



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0708570-2 A2



(22) Data de Depósito: 05/03/2007  
(43) Data da Publicação: 31/05/2011  
(RPI 2108)

(51) Int.CI.:  
E21B 47/10 2006.01  
E21B 43/117 2006.01

(54) Título: MÉTODO E APARELHO TRAÇADOR

(30) Prioridade Unionista: 06/03/2006 GB 0604451.5

(73) Titular(es): Johnson Matthey Public Limited Company

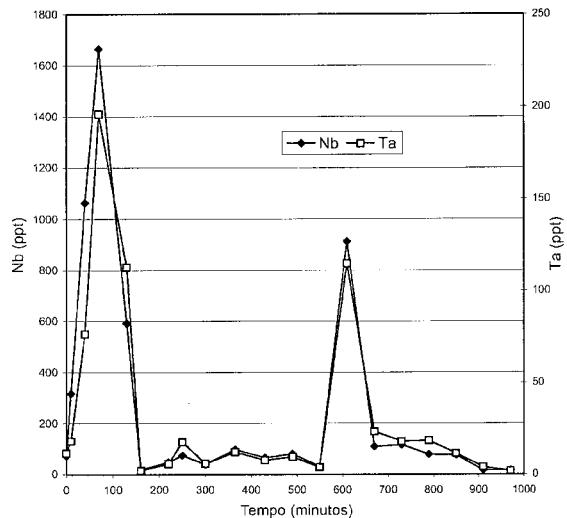
(72) Inventor(es): Darrel Green, David Stubbs

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT GB2007050099 de 05/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/102023 de 13/09/2007

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO TRAÇADOR A invenção descreve um método para monitorar o fluxo de fluido no interior ou a partir de um reservatório de petróleo ou gás no qual um traçador sólido é introduzido no reservatório de acordo com métodos conhecidos, o traçador compreendendo pelo menos um metal selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, lantânia, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, hafnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica ou um sal destes. Uma amostra de fluido no interior ou fluindo do reservatório é coletada e analisada para determinar a quantidade do referido traçador contida na amostra. Uma ferramenta de perfuração para introdução do traçador na formação é também descrita.





PI0708570-2

## MÉTODO E APARELHO TRAÇADOR

A presente invenção está relacionada a um método para traçar fluidos, particularmente fluidos que fluem em um poço como de um reservatório de petróleo ou gás, e a uma 5 ferramenta de perfuração adequada para introduzir um traçador em tal reservatório.

É comum na indústria de exploração e recuperação de petróleo colocar traçadores em um poço a fim de determinar o fluxo de fluido do poço ou de uma seção particular do 10 mesmo. Quanto o traçador está incorporado ao fluido que flui do poço, ele pode ser detectado no fluido por análise do fluido que chega no cabeçote do poço. Por exemplo, a Patente U. S. de número 3.623.842 descreve um método para determinar as saturações de fluido em reservatórios 15 injetando-se pelo menos dois traçadores possuindo diferentes coeficientes de partição entre fases de fluido (por exemplo, petróleo e água) na formação e monitoramento do aparecimento dos dois traçadores nos fluidos produzidos. Este exemplo utiliza acetato de etila como um produto 20 químico traçador. Traçadores radioativos têm sido amplamente utilizados por muitos anos em aplicações de monitoramento de poço. Como um exemplo, ver a Patente U. S. de número 5.077.471, na qual traçadores radioativos são injetados em um poço perfurado, selado e monitorado quanto 25 à redução para indicar o fluxo de fluido a partir da formação.

Um problema encontrado com a utilização de traçadores radioativos é que seu transporte e utilização são altamente regulados, levando a mais despesas e dificuldades em sua 30 utilização. Adicionalmente, tornou-se bastante comum a

utilização de traçadores associados a uma ferramenta de perfuração, na qual o traçador é disparado por dispositivos explosivos localizados ao redor da ferramenta na formação para perfurar a formação e assim embutir o traçador na 5 formação. Uma vez que dispositivos explosivos são altamente controlados, tornou-se muito difícil providenciar o transporte de dispositivos incorporando tanto fontes radioativas quanto explosivos. Embora traçadores não radioativos, isto é, traçadores químicos, possam ser 10 utilizados, estes exigem seleção cuidadosa para assegurar que os mesmos serão suficientemente solúveis na fase para serem monitorados e que serão prontamente detectáveis a baixas concentrações. O limite superior de detecção de muitos produtos químicos os torna inadequados para 15 utilização como traçadores. A Patente U. S. de número 4.755.469 descreve a utilização de traçadores de metais raros para traçar petróleo e fluidos de reservatórios associados pela misturação de um sal de metal raro dispersável em petróleo ou uma composição similar a 20 petróleo, injetando-se a composição de traçador dissolvida em um reservatório subterrâneo e analisando-se os fluidos de petróleo produzidos a partir de uma parte diferente do reservatório quanto à presença do metal raro para determinar se o petróleo misturado com o traçador foi 25 produzido a partir do reservatório.

É um objeto da presente invenção fornecer um traçador e um método de monitoramento de fluidos fluindo de um reservatório utilizando-se o traçador que supere alguns dos problemas com os traçadores e métodos existentes.

30 De acordo com a invenção, é fornecido um método para

monitorar o fluxo de fluido em ou a partir de um reservatório compreendendo as etapas de introduzir no referido reservatório um traçador não radioativo sólido compreendendo pelo menos um metal selecionado a partir de 5 césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, lantânio, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, háfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, ou um sal destes, posteriormente coletando uma amostra do fluido no interior ou fluido a 10 partir do reservatório e analisando a referida amostra para determinar a quantidade do referido traçador contido na amostra. A partir da presença ou ausência do traçador na amostra, sua quantidade e outros parâmetros como tamanho da amostra, ritmo da coleta de amostra, etc., pode-se reunir 15 informações quanto ao fluxo de fluido no reservatório. O reservatório é normalmente um reservatório subterrâneo de petróleo e/ou gás natural. O fluido que flui no reservatório normalmente contém petróleo, gás natural, água e sólidos como areia ou outras partículas.

20 De acordo com um segundo aspecto da invenção, é fornecida uma ferramenta de perfuração compreendendo um corpo alongado possuindo um eixo longitudinal central, um meio de controle, meio de posicionamento e pelo menos uma carga explosiva montada sobre ou no interior do referido 25 corpo e associada a um meio de detonação, a referida carga estando disposta para direcionar energia de forma explosiva, para fora e, preferencialmente, transversalmente ao longo de um caminho em relação ao corpo alongado quando da detonação, e pelo menos um material traçador montado 30 sobre ou no interior do referido corpo no caminho da

referida energia explosiva, caracterizado pelo fato de que o material traçador compreende pelo menos um metal não radioativo selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, lantânio, ouro, irídio, ósmio, prata, 5 platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, hâfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, ou um sal destes.

O traçador compreende pelo menos um metal radioativo selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio, 10 térbio, lantânio, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, hâfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, ou um sal destes. Os metais da série dos Lantanídeos compreendem os elementos de números atômicos de 57 a 71. Metais preferidos 15 incluem nióbio, tântalo, telúrio, térbio, európio, platina e ródio, e especialmente preferidos não nióbio, tântalo, telúrio, térbio e európio. Estes metais não são naturalmente abundantes e possuem um limite baixo de detecção utilizando-se métodos de análise elementar padrão 20 como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Muitos dos metais contêm naturalmente mais de um isótopo. Por não radioativo, quer-se dizer que os metais utilizados no traçador não contêm uma proporção de isótopos 25 radioativos maior que aquela encontrada no metal que ocorre naturalmente, isto é, os mesmos não foram enriquecidos com isótopos radioativos. Alguns dos metais podem conter isótopos radioativos instáveis em seu estado natural, mas a emissão de radioatividade é muito baixa e são inadequados 30 para utilização como traçadores radioativos nas diluições

tipicamente utilizadas sem enriquecimento com um ou mais isótopos radioativos. Normalmente, para utilização como um traçador radioativo, um metal é tratado, por exemplo, por bombardeamento com nêutrons em um reator nuclear, para 5 enriquecer a composição de isótopos com isótopos radioativos instáveis que podem emitir radiação detectável. Os metais utilizados nos traçadores do presente método da invenção podem possuir uma composição de isótopos que não ocorre naturalmente, enriquecendo-os com um ou mais 10 isótopos não radioativos estáveis para auxiliar na identificação do metal, particularmente por espectrometria de massa.

Em uma modalidade preferida, o traçador ou traçadores podem ser formados dos metais selecionados ou metais em 15 forma elementar. Alternativamente, o traçador pode ser fornecido como sais metálicos. Quando utilizados como sais, ânions inorgânicos são preferidos, particularmente, um ânion de massa reduzida como nitreto ou carbeto a fim de aumentar a quantidade de metal traçador em uma dada massa 20 de composição de traçador.

Um traçador em forma elementar pode ser convenientemente fornecido como uma unidade de traçador contínua como um disco, fio ou bastão ou como um revestimento para colocação em ou fixação a uma pistola de 25 perfuração de reservatório (ferramenta de perfuração). Alternativamente, o metal traçador pode ser moldado para se encaixar ao redor da carga explosiva. Os sais podem ser fornecidos como discos prensados ou em outro formato. Mais de um metal pode ser utilizado em um traçador. Quando mais 30 de um metal é utilizado como um traçador, eles podem ser

simplesmente misturados ou ligados. Alternativamente, mais de uma unidade de traçador distinta, por exemplo, um disco metálico, pode ser utilizada no mesmo local ou diferentes traçadores podem ser colocados em diferentes locais.

5 O traçador pode assumir a forma física de uma forma de metal moldada como um disco, fio ou bastão ou pode compreender partículas metálicas finamente divididas ou como um sal do metal. As partículas podem ser formadas em um formato, como um tablete ou disco, por exemplo, por 10 prensagem, extrusão, granulação ou outro método, opcionalmente utilizando um ligante. O tablete pode ainda compreender outros materiais como um diluente (isto é, um material não traçável) para adicionar massa, e/ou um dispersante para auxiliar na dispersão e/ou dissolução das 15 partículas no fluido a ser traçado. O tablete ou outra forma pode ser envolvida em um revestimento protetor, preferivelmente um material solúvel ou permeável.

Para inserção de um traçador por meio de uma pistola perfuradora, é preferido formar o metal traçador em um 20 disco para colocação em um dispositivo de pistola de perfuração, seja em uma ruga externa ou próxima à carga explosiva. Tipicamente um disco contém de cerca de 0,1 g a 20 g, especialmente de 5 g a 20 g de metal, preferivelmente de cerca de 8 g a 12 g. O traçador pode estar associado a 25 cada carga explosiva ou a apenas uma delas. Preferivelmente, a quantidade de traçador utilizada em um seção de poço fornece de cerca de 20 g a cerca de 500 g (mais preferivelmente entre cerca de 50 g e 200 g) de metal traçador.

30 A amostra de fluido pode ser retirada do topo do poço

ou pode ser retirada de dentro do poço utilizando-se uma ferramenta de poço adequada. A amostra pode ser analisada por qualquer meio adequado para determinar a quantidade de traçador presente. Existem muitos métodos adequados para a 5 detecção e medição de metais em uma amostra por análise elementar. Um método adequado é a espectrografia de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) calibrada para o metal utilizado no traçador. A amostra de fluido coletado pode ser aspirada no plasma, opcionalmente após um 10 tratamento para separar as fases ou para concentrar a amostra. Alternativamente, quando a amostra é um hidrocarboneto como petróleo cru, a amostra pode ser calcinada e então extraída em ácido que pode ser então introduzido no plasma. Espectrografia de emissão atômica de 15 plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) é também um método de análise elementar adequada para determinar o conteúdo de metal traçador da amostra. Descobriu-se ser benéfico diluir a amostra em um solvente adequado, preferivelmente com a adição de um agente de formação de complexo. O agente de 20 formação de complexo mantém o metal traçados na solução e evita a perda de traçador em superfícies no dispositivo analítico. Quando traçadores metálicos aderem às superfícies no interior do dispositivo, eles podem ser lixiviados em amostras sucessivas passando através do 25 dispositivo e levar a estimativas imprecisas de traçador na amostra. Qualquer agente de formação de complexo adequado pode ser utilizado, desde que não interfira na análise dos traçadores e formem um complexo estável com o metal no solvente selecionado. Agentes de formação de complexo 30 adequados incluem compostos de amônia quaternária. Para a

análise de traçadores em solução orgânica descobriu-se que compostos de amônia quaternária possuindo cadeia longa ou grupos alquil volumosos são muito adequados, por exemplo, cloreto de metiltrioctilamônio, disponibilizado 5 comercialmente como ALIQUAT™ 336.

Em um método preferido para analisar uma amostra de petróleo para um traçador, um padrão interno é adicionado à amostra que, acredita-se, contém o traçador e é diluída com um solvente contendo um agente de formação de complexo. A 10 solução resultante é então analisada por ICP-MS configurado para operação com orgânicos.

Alternativamente, espectroscopia fluorescente de raios -X pode ser utilizada para determinar a quantidade de fluorescência emitida pela amostra em uma ou mais 15 freqüências características quando irradiadas por raios-X. Todos estes métodos são amplamente utilizados em análise e podem ser operador por aquele habilitado de uma maneira adequada. Métodos alternativos para análise elementar podem também ser utilizados, conforme conhecidos pelo analista 20 habilitado. Tais métodos podem incluir análise química, espectroscopia de absorção atômica, a utilização de eletrodos sensíveis a metal, voltametria, etc., mas estes métodos são provavelmente menos sensíveis que os métodos de análise instrumental preferidos descritos acima e, assim, 25 são menos preferidos.

É preferível analisar uma amostra em branco do poço (isto é, uma amostra retirada antes do traçador ter sido introduzido no reservatório) a fim de determinar a quantidade do metal traçador selecionado que ocorre 30 naturalmente no fluido. Quando o traçador deve ser

detectado em um fluido a base de água, como água produzida, por exemplo, então a preparação da amostra pode diferir daquela utilizada para uma amostra orgânica; por exemplo, evaporando-se a amostra ao invés da calcinação.

5 Os métodos acima descritos são geralmente capazes de determinar de forma quantitativa a quantidade de metal encontrada em uma amostra, com calibração adequada. Entretanto, deve ser reconhecido que a técnica de traçador em si pode não ser quantitativa porque, especialmente 10 quando o traçador é forçado na formação de reservatório por uma pistola perfuradora, pelo menos um pouco do metal pode aderir à formação de maneira imprevisível. Desta forma o método pode ser mais útil para determinar a presença ou ausência de fluxo a partir de uma região particular do 15 reservatório.

O método de traçador da invenção pode variar de acordo com as metodologias convencionais utilizadas na indústria. Assim, dois ou mais traçadores podem ser combinados em uma proporção pré-determinada a fim de produzir uma composição 20 de traçador única para marcar um poço ou seção em particular. Pode ser desejado determinar o fluxo de traçador a partir de uma porção particular de um poço ou reservatório. Neste caso um único reservatório pode ser marcado introduzindo-se diferentes traçadores ou 25 combinações de traçadores em diferentes lugares a sim de determinar a parte do reservatório da qual uma amostra particular se originou ou através da qual fluiu.

O traçador pode ser introduzido no reservatório por um ou mais métodos diferentes. Um método preferido compreende 30 associar o traçador a uma parte de uma ferramenta de

perfuração ou pistola perfuradora. A colocação dos traçadores na formação utilizando uma ferramenta de perfuração (também conhecida como pistola perfuradora) já é conhecida. Uma ferramenta de perfuração é utilizada na 5 indústria de perfuração, exploração e recuperação de petróleo e gás para perfurar um poço, isto é, para formar canais ou perfurações que se estendem a partir de uma perfuração de poço para a formação de reservatório. Cada canal ou perfuração é formado detonando-se uma carga 10 explosiva carregada em uma ferramenta localizada no poço. A energia explosiva é direcionada para dentro do tubo de revestimento do poço (se o poço foi bem revestido) ou para o lado do poço para penetrar na formação de forma que o tubo de revestimento do poço ou perfuração do poço seja 15 perfurado permitindo comunicação com a formação na região da ferramenta. As perfurações formam canais através dos quais os fluidos do reservatório podem fluir da formação e para dentro da perfuração do poço, consequentemente fluindo para a superfície do poço para recuperação. As ferramentas 20 de perfuração variam em tamanho e projeto de acordo com o resultado que pretendem atingir e qualquer descrição de ferramentas de perfuração aqui é dada como fundamente geral e não pretende limitar a invenção. As ferramentas de perfuração são equipamentos já conhecidos e utilizados na 25 indústria de exploração de petróleo e assim um projetista habilitado de tais ferramentas é capaz de construir uma ferramenta adequada para uso na presente invenção. A ferramenta é, tipicamente, de forma geralmente cilíndrica e possui um comprimento tipicamente entre cerca de 0,5 e 30 cerca de 10 metros. Tipicamente a ferramenta de perfuração

carrega mais de uma carga, geralmente dispostas ao redor da circunferência da ferramenta ou pistola. O número de cargas carregadas em uma ferramenta de perfuração varia, mas pode ser, tipicamente, entre cerca de 2 e cerca de 12 cargas por 5 300 mm, normalmente dispostas em um padrão, por exemplo, aproximadamente helicoidal, ao longo do comprimento da ferramenta. A carga explosiva, meio de detonação, meio de posicionamento e meio de controle compreendem materiais e aparelhos que são conhecidos na indústria. Por exemplo, a 10 carga possui normalmente a forma para direcionar a energia explosiva ao longo do caminho desejado em relação ao corpo da ferramenta de perfuração. O detonador é geralmente um detonador operado eletricamente. O meio de controle pode compreender um microprocessador e programa de controle 15 associado montado na ferramenta de perfuração ou uma ferramenta associada ou a ferramenta pode ser controlada diretamente por meio de sinais transportados à ferramenta de um operador, normalmente localizado no cabeçote do poço. Os sinais podem ser transportados ao longo de um cabo 20 conectando a ferramenta e o cabeçote do poço. A ferramenta é normalmente posicionada baixando-se a mesma em um poço, suspensa por um cabo ou corrente antes, durante ou após o término do poço.

A ferramenta geralmente possui uma manga externa 25 cobrindo as cargas explosivas. Quando a ferramenta de perfuração é utilizada para introduzir um traçador em uma formação, o traçador pode ser colocado em denteações ou "rugas" formadas na manga externa, geralmente diretamente sobre uma ou mais das cargas explosivas transportadas pela 30 ferramenta. Os compostos de traçador podem ser presos no

lugar por um adesivo ou um filme de revestimento, como um revestimento de resina epóxi. Alternativamente, os compostos de traçador podem estar localizados no interior de uma manga ou revestimento externo(a) da ferramenta de perfuração, por exemplo, em contato com uma manga interna no interior da pistola. É preferido que os materiais de traçador são sejam colocados em contato com as cargas explosivas a fim de evitar desestabilizar as cargas redirecionando-se o ângulo do disparo. O traçador é, desta forma, colocado espaçado da carga no caminho do disparo de forma que pelo menos parte do material traçador seja transportado na formação de reservatório com os gases explosivos quando a carga for detonada. É provável que parte do traçador seja vaporizado na explosão e então se condense no interior na formação. Pelo menos parte das partículas de traçador é então transportada para fora da formação com o fluxo de fluido liberado pela perfuração da formação pela carga explosiva. O traçador ou traçadores podem ser colocados na pistola ou ferramenta de perfuração na forma de unidades formadas conforme descrito anteriormente ou revestidas sobre uma parte de uma pistola perfuradora. Alternativamente, o metal traçador pode ser moldado para se encaixar ao redor da carga explosiva.

Não é necessário dissolver o traçador no fluido a ser traçado; é suficiente, em muitas circunstâncias, dispersar partículas do metal ou sal no fluido de forma que as partículas de metal finamente divididas fluam com o fluido. Um traçador de sal metálico pode ser selecionado para ser solúvel no fluido que deve ser traçado. Por exemplo, quando o traçador é para utilização em monitoramento de fluxos de

petróleo em um poço de petróleo, então um sal metálico solúvel em petróleo pode ser selecionado, por exemplo, um sal de um ácido orgânico, particularmente um ácido graxo de cadeia longa. Quando o traçador é para utilização em um sistema com base de água, por exemplo, para traçar água bombeada em um poço, então é preferível utilizar um sal solúvel em água do(s) traçador(es) metálico(s) como um sulfato, nitrato ou haleto. Alternativamente, um traçador sólido compreendendo um sal solúvel do metal é colocado no poço e é então dissolvido na água fluindo para o interior do poço. O método da invenção é para a colocação de traçadores sólidos compreendendo metais não radioativos em um reservatório para traçar o fluxo de fluidos para dentro e a partir de um poço perfurado no reservatório. Sabe-se, a partir da Patente US de número 5.711.900 e Patente US de número 6.001.280, ser possível utilizar como um traçador uma solução de sal de gadolinio de um ácido carboxílico. O posicionamento das soluções de traçador conforme divulgado nestas referências não está no escopo da presente invenção.

A invenção será adicionalmente descrita nos exemplos que seguem com referência ao desenho que é:

Figura 1, um gráfico mostrando a concentração de Nb e Ta encontradas em uma amostra de fluidos de reservatório versus tempo, quando a amostra é recolhida.

#### 25                   Preparação de reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados:

Soluções padrão ICP de 1.000 mg/mL de Na, Ta, Y, Tl, La, (fornecidos por Inorganic Ventures, Aldrich e VWR)

30                   Metais preciosos de multi-elementos padrão contendo 100 mg/mL de Au, Ir, Os, Pt, Pd, Pt, Re, Rh e Ru

(fornecidos por Alfa-Aesar).

Solução de diluição para padrões de estoque, 10% p/v de Aliquat™ 336, 10% v/v de etil hexanol em MIBK

Solução de diluição para amostras, 1% p/v de Aliquat™ 336, 5% v/v de etil hexanol em solvente Lotoxane™.

1  $\mu$ g/mL de padrões de estoque foram preparados diluindo-se alíquotas de 50  $\mu$ L de 1.000  $\mu$ g/mL e 500  $\mu$ L de 100  $\mu$ g/mL dos padrões ICP para 50 mL com solução de diluição padrão de estoque.

As seguintes soluções de estoque combinadas de 1 mg/mL:

- 1) Nb + Ta
- 2) La + In
- 3) Au, Ir, Os, Pt, Pd, Pt, Re, Rh + Ru
- 4) Y + Tl padrão interno

Um padrão combinado de 0,1 mg/mL foi então preparado combinando-se alíquotas de 1 mL de soluções de estoque 1, 2 e 3 e diluindo-se a 10 mL com solução de diluição padrão de estoque.

## Instrumentação

ICP-MS, Thermo X Series II ajustado com kit para orgânicos, câmara de pulverização resfriada peltier, nebulizador de baixo fluxo Micromist (Expansão de Vidro), controlador de fluxo de massa extra para adição de oxigênio nos cones de plasma e platina. O instrumento foi inicialmente ajustado com um sistema de introdução aquoso padrão e foram executadas uma calibração por comparação de detector e um ajuste de sistema completo. Uma verificação de desempenho de instrumento foi então executada para confirmar que o instrumento estava funcionando dentro dos

limites de aceitação dos fabricantes. O kit de orgânicos foi então ajustado e o instrumento estabilizado em isopropanol. Uma solução em branco contendo padrão interno foi aspirada. O fluxo de oxigênio foi ajustado até que a 5 emissão de carbono verde fosse removida e a ótica da ICP-MS fosse então otimizada os padrões internos de massa baixa e alta.

#### **Calibração**

Padrões de calibração de alto nível foram preparados 10 combinando-se alíquotas de solução estoque 1, 2 e 3, mais 500  $\mu$ L de solução padrão interna e 1 g de petróleo base e diluindo-se para 10 g com solução de diluição de amostra. Padrões de calibração de baixo nível foram preparados adicionando-se alíquotas de 0,1  $\mu$ g/mL de padrão combinado, 15 1 g de petróleo base e 500  $\mu$ L de solução padrão interna e diluindo-se a 10 g com solução de diluição de amostra. O instrumento foi calibrado utilizando-se os padrões de calibração de alto nível ou baixo nível preparados. A resposta do instrumento foi linear sobre a faixa de 20 calibração de 0 a 20 ng/g com um desvio padrão relativo de menos de 2%.

#### **Limites de detecção**

Os limites de detecção para os metais foram determinados como 3x o desvio padrão (limite de detecção, 25 LOD) e 10x o desvio padrão (limite de quantificação, LOQ) dos resultados de dez determinações repetidas de uma medição de uma solução padrão de 100 pg/g. Descobriu-se o LOD e LDQ mais altos para La a 35 pg/g e 117 pg/g, respectivamente.

Uma amostra de 1 g de petróleo cru foi injetada com 50  $\mu$ L de padrão combinado de 0,1  $\mu$ g/mL. 500  $\mu$ L de solução padrão interna foram adicionados e diluídos a 10 g com solução de diluição de amostra. Isto fornece uma injeção de 5 0,5 ng/g na solução final (equivalente a 5 ng/g na amostra de 1 g). Para estabelecer um nível de base uma amostra não injetada foi preparada da mesma forma. As amostras foram analisadas utilizando-se p instrumento de ICP-MS calibrado e os resultados são mostrados na Tabela 1.

10 A concentração de cada um dos metais encontrados no fundamento (isto é, na amostra não injetada) é mostrada junto com o percentual de traçador metálico adicionado encontrado na amostra injetada após a subtração do nível de fundamento. Os resultados mostram que a recuperação dos 15 elementos traçadores metálicos foi entre 80% e 110%. Acredita-se que valores superiores a 100% são causados pela amostra injetada responder melhor no plasma que as amostras de calibração, um efeito que se pode dever às diferentes viscosidades da amostra e soluções de calibração.

20

Tabela 1

Elemento	Fundamento (pg/g)	Recuperação de Injetado (%)
Nb	718	82
Ru	41	103
Rh	67	105
Pd	521	105
In	78	105
La	8.763	104
Ta	44	95

Re	38	107
Os	26	108
Ir	104	84
Pt	23	110
Au	121	112

### Exemplo 2

12 g de pó de carbeto de nióbio foram misturados com um ligante de cera microcristalino e formados em 40 tabletes em forma de disco, cada um com aproximadamente 10 5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura por prensagem. Os tabletes foram colocados em denteações, conhecidas como rugas, na superfície externa do revestimento de uma ferramenta de perfuração e revestida em um material epóxi. Um segundo lote de 40 tabletes contendo um total de 12 g de 10 carbeto de tântalo misturado ao ligante de cera foram preparados da mesma forma e os tabletes foram colocados nas rugas de uma segunda ferramenta de perfuração. As ferramentas de perfuração eram de um tipo padrão, cada uma 15 sendo fornecida com uma pluralidade de cargas explosivas dispostas para dispararem para fora da ferramenta de perfuração em uma direção predeterminada durante a operação da ferramenta. As ferramentas de perfuração foram abaixadas em um poço em locais diferentes na formação de um reservatório de petróleo e disparadas para perfurar a 20 formação. Quando os fluidos do reservatório alcançaram a superfície, amostras do fluido do reservatório foram coletadas a cada 30 minutos. As amostras foram depois 25 analisadas utilizando-se o método de ICP-MS descrito acima. Os resultados foram traçados na Figura 1 como a concentração de Nb e Ta encontrada em uma amostra versus o

tempo quando a amostra foi recolhida. O gráfico mostra que tanto Nb quanto Ta foram detectados confirmado que ambas as ferramentas de perfuração dispararam e que o fluido está emergindo do poço dos locais de cada uma das ferramentas de 5 perfuração. Isto confirma que a ferramenta de perfuração perfurou com sucesso a formação e que fluido fluiu das fissuras na formação abertas pela operação da ferramenta. O pico de Ta parece ficar para trás do pico de Nb por um período de tempo curto e acredita-se que isto confirme que 10 a ferramenta contendo o traçador de Ta foi colocada mais adiante do cabeçote de poço que a ferramenta contendo o traçador de Nb.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para monitorar o fluxo de fluido em ou a partir de um reservatório, caracterizado por compreender as etapas de introduzir no referido reservatório um traçador sólido compreendendo pelo menos um metal não radioativo selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, lantânio, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, háfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, ou um sal destes, posteriormente coletar uma amostra do fluido no interior ou fluindo a partir do reservatório e analisando a referida amostra para determinar a quantidade do referido traçador contido na amostra.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo traçador compreender césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, európio, platina ou ródio ou um sal destes.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo traçador compreender um sal solúvel em água de pelo menos um dos referidos metais.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo traçador compreender um sal solúvel em hidrocarboneto de pelo menos um dos referidos metais.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo traçador compreender pelo menos um dos referidos metais em forma elementar.

30 6. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo traçador estar na forma física de um disco, bastão, fio ou revestimento.

7. Método, de acordo com qualquer uma das 5 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo traçador estar na forma de partículas finamente divididas de metal ou de um sal do metal.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, 10 caracterizado pelas partículas serem formadas em uma unidade moldada.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo reservatório ser um reservatório de petróleo e/ou gás natural subterrâneo.

15 10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo traçador ser introduzido no reservatório por meio de uma ferramenta de perfuração.

11. Ferramenta de perfuração, caracterizada um corpo 20 alongado possuindo um eixo longitudinal central, um meio de controle, meio de posicionamento e pelo menos uma carga explosiva montada no interior do referido corpo e associado com o meio detonador, a referida carga estando disposta para direcionar a energia explosiva para foram a partir do 25 corpo alongado no momento da detonação e pelo menos um material traçador montado em ou no interior do referido corpo no caminho da referida energia explosiva, caracterizada pelo fato de que o material traçador ser sólido e compreender pelo menos um metal não radioativo 30 selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio,

térbio, lantânio, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, hâfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, ou um sal do referido metal.

5 12. Ferramenta de perfuração, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo traçador compreender césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, európio, platina e ródio ou um sal destes.

10 13. Ferramenta de perfuração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizada pelo traçador compreender um sal solúvel em água de pelo menos um dos referidos metais.

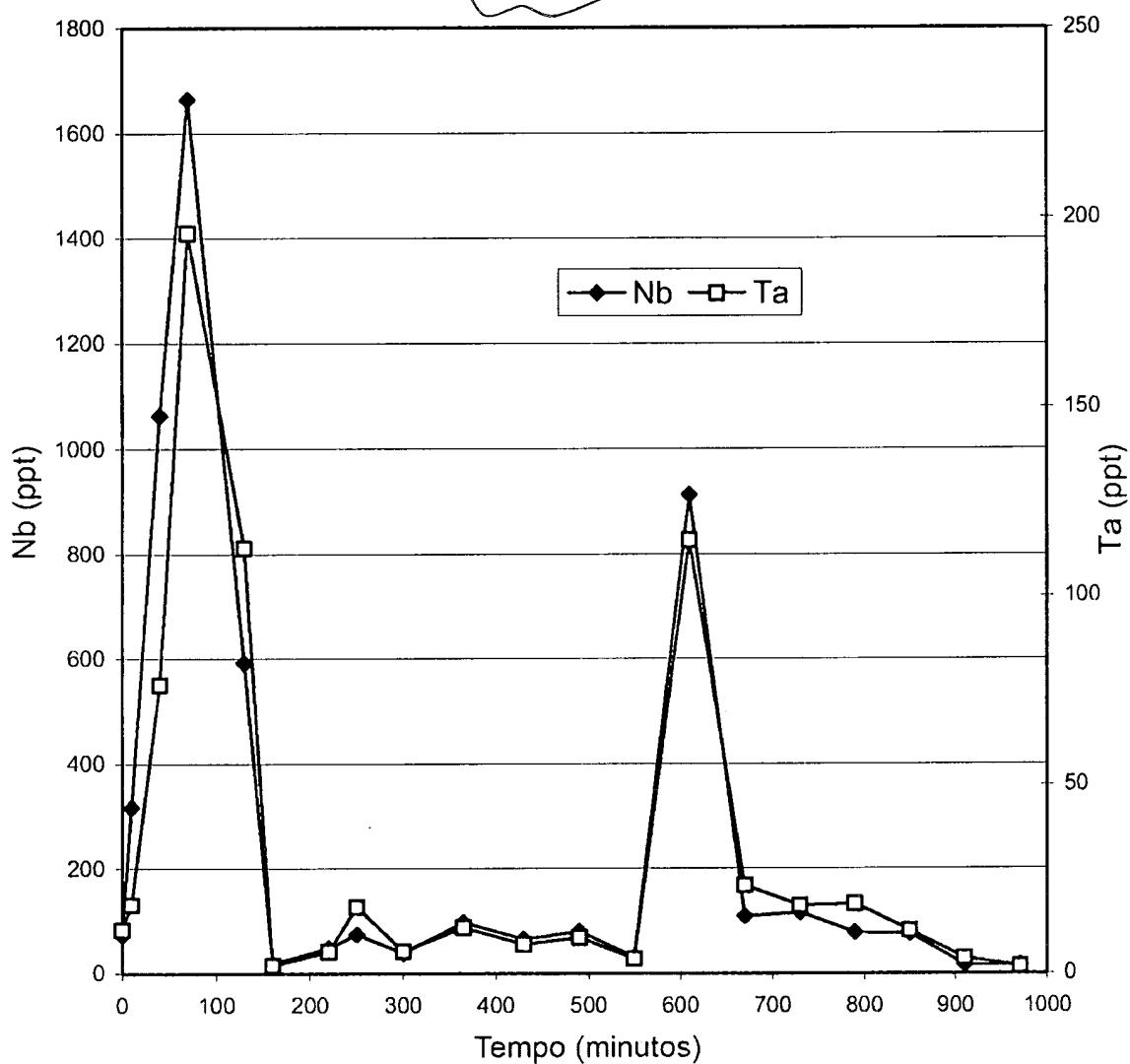
15 14. Ferramenta de perfuração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizada pelo traçador compreender um sal solúvel em hidrocarboneto de pelo menos um dos referidos metais.

20 15. Ferramenta de perfuração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizada pelo traçador compreender pelo menos um dos referidos metais em forma elementar.

25 16. Ferramenta de perfuração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizada por pela ferramenta compreender cargas explosivas e onde o traçador é localizado em uma ou mais denteações formadas na manga externa alinhada com uma ou mais das cargas explosivas.

30 17. Ferramenta de perfuração, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizada pelo traçador estar localizado espaçado de uma carga entre a referida carga e uma manga externa da referida ferramenta

no caminho pretendido do disparo explosivo de forma que pelo menos parte do material traçador seja transportado para o interior da formação de reservatório com os gases explosivos quando a carga é detonada.

Fig 1

**MÉTODO E APARELHO TRAÇADOR**

A invenção descreve um método para monitorar o fluxo de fluido no interior ou a partir de um reservatório de petróleo ou gás no qual um traçador sólido é introduzido no 5 reservatório de acordo com métodos conhecidos, o traçador compreendendo pelo menos um metal selecionado a partir de césio, nióbio, tântalo, telúrio, térbio, lantânia, ouro, irídio, ósmio, prata, platina, paládio, rênio, rutênio, ródio, hâfnio, índio, um metal da série dos Lantanídeos da 10 Tabela Periódica ou um sal destes. Uma amostra de fluido no interior ou fluindo do reservatório é coletada e analisada para determinar a quantidade do referido traçador contida na amostra. Uma ferramenta de perfuração para introdução do traçador na formação é também descrita.