E.: "A new experimental procedure for simulation of SH₂+CO₂ geological storage", *Oil and Gas Sci. Technology Rev.*; vol. 60 (2005), pp. 193 y 203. doi: 10.2516/ogst:2005012
- (10) Ehtesham, S.; Rasheeduzzafar, H.; Al Gahtani, A. S.: "Influence of sulphates on chloride binding in cements", *Cem. Concr. Res.*, vol. 24 (1994), pp. 8 y 24. doi: 10.1016/S0008,8846(97)00196,8
- (11) Björn, J.; Utgennant, P.: "Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar", *Cem. Concr. Res.*, vol. 31 (2001), pp. 925 y 931. doi: 10.1016/S0008,8846(01)00498,7
- (12) Hewlett, P. C.: "Lea's chemistry of cement and concrete", fourth edition, p. 802, Arnold Ed. London (1998).
- (13) "API Specification 10A, Specification for cements and materials for well cementing", American Petroleum Institute Publishing Services. Washington D.C. (2002).
- (14) "API Recommended Practice 10B, Recommended practice for testing well cements", American Petroleum Institute Publishing Services. Washington D.C. (2005).
- (15) Barrios, J.: "Preparación y estudio de un cemento PAS a partir de albero de Alcalá de Guadaira (Sevilla)", pp. 97,98, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. Sevilla (1975).
- (16) Rodier, J.: "Análisis de aguas: aguas naturales, residuales, marinas; química, fisicoquímica, bacteriología y biología", p. 23, Editorial Omega. Madrid (1998).
- (17) Rosenbauer, R.; Koksalan, T.: "Experimental determination of the solubility of CO₂ in electrolytes: application to CO₂ sequestration in deep, saline aquifers", The Geological Society of America. Denver Annual Meeting (2002).
- (18) Marchand, J.; Samson, E.; Maltais, Y.: "Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete", *Cement and Concrete Comp.*; vol. 24 (2002), pp. 317 y 329. doi:10.1016/S0958,9465(01)00083,X
- (19) Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek, J.: "Mechanism of sulfate attack, a fresh look", *Cem. Concr. Res.*, vol. 32 (2002), pp. 915 y 921. doi:10.1016/S0008,8846(02)00958,4
- (20) Skalny, J.; Marchand, J.: "Sulphate attack on concrete revisited. Proceedings of Kurdowski", pp. 171 y 188, Symposium on Science of Cement and Concrete. Krakow (2001).
- (21) Birnin Yauri, U. A.; Glasser, F. P.: "Friedel's salt, its solutions and their role in chloride binding", *Cem. Concr. Res.*, vol. 28 (1998), pp. 1713 y 1723. doi:10.1016/S0008,8846(98)00162,8
- (22) Feldman, R. F.; Cheng, Yi, H.: "Resistance of mortars containing silica fume to attack by a solution containing chlorides", *Cem. Concr. Res.*, vol. 15 (1985), pp. 943 y 952. doi:10.1016/0008,8846(85)90114,0
- (23) Zhang, F.; Zhou, Z.; Lou Z.: "Solubility product and stability of ettringite", pp. 88 y 93, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement. Paris (1980).
- (24) Martín del Río, J. J.; Márquez, G.; Alejandro, F. J.; Hernández, M. E.: "Durability of API class B cement pastes exposed to aqueous solutions containing chloride, sulphate and magnesium ions", *Mater Construcc.*, vol. 58 (2008), pp. 15 y 26. doi:10.3989/mc.2008.37506
- (25) Rechendeg, W.: "The effect of magnesium on concrete", *ZKG International*, vol. 49 (1996), pp. 44 y 56.
- (26) Shen, J. C.; Pye, D. S.: "Effects of CO₂ attack on cement in high, temperature applications", p. 8, SPE/IADC Drilling Conference. New Orleans, Louisiana (1989). doi:10.2118/18618, MS
- (27) Skalny, J.; Marchand, J.; Odler, I.: "Sulphate attack on concrete, chemistry and physics of cement paste", pp. 22 y 174, Modern Concrete Technology. New York (2001).
- (28) Anstice, D.; Page, C.; Page, M.: "The pore solution phase of carbonated cement pastes", *Cem. Concr. Res.*, vol. 35 (2005), pp. 377 y 383. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.041
- (29) Welcher, F. J.; Hahn, R.: "Semimicro qualitative analysis", pp. 225 y 228, Van Nostrand Reinhold Book. New York (1965).

- (30) Ayora, C.; Chichón, S.; Aguado, A.; Guirado, F.: "Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain", *Cem. Concr. Res.*, vol. 28 (1998), pp. 1223 y 1235. doi:10.1016/S0008,8846(98)00137,9
- (31) Rezola, J.: "Características y correcta aplicación de los diversos tipos de cemento", p. 56, Editores Técnicos Asociados, S.A. Barcelona (1976).
- (32) Chen, J.; Thomas, J.; Jennings, H.: "Decalcification shrinkage of cement paste", *Cem. Concr. Res.*, vol. 36 (2006), pp. 801 y 809. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.003
- (33) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: "Chemistry of the elements", second edition, pp. 652 y 683, Elsevier Science. Oxford (2003).
- (34) Ming Te, L.; Shieng Min, L.: "Modeling the transport of multiple corrosive chemicals in concrete structures: Synergetic effect study", *Cem. Concr. Res.*, vol. 33 (2003), pp. 1917 y 1924. doi:10.1016/S0008,8846(03)00081,4
- (35) El Nasr Din, H.; Humaidan Al, A.; Fadhel, B.; Frenier, W.; Hill, D.: "Investigation of Sulfide Scavengers in Well, Acidizing Fluid", pp. 229 y 235, SPE International Symposium on Formation Damage Control. Lafayette, Louisiana (2000). doi: 10.2118/58712,MS

* * *