

# Uma análise do modelo de Madden & Marshall para descrever a polarização elétrica observada em rochas contendo argila disseminada

Alexandre Nunes Barreto e Carlos Alberto Dias

Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF  
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo - LENEP

## Abstract

The impedance function associated to the Madden & Marshall model proposed to describe membrane polarization, was rewritten using five new parameters with clear petrophysical meaning. The behavior of this function was analyzed together with its new parameters when varying the electrochemical parameters of the original model and some limitations were shown.

## Introdução

O fenômeno de polarização elétrica devida ao fluxo de íons na vizinhança da interface entre a solução iônica, que percola os poros das rochas, e partículas de minerais capazes de realizar troca iônica (minerais argila, zeólitos e alguns orgânicos), conhecido como polarização de membrana, ocorre o intervalo de  $10^{-3}$  Hz a 1 MHz (Madden & Marshall, 1959a,b; Marshall & Madden, 1959; Dias, 1968, 1972, 1998; Angoran & Madden, 1977; Olhoeft, 1985).

Os dados experimentais, disponíveis na literatura, sobre a condutividade complexa medida em laboratório, não dispõem até hoje de uma expressão analítica, que os descreva em todo o espectro em que o fenômeno é reconhecido, sendo esta de fundamental importância para a área de exploração e produção de petróleo, de água subterrânea e possíveis mapeamentos de zonas de contaminação dos lençóis freáticos.

Estudos teóricos diversos tem sido realizados, destacando-se os devidos a Madden & Marshall (1959a,b) e Marshall & Madden (1959), no que diz respeito a formulação de um modelo fenomenológico para explicar os mecanismos cinéticos envolvidos e a dedução de uma impedância correspondente. Este trabalho tem sido mencionado por diversos autores, sem contudo aprofundar a avaliação ou a crítica ao mesmo, o qual, a nosso ver, constituiu uma contribuição notável nesta área nos últimos 40 anos. Uma análise mais completa foi feita por Barreto (1999), da qual este trabalho é uma parte.

## Modelo de Madden & Marshall

O trabalho desenvolvido por Madden e Marshall representou um passo importante para a compreensão do fenômeno da polarização elétrica, devida às partículas de argila disseminadas no espaço poroso das rochas. Para tanto, os autores representaram cada região de interação argila / eletrólito como duas zonas associadas em série, designadas zonas 1 e 2: a primeira contendo eletrólito indiferenciado, mas não homogêneo, e a segunda privilegiando o fluxo de cátions. Esse módulo repete-se periodicamente, ao longo dos poros distribuídos no volume da rocha, conforme mostrado na figura 1.

No modelo original, os autores substituíram o efeito devido à presença de uma "camada elétrica fixa inicial" na parte superficial interna do mineral argila, hoje amplamente admitida (Bockris and Reddy, 1970), pela propriedade iônico-seletiva da camada 2. Como também, ao linearizar as equações diferenciais correspondentes, restringem a validade da solução adotada a valores de densidade de corrente não superiores a  $0,03 mA/cm^2$ , nos valores mais baixos do espectro de frequências. E, ainda, na aproximação feita nos auto-valores da solução essa validade fica limitada a frequências menores do que 1 kHz e a valores do parâmetro  $s_2$  (coeficiente relativo de seleção de ânions na zona 2) não inferiores a  $10^{-3}$ . A função proposta, então, para descrever o comportamento elétrico do sistema constituído pelo conjunto das zonas 1 e 2 em série, respeitados os limites o modelo, vem dada por

$$Z_M = r_1 + r_2 + k \quad \text{com} \quad r_1 = Q \frac{1}{s_1 \theta_1}, \quad r_2 = Q \frac{B/A}{s_2 \theta_2}, \quad (1)$$

$$k = \frac{Q(s_2 - s_1)^2}{s_1^2 s_2^2 \theta_1 \theta_2^2 \left( \frac{x_1}{\tanh x_1} + \frac{A/B}{\theta_2 / \theta_1} \frac{x_2}{\tanh x_2} \right)}, \quad Q = \frac{L_1}{\mu_1 p_o S_1 F},$$

onde comparecem os seguintes símbolos

$S_t$	- área da seção transversal do poro ( $m^2$ )	$t_j$	= $\mu_j/(\mu_j + \mu'_j) = D_j/(D_j + D'_j)$ é o $n^o$ de
$F$	- constante de Faraday (96500C/mol)		transferência dos cátions na zona j
$p_o$	- concentração de cátions e ânions na solução homogênea ( $mol/m^3$ )	$t'_j$	= $1 - t_j$ é o $n^o$ de transferência dos ânions na zona j
$j$	- índice associado às zonas 1 e 2 respectivamente, $j = 1, 2$	$s_j$	= $t'_j/t_j$
$\mu_j$	- mobilidade dos cátions na zona j ( $m^2/V.s$ )	$\theta_j$	= $1/t'_j = (1 + s_j)/s_j$
$\mu'_j$	- mobilidade dos ânions na zona j ( $m^2/V.s$ )	$L_j$	= comprimento da zona j
$D_j$	- difusividade dos cátions na zona j ( $m^2/s$ )	$x_j$	= $\frac{1}{2}L_j(iw\theta_j/2D'_j)^{\frac{1}{2}}$
$D'_j$	- difusividade dos ânions na zona j ( $m^2/s$ )	$A$	= $L_1/L_2$
		$B$	= $D_1/D_2 = D'_1/D'_2 = \mu_1/\mu_2 = \mu'_1/\mu'_2$ .

### Reescrita da função de Madden & Marshall

Vamos introduzir o conceito de “tempo de relaxação” em um processo de difusão, representado por  $\tau$ , como o tempo necessário para que mais de 63,2 % das partículas disponíveis hajam iniciado seu deslocamento por difusão, a partir de uma interface com concentração inicial dada, e vamos supor que tais partículas estejam contidas no espaço representado pela distância  $x_{rms}$  à interface. A relação que une  $x_{rms}$  e  $\tau$ , para íons difundindo-se com difusividade D, em uma solução eletrolítica ideal, vem dada pela relação de Einstein-Smoluchowsky (Bockris & Reddy, 1970, vol 1),

$$\tau = \frac{x_{rms}^2}{2D} \quad (2)$$

Se os íons atravessam uma membrana que apresenta diferentes coeficientes de seleção para os diferentes tipos de íons, como no presente caso, têm-se para o tempo de relaxação da difusão dos ânions, respectivamente nas zonas 1 e 2, a relação

$$\tau'_j = \frac{L_j^2}{2D'_j} \frac{\theta_j}{2}, \quad j = 1, 2, \quad (3)$$

em que  $\theta_j$  é o inverso do número de transferência dos ânions e  $L_j$  o comprimento das zonas respectivas. Da mesma maneira, o tempo de relaxação da difusão pelos cátions, através as zonas 1 e 2, vem dado por

$$\tau_j = \frac{L_j^2}{2D_j} \frac{\theta_j s_j}{2}, \quad j = 1, 2, \quad (4)$$

dessa forma, é possível reescrever a função  $Z_M$  na seguinte expressão equivalente

$$Z_M/Z_{M,o} = 1 - m_M \left(1 - \frac{1}{1 + \Psi}\right), \quad (5)$$

em que

$$\Psi = \frac{x_1 \mathcal{L}(x_1) + \frac{A/B}{\theta_2/\theta_1} x_2 \mathcal{L}(x_2)}{1 + \frac{A/B}{\theta_2/\theta_1}} \quad x_j = \left(\frac{1}{2} i w \frac{L_j^2}{2D'_j} \frac{\theta_j}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{i w \tau'_j}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$m_M = \frac{Z_{M,o} - Z_{M,\infty}}{Z_{M,o}}, \quad \mathcal{L}(x_j) = \frac{1}{\tanh(x_j)} - \frac{1}{x_j} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{A/B}{\theta_2/\theta_1} = \frac{L_2/\tau'_2}{L_1/\tau'_1}$$

sendo  $\mathcal{L}(x_j)$  a função de Langevin de argumento complexo  $x_j$ . Desta forma, a expressão de  $Z_M$  passa a depender dos seguintes parâmetros petrofísicos  $Z_{M,o}$ ,  $m_M$ ,  $\tau'_1$ ,  $\tau'_2$  e  $\gamma$ .

### Parâmetros petrofísicos em função dos parâmetros eletroquímicos

Utilizando para os parâmetros eletroquímicos os valores,  $D_1 = D_2 = 1,3 \times 10^{-9} m^2/s$ ,  $D'_1 = D'_2 = 2,0 \times 10^{-9} m^2/s$ ,  $s_1 = 1$  e  $s_2 = 0,001; 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50$ , variando  $\delta_M = L_2/(L_1 + L_2)$ , entre 0 e 100% e para  $L = L_1 + L_2 = 35 \mu m$ , temos : (i) Nas figuras 2 e 3, os tempos de relaxação dos cátions,  $\tau_1$  e  $\tau_2$  e ânions,  $\tau'_1$  e  $\tau'_2$  nas zonas 1 e 2 respectivamente; (ii) Na figura 4, as curvas da cargabilidade  $m_M$ . Um resultado inesperado é que  $0 \leq m_M \leq 0,5$  no presente modelo. Este resultado, embora frequente em dados experimentais, não é geral, o que evidencia uma limitação deste modelo; (iii) Na figura 5, as curvas de  $\gamma$ . Observa-se, neste gráfico, que o limite superior deste parâmetro, obtido quando  $\delta_M$  se aproxima e zero, pode crescer indefinidamente; (iv) Nas figuras 6, 7, 8 e 9 consideramos o comportamento da função  $Z_M/Z_{M,o}$ , para as zonas assumindo os comprimentos extremos dados por  $L = 35 \mu m$ ,  $3500 \mu m$ . Para cada valor do parâmetro  $s_2$  definido por 0,001; 0,50, estão mostrados o módulo e a fase desta função, com o parâmetro  $\delta_M$  assumindo os valores 3%, 10%, 30%, 50% e 90%. Desses gráficos concluímos que, para quaisquer que sejam os valores dos parâmetros utilizados,

existe um único pico na fase desta função, o que caracteriza mais uma limitação do referido modelo, quando no confronto com os dados experimentais.

### Conclusões

A função impedância associada ao modelo de Madden & Marshall foi reescrita, neste trabalho, em termos de 5 novos parâmetros de caráter petrofísico. A variação dessa função e dos novos parâmetros com os parâmetros eletroquímicos do modelo foi analisada.

Algumas limitações deste modelo são visíveis de imediato, como o valor da cargabilidade restrito ao intervalo 0 a 0,5 e a função impedância possuir um único máximo no módulo e na fase. Essas feições gerais do modelo resultarão facilmente em contradições com dados experimentais.

### Referências Bibliográficas

Angoran, Y. and Madden, T.R. , (1977) , Induced polarization - a preliminary study of its chemical basis: Geophysics, 42, 788-803.

Barreto, A.N. (1999), Descrição analítica da polarização elétrica observada em rochas contendo argila disseminada : um novo modelo. Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense - LENEPI, Macaé / RJ, 133 pp.

Bockris, J. O'M and Reddy, A.K.N. (1970) Modern electrochemistry, vols 1,2, Plenum Press.

Dias, C.A. (1968) A non grounded method for measuring electrical induced polarization and conductivity, Ph.D. Thesis, University of Califrnia-Berkeley, USA, 260 pp.

Dias, C.A. (1972) Analytical model for a polarizable medium at radio and lower frequencies, J. Geophys. Res., 77(26), 4945-4956.

Dias, C.A. (1998) Developments in a model to describe low frequency electrical polarization of rocks. Aceito para publicao na revista Geophysics.

Madden, T.R. and Marshall, D.J. (1959a), Electrode and Membrane Polarization, MIT Report to US Atomic Energy Commission, RME-3157.

Madden, T.R. and Marshall, D.J. (1959b), Induced polarization - A study of its causes and magnitudes in geologic materials, MIT Report to US Atomic Energy Commission, RME-3169.

Marshall, D.J. and Madden, T.R. (1959), Induced polarization - A study of its causes, Geophysics, 24(4), 790-816.

Olhoeft, G.R. (1985), Low frequency electrical properties, Geophysics, 50(12), 2492-2503.

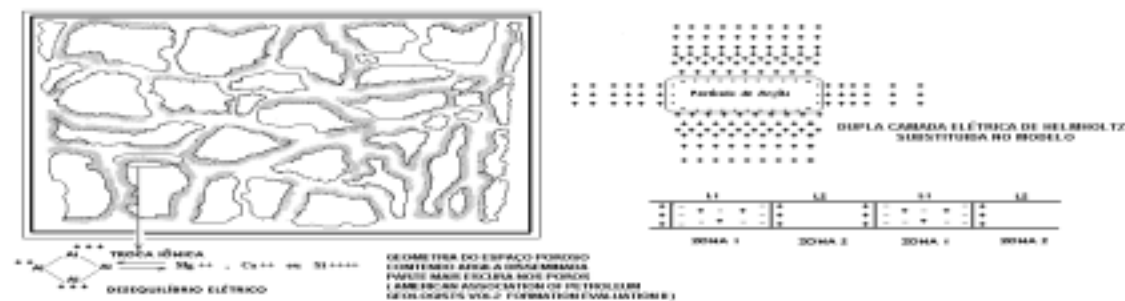


Figure 1: Modelo proposto por Madden & Marshall (1959 a,b), zona 1 é íon não seletiva mas não homogênea e a zona 2 é a de influência das partículas de argila, altamente cátion seletiva.

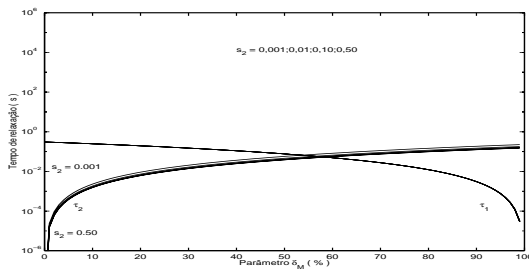


Figure 2:  $\tau_1$  e  $\tau_2$  em função do parâmetro  $\delta_M$ , variando o parâmetro  $s_2$ , com  $D_1 = D_2 = 1,3 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = L_1 + L_2 = 35 \mu m$ .

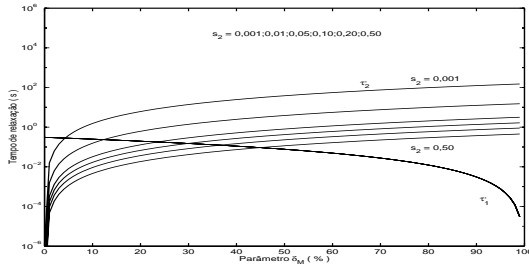


Figure 3:  $\tau'_1$  e  $\tau'_2$  em função do parâmetro  $\delta_M$ , variando o parâmetro  $s_2$ , com  $D'_1 = D'_2 = 2 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = L_1 + L_2 = 35 \mu m$ .

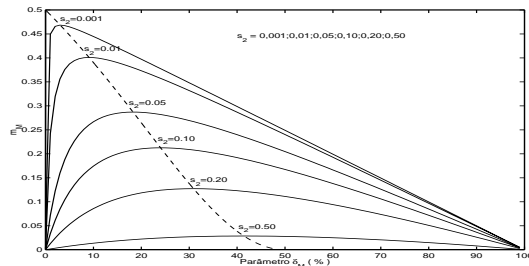


Figure 4: Cargabilidade  $m_M$  em função do parâmetro  $\delta_M$ , variando o parâmetro  $s_2$ , com  $B = 1$  e  $s_1 = 1$ .

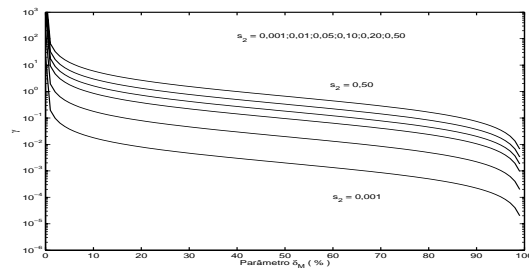


Figure 5: Parâmetro  $\gamma = \frac{A/B}{\theta_2/\theta_1}$  em função do parâmetro  $\delta_M$ , variando o parâmetro  $s_2$ , com  $B = 1$  e  $s_1 = 1$ .

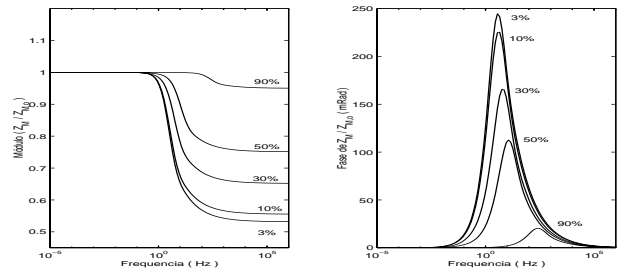


Figure 6: Curvas de  $Z_M/Z_{M,o}$  em função do parâmetro  $\delta_M = 3\%$ ;  $10\%$ ;  $30\%$ ;  $50\%$ ;  $90\%$  com  $s_2 = 0,001$ , para  $B = 1$ ,  $s_1 = 1$ ,  $D'_1 = D'_2 = 2 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = 35 \mu m$

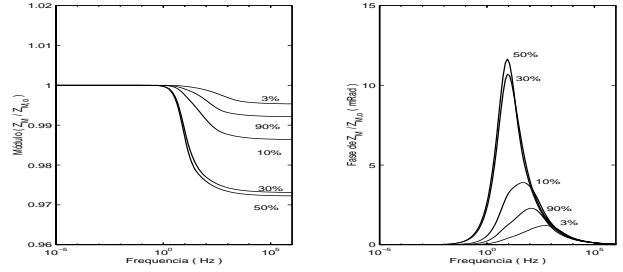


Figure 7: Curvas de  $Z_M/Z_{M,o}$  em função do parâmetro  $\delta_M = 3\%$ ;  $10\%$ ;  $30\%$ ;  $50\%$ ;  $90\%$  com  $s_2 = 0,50$ , para  $B = 1$ ,  $s_1 = 1$ ,  $D'_1 = D'_2 = 2 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = 35 \mu m$

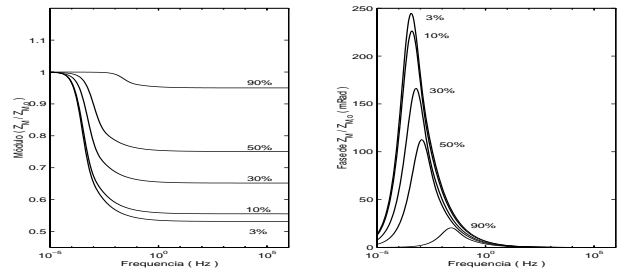


Figure 8: Curvas de  $Z_M/Z_{M,o}$  em função do parâmetro  $\delta_M = 3\%$ ;  $10\%$ ;  $30\%$ ;  $50\%$ ;  $90\%$  com  $s_2 = 0,001$ , para  $B = 1$ ,  $s_1 = 1$ ,  $D'_1 = D'_2 = 2 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = 3500 \mu m$

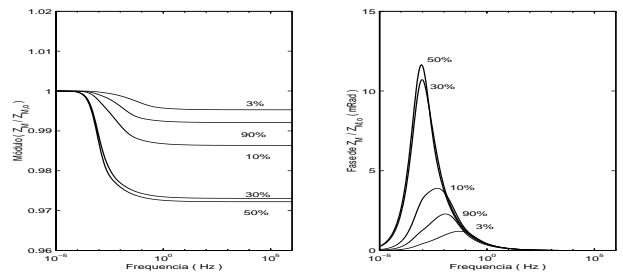


Figure 9: Curvas de  $Z_M/Z_{M,o}$  em função do parâmetro  $\delta_M = 3\%$ ;  $10\%$ ;  $30\%$ ;  $50\%$ ;  $90\%$  com  $s_2 = 0,50$ , para  $B = 1$ ,  $s_1 = 1$ ,  $D'_1 = D'_2 = 2 \times 10^{-9} m^2/s$  e  $L = 3500 \mu m$