

IMPLICAÇÕES DA INTERAÇÃO ROCHA-FLUIDO NA GEOFÍSICA DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

Márcio J. Morschbacher¹, Guilherme F. Vasquez¹, Júlio C. R. Justen¹ e Ana Júlia P. P. M. Silveira² ¹ Petrobras, ² Fundação Gorceix

Copyright 2015, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation during the 14th International Congress of the Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro, Brazil, August 3-6, 2015.

Contents of this paper were reviewed by the Technical Committee of the 14th International Congress of the Brazilian Geophysical Society and do not necessarily represent any position of the SBGf, its officers or members. Electronic reproduction or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of the Brazilian Geophysical Society is prohibited.

Abstract

Due to their nature, carbonate rocks are extremely sensitive to chemical reactions with fluids. Water injection in carbonate rocks for reservoir pressure maintenance may start geochemical reactions that may change the composition of the fluids and the petrophysical properties of the rock, especially when there is CO_2 involved in the process.

This paper presents a study addressing the impact of geochemical interactions between fluid and rock on the elastic properties of limestone reservoir rocks, resulting from CO_2 and water injection. Initial modeling indicate that the geochemical effects can generate a differentiated time-lapse (4D) seismic response, going in the opposite direction when compared to conventional response due to the reservoir production only, where the oil is generally replaced by water.

Introdução

Algumas das recentes descobertas de óleo em rochas carbonáticas da camada pré-sal da Bacia de Santos se mostraram portadoras de altos teores de dióxido de carbono, CO_2 (Estrela, 2011). Conforme ilustrado na figura 1, por ser miscível em óleo, o gás CO_2 é um importante agente químico para recuperação avançada de petróleo. Neste contexto, a técnica de injeção WAG (*Water Alternating Gas*) tem sido cogitada como alternativa para descarte do gás CO_2 produzido nos campos do pré-sal e aumento do fator de recuperação. Neste cenário, a sísmica 4D surge como candidata natural para monitorar o movimento do CO_2 injetado em sub-superfície.

A modelagem do comportamento sísmico dos reservatórios, indispensável nas análises de viabilidade técnica da sísmica 4D, exige o conhecimento das propriedades sísmicas das rochas e dos fluidos envolvidos. Apesar da sísmica 4D já ser uma tecnologia comprovada para o monitoramento de reservatórios siliciclásticos e carbonatos do Albiano (Grochau, 2013), no caso específico do Pré-Sal, ainda existem pontos a serem esclarecidos, tanto nas estimativas das propriedades acústicas de misturas de fluidos com CO₂ dissolvido quanto nas reações químicas que podem alterar o arcabouço da rocha carbonática devido à

dissolução e/ou precipitação de minerais durante a injeção WAG, levando a mudanças originalmente não previstas nas propriedades petrofísicas e elásticas das rochas (Vanorio et al., 2010, Rodrigues et al., 2012).

Um fator complicador e ainda pouco compreendido que ocorre em reservatórios carbonáticos é a interação rochafluido sob a forma de reações químicas, que podem levar ao enfraquecimento do arcabouco da rocha devido à dissolução dos minerais pela água acidificada com CO2 ou até ao enrijecimento devido a eventuais processos de precipitação de material no espaço poroso (Shekhar et al., 2006, Luguot e Gouze, 2009, Vega et al., 2010, Vialle et al., 2010, Vanorio, 2015). Estes efeitos de interação rocha-fluido não são considerados nas análises usuais de viabilidade técnica da sísmica 4D. Contudo, há evidências que indicam que esta interação pode impactar de maneira significativa as propriedades sísmicas e petrofísicas da rocha, e pode se manifestar nos curtos intervalos de tempo envolvidos no monitoramento sísmico da produção.

O objetivo do presente trabalho é reportar resultados de ensaios de laboratório e modelagens numéricas visando quantificar alterações nas propriedades petrofísicas e elásticas decorrentes da interação rocha-fluido, a fim de planejar adequadamente monitoramentos sísmicos de gás CO_2 que venha a ser injetado em reservatórios de rochas carbonáticas.



Figura 1 – Esquema de recuperação avançada de petróleo (EOR) com alternação de gás CO₂ e água (WAG). Fonte: U.S. Department of Energy. Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery: Untapped Domestic Energy Supply and Long Term Carbon Storage Solution (March, 2010). Acessado em 22 de Janeiro de 2015 de: http://www.netl.doe.gov/file%20library/research/oil-gas/CO2_EOR_Primer.pdf

Reações químicas relacionadas à injeção de CO₂

A injeção de CO_2 em reservatórios pode desencadear complexas reações geoquímicas, iniciando com a dissolução do CO_2 na água:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Com a acidificação (redução do pH) da água dá-se inicio à reações mais complexas de dissolução dos minerais carbonáticos presentes na rocha reservatório e consequente aumento da alcalinidade. As reações mais comuns são a dissolução da calcita e da dolomita:

$$CaCO_3 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$
$$CaMg(CO_3)_2 + H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^-$$

Eventualmente pode também ocorrer precipitação de calcita ou outros minerais carbonáticos. As intensidades destas reações são determinadas pela taxa de reação de cada mineral com o ácido, sendo que a taxa de reação da calcita é aproximadamente 10 vezes maior que a da dolomita, devido à área específica do mineral exposta à dissolução ácida, e pela composição e grau de equilíbrio do fluido em contato com a rocha. As intensidades das reações podem ser inferidas através da medida das variações nas concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺, da alcalinidade, do pH e isótopos de carbono (Riding e Rochelle, 2005).

Ensaios de fluxo reativo em laboratório

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de fluxo reativo realizados em amostras de rochas carbonáticas utilizando o sistema de injeção com medidas simultâneas de velocidades sísmicas. A caracterização petrofísica das amostras foi realizada antes e após os ensaios de permeação.

O aparato experimental utilizado nos ensaios de permeação em rochas com medidas de velocidades elásticas está esquematizado na figura 2. Os ensaios são realizados em condições de tensão hidrostática utilizando uma bomba GDS. Para impor o fluxo de água na amostra utiliza-se uma bomba seringa Isco, operando em modo de vazão 5 ml/min constante e, no final da linha de injeção, uma válvula de contra-pressão é utilizada para impor pressão de poros. As velocidades de propagação de ondas compressionais e cisalhantes nas amostras são determinadas através da técnica de transmissão de pulso ultrassônico, seguindo a metodologia descrita por Morschbacher et al., 2010.

Alíquotas de água são coletadas na saída da linha de injeção e submetidas à análise química para determinação da concentração de íons de Ca²⁺ e Mg²⁺. Em alguns casos foi realizada também a medição da alcalinidade (concentração de HCO³⁻). Nos testes de permeação utilizou-se uma salmoura sintética representando a composição da água do mar desulfatada (AMD) usada na injeção em campos offshore. Em condição ambiente a AMD utilizada apresenta pH entre 6 e 6,2. Após acidificação com adição de gás CO₂, o pH da solução estabiliza entre 3,7 e 3,8 na condição de temperatura e pressão ambiente.

Considerando uma amostra de calcário composta essencialmente por calcita, pode-se estimar o incremento de porosidade devido a reação de dissolução da calcita através da equação de balanço de massa:

$$\Delta \phi = \frac{\Delta m_{CaCO_3}}{\rho_{gr\bar{a}o}V_{amostra}} = \frac{100}{40} \cdot \frac{\Delta m_{Ca^{+2}}}{\rho_{gr\bar{a}o}V_{amostra}} = \frac{2.5 \cdot [Ca^{+2}] \cdot V_{injetado}}{\rho_{gr\bar{a}o}V_{amostra}}$$

Onde $V_{injetado}$ representa o volume total de água injetado na amostra, $V_{amostra}$ o volume da amostra e ρ_{grao} a massa específica dos graos minerais e [Ca²⁺] a diferença de concentração Ca²⁺ entre a água efluente e a injetada.

Inicialmente foram realizados testes de permeação em amostras de afloramento tipo *Indiana Limestone* (IL) e *Silurian Dolomite* (SD) com comprimento de 5 cm e diâmetro de 1,5", cujas composições mineralógicas são calcita e dolomita, respectivamente. A caracterização petrofísica e descrição geológica destes afloramentos pode ser encontrada nos trabalhos de Churcher et al. (1991) e Ji et al. (2012). Apesar de não serem análogos aos carbonatos encontrados no Brasil, são corpos de prova relativamente homogêneos e excelentes para testes destrutivos, como ensaios de permeação com formação de danos (conforme Mohamed et al., 2010 e El Hajj et al., 2013, dentre outros).

Todas as amostras foram submetidas inicialmente a ensaios de petrofísica básica para determinação da porosidade, permeabilidade e massa específica de grãos. Medidas de velocidades de ondas P e S foram adquiridas nas amostras na condição seca aplicando valores pressão de confinamento de reservatório. Em seguida é iniciado o fluxo de água na amostra, com aplicação de tensão confinante e poro-pressão, e monitoramento das velocidades elásticas na condição de amostra saturada. Ao final da etapa de fluxo, a amostra é drenada dentro do sistema de medidas, sendo novas medidas de velocidade realizadas na condição seca para comparação com os valores originais. Por fim, repete-se o ensaio de Em alguns casos foi também petrofísica básica. realizada tomografia de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.



Figura 2 – Esquema do aparato experimental utilizado para injeção de fluidos em rochas e medidas de velocidades de propagação de ondas elásticas de frequência ultrassônica.

A figura 3 apresenta fotografias da face de injeção de duas amostras, uma de *Indiana Limestone* e outra de *Silurian Dolomite*, antes e após a etapa de fluxo reativo. Nestes casos o padrão de dissolução aparenta ser relativamente homogêneo.

Na tabela 1 são apresentadas propriedades petrofísicas e elásticas das amostras antes e após a etapa de fluxo. Os resultados das análises químicas da água de injeção e da água efluente estão reproduzidos na tabela 2.

Das três amostras submetidas a fluxo, somente a amostra IL3-08 apresentou variações significativas nas propriedades elásticas da rocha seca, com redução de aproximadamente 5% nas velocidades VP e VS, e consequente redução de 11 a 12% nos módulos elásticos *Bulk*, K, e *Shear*, G. A evolução das velocidades elásticas na rocha saturada em função do volume de fluido injetado, normalizado pelo volume de poros de cada amostra, está representada na figura 4. A diferença entre primeira e última medida de velocidades VP e VS na condição saturada está próxima da diferença observada nas medidas à seco.

As comparações das injeções realizadas nas amostras IL3-08 e IL3-09 (calcários) permitem avaliar os impactos da presença ou não de CO₂ na água de injeção nas propriedades petro-elásticas das amostras durante ensaios de percolação. Na amostra IL3-09, onde foi injetada AMD pura, a reação geoquímica entre fluido e rocha foi muito baixa, apenas detectável através da medição de alcalinidade (presença de HCO³⁻). Contudo, as medidas de velocidade ainda indicaram redução de 1% em VP e VS. A amostra injetada com AMD acidificada com CO₂ (IL3-08) apresentou aumento considerável na concentração de íons de Ca2+ no efluente, que se traduz na forma de aumento de porosidade e decréscimo nas velocidades sísmicas entre 4 e 5%. Considerando o balanço de massa o incremento de porosidade na amostra IL3-08 foi de 1,1%.

IL3-08 Pré-injeção IL3-08 Pós-injeção SD-04 Pré-injeção SD-04 Pós-injeção SD-04 Pós-injeção SD-04 Pós-injeção SD-04 Pós-injeção SD-04 Pós-injeção

Figura 3 – Fotografias da face de injeção das amostras IL3-09 e SD-04 antes e após ensaio de fluxo reativo.

Tabela 1 – Propriedades petrofísicas e elásticas das amostras antes e após o ensaio de fluxo reativo.

Amostra	Comprimento (cm)	Massa Específica dos Grãos (g/cm ³)	Porosidade Efetiva (%)	Massa da Amostra (g)	VP (m/s)	VS (m/s)	Módulo Bulk, K (GPa)	Módulo Shear, G (GPa])	Observação
IL3-08 Pré	4 00	2.69	16.7	119.15	4228	2406	22.8	13.0	Injeção AMD + CO ₂
IL3-08 Pós	4.00		19.0	117.26	4001	2288	20.0	11.6	vazão 5 ml/min
IL3-09 Pré	5.13	2.68	17.7	125.18	4087	2340	20.7	12.1	Injeção AMD
IL3-09 Pós			17.0	125.05	4055	2333	20.3	12.0	vazão 5 ml/min
SD-04 Pré	5.00	2.82	16.0	130.42	5898	3212	49.8	24.4	Injeção AMD + CO ₂
SD-04 Pós			16.8	129.96	5876	3222	49.0	24.6	vazão 5 ml/min

Tabela 2 – Resultados de análises químicas realizadas em amostras de água coletadas após as etapas de preparação, acidificação com CO₂ e fluxo em três amostras de carbonato.

Amostra	Volume injetado (ml)	pН	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Alcalinidade	Observação	
AMD	-	6.0 a 6.2	170	230	-	após preparação	
AMD+CO ₂	-	3.7 a 3.8	165	235	-	após acidificação	
IL3-08	40 a 400	5.9	615	230	-		
	400 a 1000	5.7	530	230	-	de AMD + CO ₂	
	1000 a 1400	5.7	540	240	-		
IL3-09	40 a 600	6.2	165	230	24 mg/L de HCO3-	Amostra c/ injeção	
	600 a 1500	6.2	165	230	14 mg/L de HCO3-	de AMD	
SD-04	40 a 400	5.6	220	240	-	Amostra c/ injeção de AMD + CO2	
0.0-04	900 a 1400	5.6	215	240	-		



Figura 4 – Variações percentuais das velocidades VP (a) e VS (b) observadas durante o ensaio de fluxo de AMD em três amostras de carbonato.

A influência da composição mineral da rocha sobre a intensidade da reação pode ser avaliada comparando os ensaios nas amostras IL3-08 e SD-04. A amostra de dolomito SD não apresentou variações nas velocidades sísmicas e, apesar do pH do efluente estar próximo nas duas amostras, os incrementos na concentração de íons de Ca²⁺ e Mg²⁺ não foram tão expressivos na amostra de dolomito em comparação a de calcário IL. Conforme já era esperado, devido às maiores taxas de reação, existe dissolução preferencial do mineral calcita com a água carbonatada, frente ao mineral dolomita. Outro fator que pode ter contribuído para esta significativa dissolução na amostra de Indiana Limestone é o fato desta rocha apresentar certa fração de microporosidade (micrita), o que aumenta a área de superfície livre para a reação geoquímica e, consequentemente, a intensidade da reação.

Após os testes com amostras de afloramento, foram realizados ensaios de fluxo reativo utilizando um conjunto de amostras coletadas de um campo do pré-sal da Bacia de Santos. Análises realizadas com amostras de água efluente sinalizam um aumento do pH de 3.9 para 5 a 6, e aumentos variados nos níveis de concentração de Ca⁺² de 300 até 1000 mg/l.

Na figura 5 são comparados os módulos elásticos *Bulk*, K, e *Shear*, G, das amostras de carbonato do pré-sal, medidos na condição seca antes e após a etapa de fluxo com AMD acidificada com CO₂. A cor dos pontos representa a porosidade original das amostras, que varia entre 10 e 28%. Percebe-se que, na maior parte das amostras analisadas, os módulos elásticos determinados após o fluxo reativo são menores que os valores medidos na condição inicial (pré-fluxo).

Na figura 6 são apresentadas as variações (delta) percentuais das velocidades VP e VS e dos módulos K e G, calculadas a partir da diferença entre o valor original



Figura 5 – Módulos elásticos K (Bulk) e G (Shear) antes e após fluxo reativo, mostrando tendências de redução das propriedades elásticas de amostras de carbonatos em decorrência do fluxo de AMD acidificada com CO₂. A escala de cores representa a porosidade original das amostras.

(ou pré-fluxo) e o valor pós-fluxo dividido pelo valor original. Apesar do grande espalhamento dos dados, coloridos pela porosidade original, percebe-se uma tendência de redução das propriedades elásticas em decorrência do fluxo com água (no caso AMD) acidificada com CO2.

Estas alterações induzidas nas propriedades petroelásticas da rocha carbonática são irreversíveis e violam a premissa de que o fluido não interage com o sólido de forma a enrijecer ou enfraquecer a matriz, utilizada nos estudos convencionais de física de rochas para substituição de fluidos. Surge assim a necessidade de estabelecer metodologias mais elaboradas nos estudos de viabilidade para sísmica-4D para os campos do présal.



Figura 6 - Resultados ilustrando tendência de queda nas velocidades VP e VS (a) e nos módulos elásticos K e G (b) da rocha seca após fluxo com AMD acidificada com CO₂. A escala de cores representa a porosidade original das amostras.

Viabilidade sísmica-4D com interação rocha-fluido

Conforme já discutido anteriormente, a metodologia usual empregada nos estudos de viabilidade técnica para sísmica 4D considera o arcabouço da rocha como um invariante no tempo, sendo que a diferença da resposta entre aquisições sísmicas com lapso de tempo estaria associada apenas às mudanças de saturação e/ou de pressão efetiva do reservatório.

Descrevemos aqui uma análise preliminar do efeito da interação rocha-fluido sobre a resposta sísmica devido à produção do reservatório, i.e, substituição do fluido original por água de injeção. As modelagens são consideradas "0D" (dimensão zero), pois se referem a análises a partir de dados de plugues, e foram realizadas segundo o esquema tradicional utilizando a equação de Gassmann, mas incluindo os efeitos de interação rocha-fluido.

Para realizar as comparações, realizamos a modelagem da resposta elástica na condição *in situ* do reservatório (levantamento base), utilizando para tanto os parâmetros elásticos da rocha seca original, adquiridos antes da injeção de água carbonatada. A seguir modelou-se a resposta elástica das amostras na condição de reservatório lavado ($S_w = 70\%$, levantamento monitor) considerando duas abordagens distintas utilizando como parâmetro de entrada os:

- módulos elásticos da rocha seca original (método usual); ou
- módulos elásticos da rocha seca, determinados após o ensaio de injeção de água carbonatada.

As variações nas propriedades elásticas da rocha devido à mudança de saturação foram calculadas de acordo com a relação:

$$\Delta M(\%) = \frac{M_{monitor} - M_{base}}{M_{base}} * 100$$

onde *M* representa a propriedade ou atributo a ser analisado.

Os resultados desta modelagem de resposta sísmica 4D são representados no gráfico da figura 7. Por se tratar de rochas de alta velocidade sísmica (alta impedância), o contraste no sinal sísmico após mudanças de saturação é relativamente baixo. Contudo, considerando a interação rocha-fluido (IRF), as modelagens indicam que as variações nas velocidades, VP e VS, e impedâncias, IP e IS, podem ser muito mais intensas, e vão em sentido oposto àquelas que não consideram este efeito.

É importante lembrar que neste exercício preliminar estamos modelando o comportamento de uma frente de água. Considerando uma frente de gás ou óleo enriquecido com gás, no caso de um projeto WAG com gás CO₂, o efeito da interação rocha-fluido será de ampliar o contraste sísmico, uma vez que conjuga o enfraquecimento do arcabouço da rocha com a substituição por um fluído de menor módulo Bulk.

Conclusões

Foram apresentados diversos resultados de ensaios



Modelagem da resposta S-4D do reservatório depletado

Figura 7 – Comparação das distribuições de variação percentual média de propriedades elásticas de rochas carbonáticas quando modeladas substituindo o fluido original por água até $S_w = 70\%$ (condição lavado) usando metodologia convencional (em vermelho) e considerando efeitos de interação rocha-fluido, IRF, (em azul).

laboratoriais que mostram que a mistura de água com gás CO₂ (água carbonatada), quando injetada em amostras de rochas carbonáticas gera reações geoquímicas que podem causar alterações irreversíveis nas propriedades petro-elásticas das rochas. Estas alterações nas propriedades elásticas das rochas carbonáticas violam a premissa utilizada nos estudos convencionais de viabilidade técnica da sísmica 4D, que assume o arcabouço da rocha como invariante no tempo, indicando a necessidade de estabelecer metodologias mais elaboradas.

Os fenômenos geoquímicos envolvidos na interação rocha-fluido dependem da composição do fluido e da microestrutura de cada amostra e podem alterar permanentemente as propriedades petro-elásticas da rocha. A depender do volume de fluido percolado, estas alterações podem se tornar expressivas, e podem modificar de forma definitiva a resposta elástica da rocha e, conseqüentemente, gerar implicações na Sísmica 4D.

Os resultados obtidos em experimentos de permeação sinalizam que os módulos elásticos da rocha seca diminuem entre 5% e 8%, em média, devido aos efeitos da interação rocha-fluido quando na presença de CO₂ na água de injeção.

Modelagens iniciais indicam que os efeitos geoquímicos podem gerar uma resposta sísmica 4D diferenciada, e que vai no sentido oposto à resposta convencional quando compara-se a resposta devido apenas à produção do reservatório (substituição de óleo por água ou CO₂).

Por outro lado, os resultados também indicam que, em alguns casos, é possível ocorrer uma pequena redução na porosidade e permeabilidade das amostras, fato que está sendo atribuído a efeitos de compactação, uma vez que os ensaios são realizados em condições de tensão efetiva similares às do reservatório. Entretanto, ainda não há evidências de que esta compactação possa ocorrer em campo, podendo ser um efeito limitado a amostras de dimensões centimétricas.

Por fim, deve-se considerar que os resultados aqui apresentados se referem a ensaios realizados com amostras de rocha, e possivelmente sejam representativos dos processos que venham a ocorrer na vizinhança de poços injetores. Entretanto, para que estes efeitos possam ser captados pela sísmica 4D será necessário que a interação rocha-fluido decorrente da injeção de água e CO_2 se estenda por, ao menos, algumas centenas de metros no entorno do poço injetor.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras pela permissão para publicar este trabalho. Os autores agradecem também ao técnico Marcos de Leão pelo apoio nos ensaios de fluxo, a engenheira Rafaella de Faria pelas análises químicas das águas, bem como ao gerente Vinicius Machado e colegas da gerência de Geofísica de Reservatórios da Petrobras pelos incentivos e discussões relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

Churcher, P.L., French, P.R., Shaw, J.C., and Schramm, L.L. (1991). Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE 21044.

Estrela, G. (2011). Pre-salt production development in Brazil. In: 20th World Petroleum Congress, Doha.

El Hajj, H., Odi, U., and Gupta, A. (2013). Carbonate reservoir interaction with supercritical carbon dioxide. In: *International Petroleum Technology Conference*, Beijing (IPTC 16561).

Grochau, M.H., Villaudy, F., Benac, P.M., Alvim, L.M., Sansonowski, R.C., and Pires, P.R.M. (2013). Time-lapse seismic monitoring in carbonates - an offshore Brazil successful case-study. In: 75th EAGE Conference & Exhibition, London.

Ji, Y., Baud, P., Vajdova, V., and Wong T. 2012. Characterization of Pore Geometry of Indiana Limestone in Relation to Mechanical Compaction. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. 67 (2012), No. 5, pp. 753-775.

Luquot, L., and Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks. *Chemical Geology*, v. 265, 148-159.

Mohamed, I.M., He, J., Mahmoud, M.A., and Nasr-El-Din, H.A. (2010). Effects of pressure, CO_2 volume, and the CO_2 to water volumetric ratio on permeability change during CO_2 sequestration. In: *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi, (SPE-136394).

Morschbacher, M.J., Vasquez, G.F.; and Justen, J.C.R., (2010). Metodologias de Estimativa das Velocidades

Sísmicas em Ensaios de Laboratório. Em: *IV Simpósio Brasileiro de Geofísica*, Brasília.

Riding, J.B., and Rochelle, C.A. (2005). The IEA Weyburn CO_2 monitoring and storage project. Final report of the European Research Team. *British Geological Survey Research Report*, RR/05/03, 54p.

Rodrigues, L.G., Nunes, J.P., and Guérillot, D.R. (2012). Evolution of seismic responses due to CO₂ injection in carbonates including chemical reactions and rock-physics model. *ECMOR XIII – 13th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery*. Biarritz, France.

Shekhar, R., Gibson Jr., R. L., Kumar, A., and Datta-Gupta, A. (2006). Seismic modeling of compositional and geochemical effects in CO₂ sequestration. *SEG Expanded Abstracts*, 25, 2176-2180.

Vanorio, T., Scotellaro, C., and Mavko, G. (2008). "The effect of chemical and physical processes on the acoustic properties of carbonate rocks. *The Leading Edge*, v. 27, n. 8, 1040–1048.

Vanorio, T., Mavko, G., Vialle S., and Spratt, K. (2010). The rock physics basis for 4D seismic monitoring of CO_2 fate: Are we there yet? *The Leading Edge*, v. 29, n. 2, 156-162.

Vanorio, T. (2015). Recent advances in time-lapse, laboratory rock physics for the characterization and monitoring of fluid-rock interactions. *Geophysics*, v. 80, n. 2, WA49-WA59.

Vialle, S., Vanorio, T., and Mavko, G. (2010) Monitoring the changes of rock properties in a micritic limestone upon injection of a CO_2 rich fluid. *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2010*, pp. 2692-2696.