



Capítulo

10

Geração, migração e caracterização do petróleo do Pré-sal da Bacia de Santos

AUTORES

Henrique Luiz de Barros Penteado¹ (hpenteado@petrobras.com.br), Alexandre Jaime Mello Vieira¹, André Luiz Durante Spigolon¹, Anna Eliza Svartman Dias¹, Carla Viviane Araujo², Carlos Pinto Fracalossi¹, Caroline Marchon Caetano¹, Cíntia Destez Fonseca de Medeiros Lima¹, Cleriston Ferreira Silva¹, Erica Tavares de Moraes¹, Eugênio Vaz dos Santos Neto³, Joelma Pimentel Lopes¹, Juliana Andrade Iemini¹, Krishna Milani Simões Silva¹, Laury Medeiros de Araújo², Maria Anna Abreu de Almeida dos Reis¹, Nolan Maia Dehler¹, Rogério Oliveira Espósito¹, Taíssa Rego Menezes¹, Victor Hugo Guimarães Pinto¹, Ygor dos Santos Rocha¹

¹ Petróleo Brasileiro S.A.

² Associação Brasileira de Geólogos do Petróleo (ABGP)

³ Consultor Independente

Palavras-chave: rocha geradora, petróleo, PVT, geoquímica, modelagem de sistemas petrolíferos, CO₂.

RESUMO

O objetivo deste capítulo é fornecer uma visão atualizada e abrangente das características das rochas geradoras e dos petróleos expulsos que posteriormente migraram para formar as grandes acumulações em reservatórios carbonáticos aptianos do pré-sal da Bacia de Santos, Brasil. As propriedades litológicas e geoquímicas das rochas lacustres potenciais ou efetivamente geradoras de idade Jiquiá são descritas no arcabouço estratigráfico da bacia. Os petróleos e suas frações líquida e gasosa são caracterizados em termos de suas propriedades físico-químicas

e geoquímicas, incluindo a origem e a evolução térmica interpretadas para a matéria orgânica de suas rochas geradoras, com base em um amplo leque de técnicas analíticas que permitem investigar compostos de diferentes faixas de pesos moleculares. As modelagens numéricas de sistemas petrolíferos, apoiadas por informações geológico-geoquímicas, permitiram reconstituir as histórias de geração, expulsão e migração do petróleo a partir dos baixos deposicionais onde se encontram as rochas geradoras maduras até as trapas estruturais situadas na base da espessa sequência evaporítica aptiana onde o petróleo gradualmente preencheu o espaço poroso e se acumulou. Pelo fato dos petróleos do pré-sal da Bacia de Santos conterem teores variáveis de CO_2 , são apresentados dados analíticos, experimentais e de simulação que possibilitam a caracterização das variações verticais e laterais de sua concentração nas acumulações conhecidas, da origem desse gás, e dos efeitos que o CO_2 causa quando misturado ao petróleo em diferentes proporções e sequências de preenchimento em condições de reservatório.

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas do século XX, a seção do pré-sal na Bacia de Santos, diferentemente da seção cronocorrelata na Bacia de Campos, não foi considerada um objetivo exploratório prioritário devido às elevadas profundidades em que se encontra, resultado da evolução do seu arcabouço de espessos pacotes sedimentares e devido às altas taxas de sedimentação durante o Meso e o Neocretáceo. Limitações tecnológicas, como a qualidade dos dados de sísmica de reflexão, que não permitiam uma visualização razoável da seção pré-sal, e a capacidade de perfuração em condições de altas temperaturas e pressões previstas para as grandes profundidades somente começaram a ser gradualmente superadas na década de 1990, quando apenas alguns poucos poços atingiram o pré-sal em posições relativamente proximais da bacia (Pereira e Macedo, 1990; Chang *et al.*, 2008).

Com a intensificação da atividade exploratória na Bacia de Santos a partir de meados da década de 1990 e início dos anos 2000, petróleos recuperados em reservatórios cretácicos acima da seção evaporítica, e até mesmo em turbiditos do Cenozoico, revelaram características geoquímicas distintivas de origem a partir de rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres, ou seja, sugestivas da existência de um sistema petrolífero com geração na seção do pré-sal. Com a perfuração dos poços pioneiros nas locações Parati (1-RJS-617D-RJ) e Tupi (1-RJS-628-RJ) em 2006 e a descoberta das primeiras acumulações de petróleo no pré-sal, confirmou-se a existência de um sistema petrolífero longamente conjecturado

desde os anos 1990 por geólogos e geofísicos atuando na Bacia de Santos. Nos últimos anos da década de 2000, novos poços nos blocos BM-S-8 a 11, cobrindo áreas cada vez maiores e levando à descoberta de vários campos de petróleo, permitiram estender ainda mais a compreensão da abrangência e da pujança do sistema petrolífero baseado nas rochas geradoras, reservatórios e trapas do pré-sal na Bacia de Santos.

Neste capítulo apresenta-se o estado da arte do conhecimento relativo à geração, migração e caracterização dos petróleos, bem como da ocorrência do dióxido de carbono (CO₂) neles contido, no pré-sal da Bacia de Santos. Não obstante a ocorrência de petróleos gerados a partir de rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres do pré-sal em reservatórios do pós-sal da Bacia de Santos, a discussão se concentrará apenas naqueles acumulados em reservatórios subjacentes aos sais aptianos. Para tanto, recorre-se a um vasto acervo de conhecimento proveniente de disciplinas geocientíficas fortemente baseadas em técnicas analíticas experimentais e em simulações numéricas.

Inicialmente, serão apresentados os aspectos relativos às suas rochas geradoras, em particular a riqueza, a qualidade (relacionadas ao ambiente deposicional dessas rochas) e a maturação da matéria orgânica. Em seguida, serão abordadas as características físico-químicas gerais e a distribuição geográfica e estratigráfica dos petróleos acumulados no pré-sal da Bacia de Santos. As características físico-químicas e geoquímicas do petróleo são discutidas com foco no entendimento

de sua origem, evolução térmica e alterações pós-acumulação. Para tanto, um amplo espectro de resultados de análises laboratoriais é utilizado. Com base em técnicas de estatística multivariada aplicadas sobre os parâmetros geoquímicos, procedeu-se à classificação das famílias de petróleos. Considerando-se a distribuição geográfica dessas famílias, integrando-se com o contexto estrutural dos depocentros na bacia, e empregando-se simulações numéricas dos processos dos sistemas petrolíferos, foi possível inferir a localização das cozinhas geradoras, as rotas de migração e as áreas de acumulação do petróleo do pré-sal da Bacia de Santos.

Os petróleos do pré-sal da Bacia de Santos contêm teores variáveis de CO₂, como será descrito também neste capítulo. A origem do CO₂ e seus mecanismos formadores são discutidos em função das informações disponíveis e do conhecimento atual. Visando ao entendimento dos efeitos que a mistura com CO₂ causa sobre o petróleo, experimentos laboratoriais que objetivaram reproduzir a sequência de eventos responsáveis por condicionar essa mistura sob condições de pressão e temperatura de reservatório são aqui reportados.

Por fim, os principais resultados destes estudos são sumarizados como conclusões.

2. ROCHA GERADORA E POTENCIALMENTE GERADORA

A seção-tipo da rocha geradora depositada em ambiente lacustre do pré-sal foi definida

na Bacia de Campos, no poço 3-RJS-0168-RJ (Dias *et al.*, 1987). Essa seção-tipo compreende intervalos ricos em matéria orgânica no Andar Jiquiá (local), entre a Discordância Pré-Jiquiá (DPJ) e a Discordância Pré-Alagoas (DPA), definidas pelas biozonas NRT-009 e NRT-010 cronocorrelatas ao Aptiano Médio, no Cretáceo Inferior. Na Bacia de Campos, a seção geradora Jiquiá foi amostrada em 99 poços e, devido à grande quantidade de dados de rocha, foi possível discriminar a biozona OS-1000 (Silva-Telles, 1992) como principal intervalo gerador. Na Bacia de Santos, apesar de somente poucos poços terem sido perfurados abaixo da Discordância Pré-Jiquiá (DPJ), a amostragem dos intervalos de rocha geradora ocorreu em 39 poços na seção do Andar Jiquiá, na Sequência K38, da Formação Itapema (mais detalhes sobre a estratigrafia da Bacia de Santos podem ser encontrados nos Capítulos 7 e 8).

Esta seção 2 tem como foco discorrer sobre as propriedades e características geoquímicas (carbono orgânico total ou COT, dados de pirólise *Rock-Eval* e análise óptica) das rochas geradoras do Andar Jiquiá da Bacia de Santos, dentro do contexto paleofisiográfico deposicional, no empilhamento do arcabouço estratigráfico dos tratos de sistemas deposicionais de nível de lago alto e de lago baixo. Adicionalmente, são tecidas inferências sobre as condições redox do ambiente deposicional, o enriquecimento e a preservação da matéria orgânica nas fácies carbonática (*mudstones*), carbonático-siliciclástica (margas) e siliciclástica (folhelhos). Resultados de estudos sedimentológicos e geoquímicos dos níveis delgados portadores de matéria

orgânica na Formação Barra Velha reconhecidos como superfície de inundação máxima (SIM) são brevemente apresentados.

Para a caracterização das rochas potencialmente geradoras e das geradoras efetivas, foram utilizadas amostras laterais e de testemunhos de poços para análises nos laboratórios do Centro de Pesquisas Leopoldo A. M. de Mello (CENPES-Petrobras, Rio de Janeiro). A avaliação analítica compreendeu a determinação do teor de carbono orgânico total (COT, % em massa), do resíduo insolúvel (RI, % em massa, que é a fração siliciclástica da rocha que não é dissolvida sob ataque de ácido clorídrico quente), análises de pirólise *Rock-Eval* (e.g. Peters e Cassa, 1994; Behar *et al.*, 2001) para determinação da fração de petróleo livre na rocha (S_1 em kg HC/ton rocha), do potencial gerador de petróleo (S_2 em kg HC/ton rocha), da quantidade de CO_2 produzida a partir da decomposição térmica da matéria orgânica (S_3 em mg CO_2 /g rocha) e da temperatura no pico máximo de geração (Tmax em °C). Esses parâmetros possibilitaram a identificação do tipo de querogênio por meio dos índices de hidrogênio (IH, em mg HC/g COT) e de oxigênio (IO em mg CO_2 /g COT), e a determinação de seu estágio de maturação térmica (Tmax). Para a caracterização dos tipos de matéria orgânica, foram adicionalmente empregadas técnicas de microscopia óptica, com procedimentos de análise de Palinofácies para o exame dos componentes orgânicos particulados e de Petrografia Orgânica para a avaliação da maturação. Os parâmetros de maturação utilizados incluíram as análises de Índice de Coloração de Esporos (ICE) e a medição direta de propriedades ópticas, como a reflectância da

vitritina (Ro%) e do betume sólido (Barnard *et al.*, 1976; Trigüis, 1986; Taylor *et al.*, 1998; Hackley *et al.*, 2015; Mendonça Filho e Borrego, 2017), bem como a fluorescência qualitativa, em complemento ao Tmax da pirólise *Rock-Eval*. Perfis elétricos de poços, em especial os de raios gama, resistividade e densidade, auxiliaram na identificação e posicionamento de intervalos ricos em matéria orgânica.

2.1. Carbono orgânico e pirólise Rock-Eval

Na Bacia de Campos, segundo estudos internos da Petrobras, a seção rica em matéria orgânica do Andar Jiquiá apresenta ótimas características para geração de petróleo, com teores de carbono orgânico (COT) médios (entre 1,07 e 2,4%) e potencial gerador (S_2 da pirólise *Rock-Eval*) médio (entre 14 e 28 kg HC/ton rocha), atingindo espessuras da ordem de 300 m.

Na Bacia de Santos ainda não existe a definição formalizada de uma seção-tipo da rocha geradora depositada em ambiente lacustre do pré-sal. Os intervalos ricos em matéria orgânica encontram-se no Andar Jiquiá (local), definido entre as biozonas NRT-008 e NRT-010, no Aptiano Médio (Figura 2.1.1). Nessa seção, os melhores registros de riqueza orgânica, de modo análogo aos da Bacia de Campos, foram constatados na biozona OS-1000 (em especial na OS-1010), com teores de COT atingindo 18% e Índice de Hidrogênio (IH) máximo de 998 mg HC/g COT, resultando em um potencial gerador excelente, de até 160 kg HC/ton rocha. A análise de palinofácies permite caracterizar o predomínio da matéria

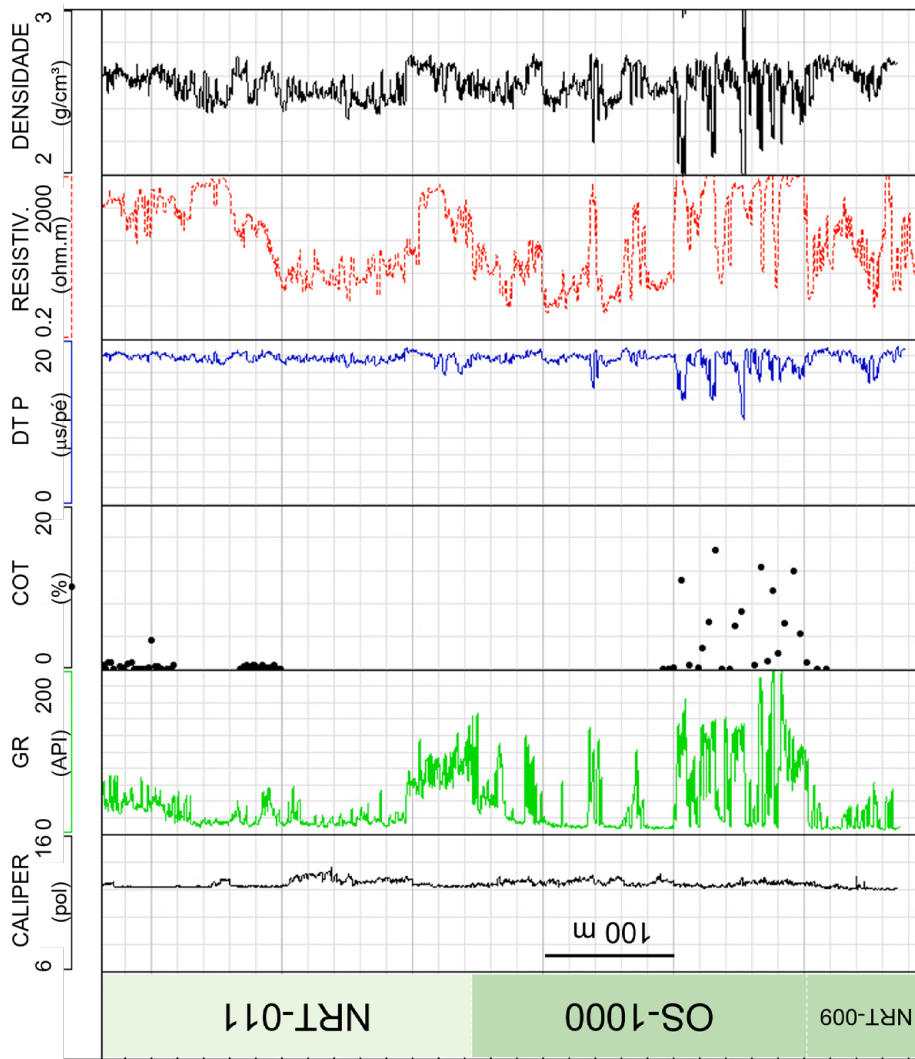
orgânica do Grupo Amorfo, subgrupo MOA (MOA – Matéria Orgânica Amorfa *sensu* Tyson, 1995; Araujo *et al.*, 2000; Menezes *et al.*, 2008; Mendonça Filho *et al.*, 2010; Menezes, 2015; Mendonça Filho e Borrego, 2017).

Em perfis elétricos, a seção geradora do Jiquiá da biozona OS-1000, que contém a maior riqueza em carbono orgânico, se expressa por uma correspondência entre o aumento do COT e o aumento da radioatividade no perfil de raios gama, da resistividade e do tempo de trânsito no perfil sônico, acompanhados pela diminuição da densidade (Figura 2.1.1). O perfil da Figura 2.1.1 exemplifica a acomodação sedimentar de cerca de 250 m de espessura na biozona OS-1000, dos quais mais de 100 m contêm fácies enriquecidas em carbono orgânico, relacionadas ao depocentro regional de Araruama.

No arcabouço estratigráfico definido no Capítulo 8, a acomodação deposicional da seção geradora do Jiquiá ocorreu entre o topo da Sequência K36 e o topo da K38. Nos grandes depocentros regionais mapeados sismicamente (Araruama, Ilha Grande e Paranaguá; Capítulo 7), a seção geradora do Jiquiá se depositou na forma de sinéclise, enquanto nos depocentros locais sua deposição está condicionada pelas clássicas geometrias alongadas com rampa e borda falhada. O intervalo

estratigráfico contendo as fácies ricas em carbono orgânico é caracterizado pelo empilhamento de fácies siliciclástica (folhelhos, com resíduo insolúvel ou RI > 70%), siliciclástico-carbonática (margas, RI entre 30 e 70%) e carbonática (*mudstones*, RI <30%).

A expressão máxima da concentração do carbono orgânico ocorre nos folhelhos (COT entre 6% e 18%), e a menor nos *mudstones* carbonáticos (COT < 3%; Figura 2.1.2a). Interpreta-se que a menor concentração do COT nos *mudstones* carbonáticos e a maior nos folhelhos constitua uma resposta ao processo de diluição da matéria orgânica sedimentar pela matriz mineral, visto que a menor taxa de sedimentação do folhelho (em torno de quatro a cinco vezes inferior à do *mudstone*) resulta na diminuição da concentração de COT no *mudstone* nessa mesma proporção ao se assumir uma produtividade orgânica primária constante no tempo. As fácies siliciclástico-carbonáticas (margas) se caracterizam pelo aumento do COT (3% a 9%) e da fração siliciclástica (RI entre 30% e 70%), correspondendo o conjunto de fácies associadas a ciclos formados entre um período de aridez (*mudstone*) e um de aumento de umidade (folhelho). O ciclo completo compreende os tratos de sistemas deposicionais de nível de lago alto e de nível de lago baixo, repetindo-se inúmeras vezes.



CRONOESTRATIGRAFIA		BIOESTRATIGRAFIA		
Sistema	Andar	Andar Local	Subzona	
Cretáceo Inferior	Aptiano	Alagoas	NRT-011	
			NRT-010	
			OS-1100	
	Barreniano	Jiquiá	OS-1000	OS-1020
				OS-1010
				OS-1005
	Hauteriviano	Aratu	NRT-009	NRT-009.3a
				NRT-009.1
	Valanginiano		Rio da Serra	NRT-008
				NRT-08.3

Figura 2.1.1: Carta estratigráfica esquemática à esquerda, com os andares locais na Bacia de Santos. Empilhamento estratigráfico da rocha geradora do Jiquiá na Sequência K38, entre as zonas bioestratigráficas NRT-008 e NRT-010. À direita, detalhe em perfis elétricos da biozona OS-1000 com o aumento conspícuo do Carbono Orgânico Total (COT) associado ao aumento da radioatividade no perfil de raios gama (GR), da resistividade e do tempo de trânsito no perfil sônico (redução de DT P), e acompanhado pela diminuição da densidade. Diâmetro do poço na trilha do perfil de CALIPER.

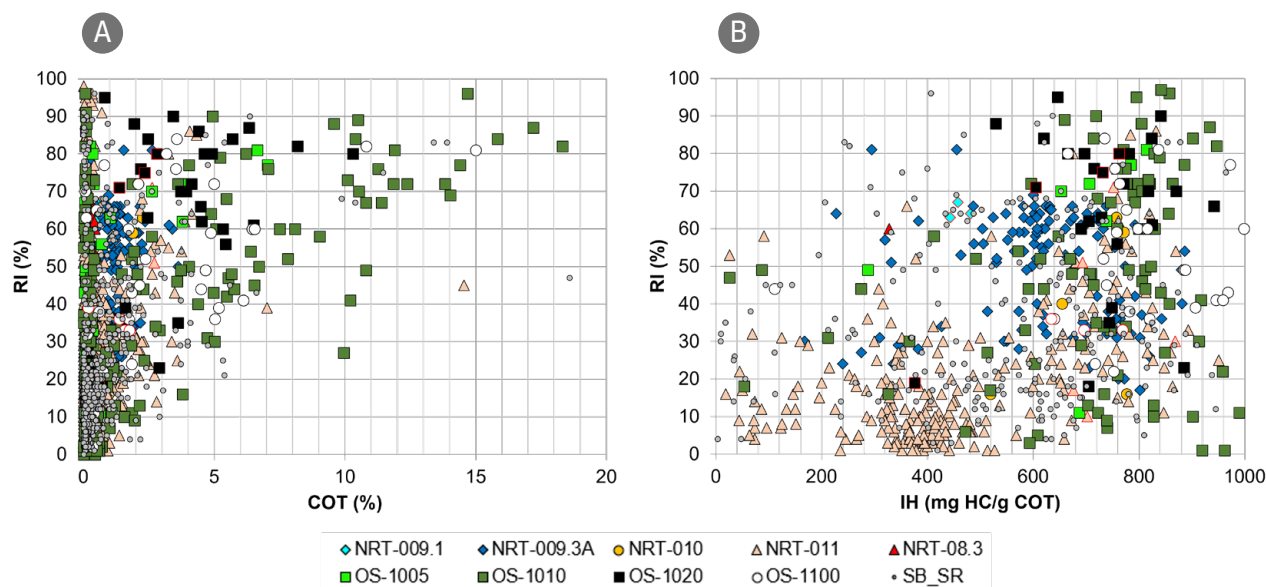


Figura 2.1.2: Gráficos do resíduo insolúvel (RI em %) versus teor de carbono orgânico total (COT em %; a) e versus o Índice de Hidrogênio (IH em mg HC/g COT; b) para as amostras das subzonas bioestratigráficas do Andar Jiquiá (local), Aptiano Médio (Figura 2.1.1; SB_SR: biozona indeterminada) da Bacia de Santos.

No caso do exemplo da Figura 2.1.1, alcança-se a ocorrência de oito ciclos expressos pelo aumento da radioatividade no perfil de raios gama devido ao aumento do potássio dos argilominerais e ao enriquecimento relativo do urânio (observado no perfil de raios gama espectral). O enriquecimento relativo do urânio no perfil gama espectral é sugestivo de condições anóxicas do substrato deposicional (< 0,5 mL O₂/L água), principalmente nas superfícies de inundação máxima (SIM). As SIM estão associadas aos maiores teores de COT e às melhores condições de preservação da matéria orgânica, com o Índice de Hidrogênio atingindo seu máximo (IH superior a 700 mg HC/g COT). Todavia, embora se registrem os maiores valores de IH nas proximidades da SIM, a resposta do grau de preservação da matéria orgânica, expressa por valores variáveis de IH nos tratos de sistemas deposicionais de níveis alto e baixo do lago, indica maior oscilação no potencial redox. Nos ciclos

de aridez, as fácies carbonáticas (*mudstones*) registram valores de IH entre 200 e 980 mg HC/g COT (Figura 2.1.2b), apontando para uma grande variação no potencial redox do ambiente sedimentar, entre regime anóxico e disóxico. Nos ciclos de aumento de umidade e de maior aporte de argila, nas fácies siliciclástico-carbonáticas (margas), a variação no resíduo insolúvel de 30% para 70% não se reflete em uma correlação positiva com o aumento do grau de preservação, visto que os valores de IH oscilam predominantemente entre 500 e 900 mg HC/g COT, independentemente da variação do RI (Figura 2.1.2b). As fácies siliciclásticas (folhelhos, RI > 70%) que representam o clímax dos ciclos de nível alto do lago se caracterizam por valores de IH oscilando entre 600 e 900 mg HC/g COT, também sem uma tendência de correlação com o aumento da fração argilosa, porém denotando melhoria das condições de anoxia no ambiente deposicional.

A variação do teor de carbono orgânico total (COT) com o Índice de Hidrogênio (IH) se caracteriza por larga dispersão do IH nas fácies carbonáticas (RI < 30%, *mudstones*; Figuras 2.1.2b e 2.1.3). Embora as fácies *mudstones* se caracterizem pelos menores teores de COT (< 3%), a variação do IH entre 200 e 998 mg HC/g COT denota que a menor concentração do COT decorra do processo de diluição da matéria orgânica pela matriz mineral carbonática, e não necessariamente de condições desfavoráveis de anoxia e preservação da matéria orgânica no ambiente deposicional. Por sua vez, a grande variação do IH nos

mudstones sugere forte oscilação no potencial redox, alternando-se condições disóxicas com anóxicas, explicitadas pelas fortes variações do IH no intervalo de COT inferior a 3%. Nas fácies siliciclástico-carbonáticas (margas) e fácies siliciclásticas (folhelhos) com COT > 3%, observa-se que o IH aumenta exponencialmente com o COT, com o teor de COT atingindo mais de 18% e o IH até 933 mg HC/g COT, denotando que o melhor grau de preservação se associa com o aumento do aporte da matéria orgânica e a intensificação de condições anóxicas no substrato deposicional (Figura 2.1.3).

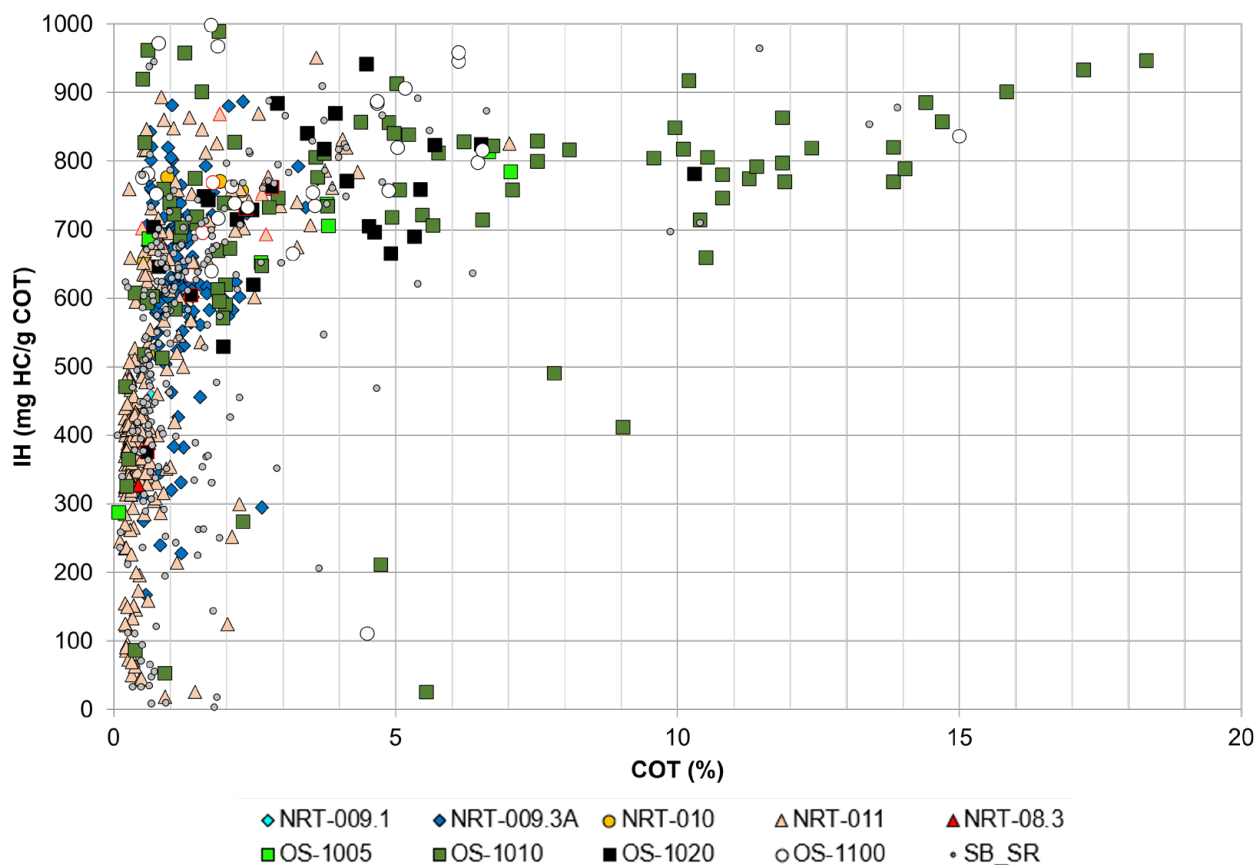


Figura 2.1.3: Gráfico do teor de carbono orgânico total (COT) versus o Índice de Hidrogênio (IH) para as amostras das subzonas bioestratigráficas do Andar Jiquiã (local), Aptiano Médio da Bacia de Santos (Figura 2.1.1; SB_SR: biozona indeterminada). As fácies carbonáticas (RI < 30% na Figura 2.1.2) se caracterizam pelos menores teores de COT (< 3%) e alta variabilidade de IH (entre 200 e 980 mg HC/g COT). Nas fácies siliciclástico-carbonática (margas) e siliciclástica (folhelhos, RI > 70% na Figura 2.1.2) com COT > 3%, observa-se um padrão de crescimento exponencial na correlação entre o COT e IH.

A boa correlação exponencial entre o aumento do COT e do IH (Figura 2.1.3) se traduz por um aumento quase linear do potencial gerador (S_2) com o COT para as amostras das subzonas bioestratigráficas do Andar Jiquiá (Figura 2.1.4). As fácies carbonáticas caracterizadas pelos menores teores de COT (< 3%) apresentam S_2 de até 20 kg HC/ton rocha. As fácies siliciclástico-carbonáticas (margas) e siliciclásticas (folhelhos) se caracterizam por S_2 entre 20 e 170 kg HC/ton rocha, correspondendo a um potencial gerador bom a excelente na escala de Peters e Cassa (1994).

Existe a possibilidade de que a deposição das fácies geradoras do Jiquiá esteja relacionada ao evento anóxico global OAE1a. Esse evento, denominado de Selli (Schlanger e Jenkyns, 1976), originou-se pelo aquecimento global no Cretáceo (125 a 121 Ma) associado ao vulcanismo submarino de formação do platô oceânico do Ontong Java Plateau e pelo vulcanismo subaéreo do Platô de Kerguelen. Essa intensa atividade vulcânica teria provocado o aumento da pressão parcial do CO_2 (pCO_2) na atmosfera do planeta em mais de seis vezes (2000 ppm), causando aumento do intemperismo continental e de aporte de nutrientes (P, Ni e Fe) às áreas sedimentares, promovendo grande fertilização nos oceanos e nos corpos aquosos continentais (Erba *et al.*, 2015). Tais atividades vulcânicas teriam constituído o gatilho para o aumento generalizado da bioprodutividade primária

e a indução da formação de ambientes anóxicos em escala global. De acordo com Dias (2005), esse período denominado *greenhouse* encontra-se caracterizado no sul do Gondwana, onde folhelhos ricos em matéria orgânica amorfa foram amostrados no Platô das Malvinas (poço DSDP-511) e em poços perfurados na Bacia de Orange (África do Sul), o que expressa a alta produtividade primária vigente no Oceano Atlântico Sul Meridional.

Na Sequência K46-48 da Formação Barra Velha, principal reservatório do pré-sal, que se estende da Discordância Pré-Alagoas (DPA) até a base da sequência evaporítica K50 da Formação Ariri (Capítulo 8), constatou-se a presença de intervalos de expressão milimétrica a centimétrica com enriquecimento em COT na porção superior do reservatório. O intervalo com melhor potencial gerador caracteriza-se por um teor de COT atingindo até 7% e IH entre 400 e 981 mg HC/g COT, acompanhados por aumento do RI e do teor em enxofre, em correlação positiva com a resposta do perfil de raios gama espectral. Esses parâmetros indicam que a baixa alcalinidade do meio deposicional teria inibido a precipitação carbonática, ocasionando como resposta o aumento do resíduo insolúvel que registra uma fácies de afogamento nesta seção, identificada como SIM (intervalo com picos no perfil de raios gama na porção mediana da biozona NRT-011, Figura 2.1.1).

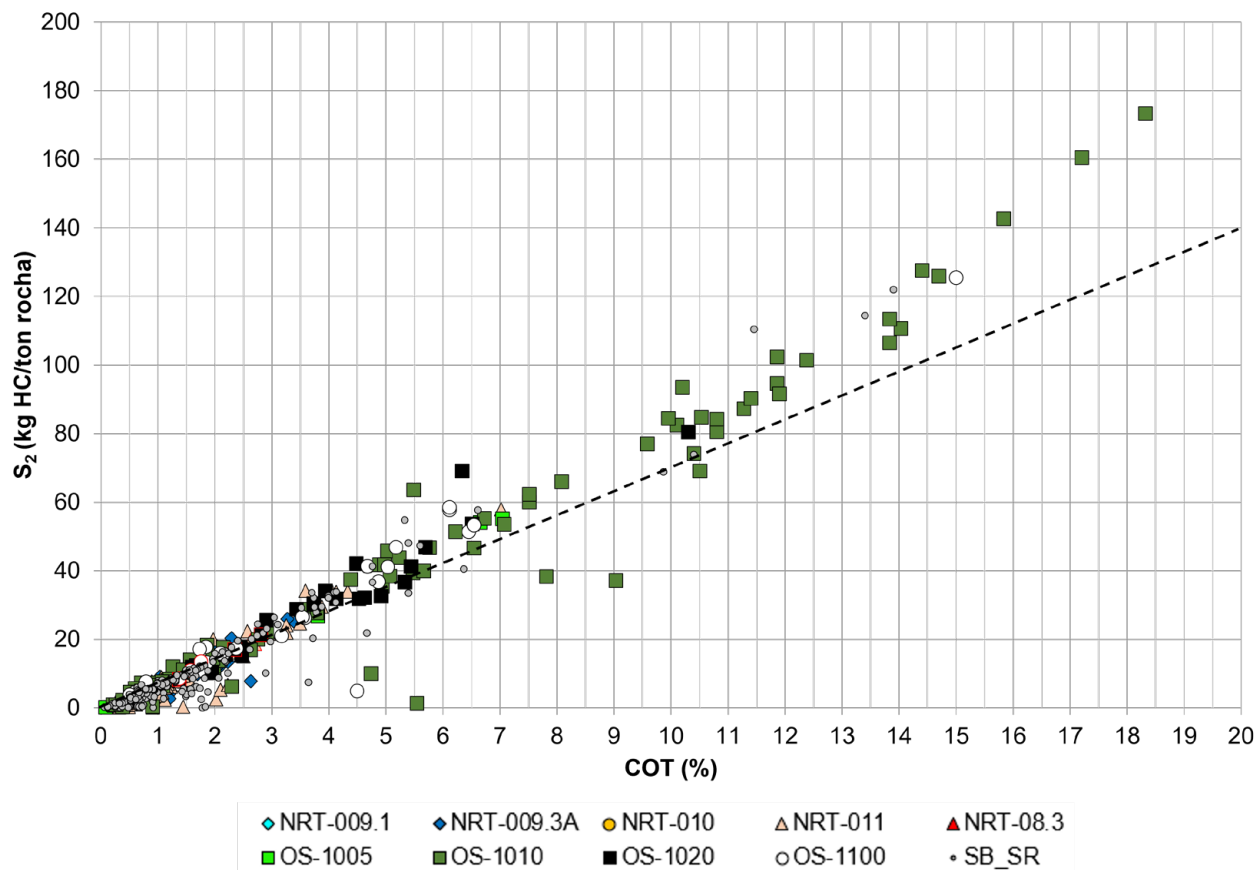


Figura 2.1.4: Correlação entre o teor de carbono orgânico total (COT em % massa) e o potencial gerador (S_2 em kg HC/ton rocha) para as amostras das subzonas bioestratigráficas do Andar Jiquiá (local), Aptiano Médio da Bacia de Santos (Figura 2.1.1; SB_SR: biozona indeterminada). A linha tracejada corresponde ao limite entre querogênio tipo I ($IH > 700$ mg HC/g COT) e tipo II ($IH < 700$ mg HC/g COT). As fácies carbonáticas caracterizadas pelos menores teores de COT ($< 3\%$) apresentam S_2 de até 20 kg HC/ton rocha. As fácies siliciclástico-carbonática (margas) e siliciclástica (folhelhos) predominantemente com COT $> 3\%$ se caracterizam por S_2 entre 20 e 170 kg HC/ton rocha.

2.2. Microscopia óptica: palinofácies e petrografia orgânica

Pela caracterização da matéria orgânica por microscopia óptica, a seção geradora no Andar Jiquiá, na Sequência K38, apresenta fácies orgânica típica de deposição em períodos de elevada produtividade primária, sob condições disóxicas-anóxicas no substrato deposicional e na coluna d'água, de regime hidrodinâmico de baixa energia, e de regime hídrico oscilando entre nível de lago alto na deposição das fácies siliciclástico-carbonáticas (margas) e siliciclásticas (folhelhos), e de

nível de lago baixo na deposição das fácies carbonáticas (*mudstones*). Nessas condições, ocorreu a deposição de matéria orgânica do tipo I, correlacionável na análise de palinofácies ao Grupo Amorfo (Figura 2.2.1), subgrupo Matéria Orgânica Amorfa ou MOA (*sensu* Tyson, 1995; Araujo *et al.*, 2000; Menezes *et al.*, 2008; Mendonça Filho *et al.*, 2010; Menezes, 2015; Mendonça Filho e Borrego, 2017). Nas seções imaturas, esse predomínio da MOA se correlaciona diretamente com o aumento de COT. No geral, a matéria orgânica tem intensa coloração de fluorescência, em

boa correlação com os elevados Índices de Hidrogênio (até 998 mg HC/g COT), aspecto grumoso e, por vezes, constitui uma mistura de material derivado de fitoplâncton e/ou bactérias e de material mucilaginoso que sofreu re-trabalhamento microbiológico em condições redutoras. Há ainda raras ocorrências de esporomorfos (Grupo Palinomorfo, Figura 2.2.1H) e constituintes do Grupo Fitoclasto. Em uma correlação da análise de palinofácies com a composição macerálica, esse tipo de matéria orgânica corresponde, predominantemente, à betuminita e, suplementarmente, à lamalginita (Taylor *et al.*, 1998; Kus *et al.*, 2017; Pickel *et al.*, 2017; Figuras 2.2.1I e J). Destaca-se ainda a presença de betume sólido, produto secundário cuja abundância relativa é proporcional à ocorrência de betuminita/MOA, o que sugere sua formação singenética deposicional (Fonseca *et al.*, 2019; Sanei, 2020; Figura 2.2.1I). Os parâmetros ópticos de maturação obtidos apresentam valor de reflectância da vitrinita (Ro) de no máximo 0,63%, indicativo de início de janela de óleo. Por outro lado, as amostras estudadas que foram submetidas a maiores soterramentos e temperaturas têm Tmax da pirólise *Rock-Eval* entre 445 e 447 °C e Ro entre 0,9 e 1,20%, estando, portanto, dentro da janela de geração de óleo.

Na seção do Andar Alagoas da Formação Barra Velha, no intervalo superior do reservatório principal do pré-sal, as fácies siliciclástico-carbonáticas contêm níveis milimétricos a centimétricos enriquecidos em matéria orgânica (COT até 7% e IH até 981 mg HC/g COT), correspondendo, pelas análises ópticas, a querogênio do tipo I-II. A associação

de palinofácies é composta pelo predomínio do Grupo Amorfo, com elevados percentuais tanto do subgrupo MOA *sensu* Tyson (1995; Figuras 2.2.2A e B) quanto do subgrupo MOA oriundo da atividade de bactérias fotossintetizantes (*matière organique pelliculaire, sensu* Combaz, 1980; Mendonça Filho *et al.*, 2010; Figuras 2.2.2C e D). Nota-se ainda um aumento na abundância relativa do Grupo Palinomorfo, representado principalmente por esporomorfos (Figura 2.2.2H), em relação à fácies orgânica da geradora do Andar Jiquiá. A correlação com a composição macerálica indicou que esse tipo de material orgânico consiste majoritariamente em lamalginita, sugerindo outro precursor botânico (Figuras 2.2.2E, F e G). As sequências com esse potencial gerador perfuradas até o momento encontram-se estratigraficamente próximas à base dos evaporitos, sob temperaturas ao tempo presente inferiores a 100°C, registrando, na maioria das amostras analisadas, imaturidade térmica, com ICE de até 3, valores de Ro de até 0,3-0,35% (Figura 2.2.2H), e Tmax da pirólise *Rock-Eval* de 430°C, à exceção de algumas áreas afetadas por intrusões ígneas (Figura 2.2.2I). Além disso, as análises microscópicas possibilitaram identificar a presença de betume sólido com características de baixa e alta evolução térmica (Figura 2.2.2J) nos intervalos mais ricos em matéria orgânica do Andar Alagoas.

Em suma, a interpretação dos dados de COT, pirólise *Rock-Eval* e análise óptica das rochas geradoras e potencialmente geradoras do pré-sal pode ser resumida em sete tópicos:

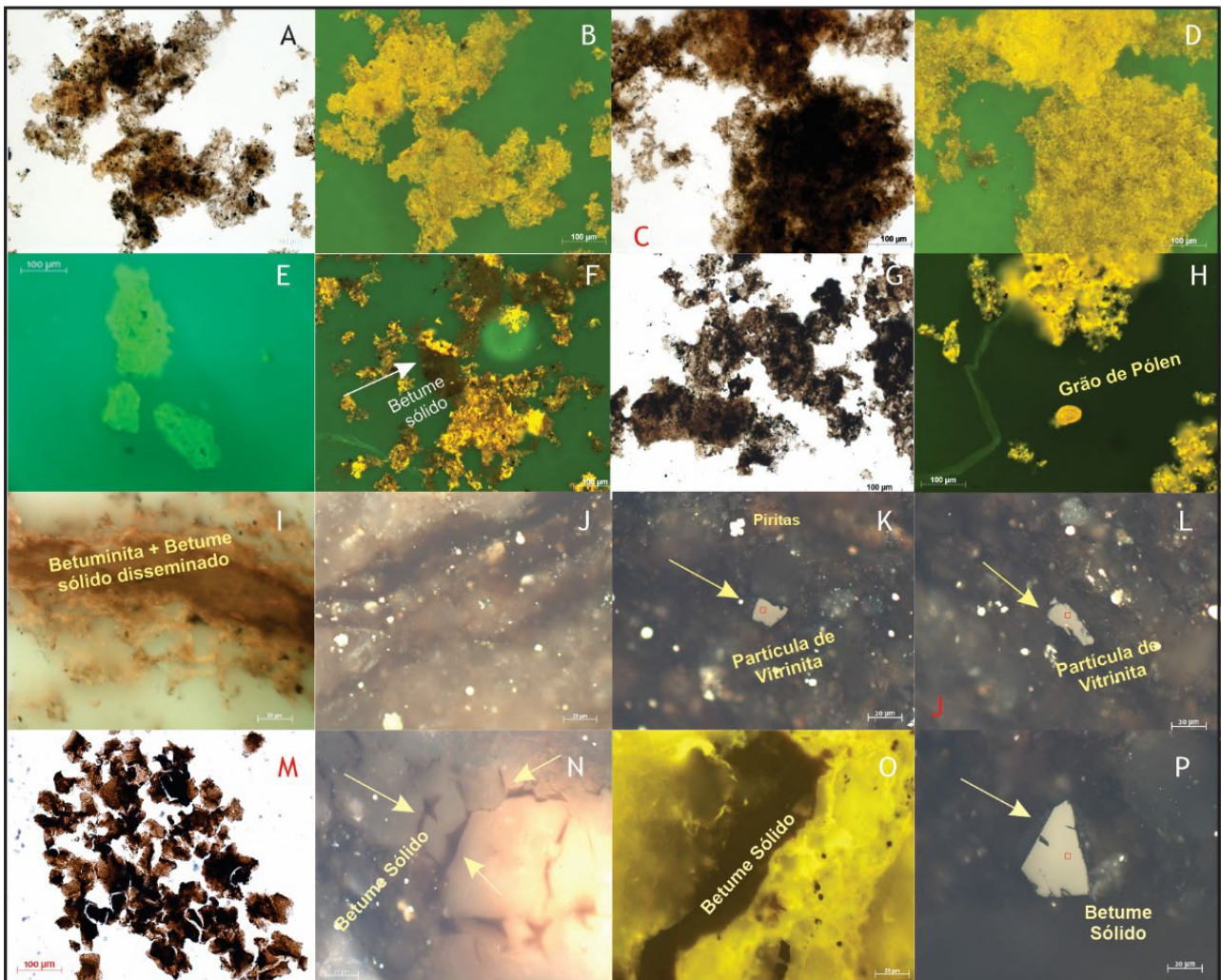


Figura 2.2.1: Fotomicrografias da matéria orgânica dispersa e produtos secundários em níveis ricos em matéria orgânica do Andar Jiquiá, Bacia de Santos, caracterizados pelas técnicas de microscopia óptica. Fotomicrografias A a H: predomínio do Grupo Amorfo, subgrupo MOA (*sensu* Tyson, 1995) exibindo aspecto denso, grumoso, por vezes em placas (padrão *flat*) ou aspecto “gelatinoso” (gelificado) com coloração caramelo (luz branca transmitida - fotomicrografias A e C) e intensa coloração de fluorescência (fotomicrografias B, D, E e F). No detalhe: ocorrência frequente de betume sólido (fotomicrografia F). Predomínio do subgrupo MOA com coloração marrom escuro devido ao estágio mais avançado de maturação (luz branca transmitida em lâmina de concentrado de querogênio; fotomicrografia G). Grão de pólen do gênero *Classopollis* sp. (Grupo Palinomorfo; fotomicrografia H). Fotomicrografias I e J: *plug* de concentrado de querogênio ilustrando o maceral primário betuminita associado ao betume sólido singenético (modo fluorescência e luz branca refletida a óleo de imersão, respectivamente). Fotomicrografias K e L: partículas de vitrinita em *plug* de concentrado de querogênio e seção polida de rocha total, respectivamente, sob luz branca refletida a óleo de imersão. Fotomicrografia M: betume sólido em lâmina de concentrado de querogênio sob luz branca transmitida. Fotomicrografias N e O: betume sólido em seção polida de rocha total sob luz branca refletida e luz azul incidente a óleo de imersão, respectivamente. Fotomicrografia P: betume sólido de baixa maturação (*plug* de concentrado de querogênio sob luz branca refletida a óleo de imersão).

1. No Andar Jiquiá, na Sequência K38 da Formação Itapema, os maiores registros do enriquecimento em matéria orgânica ocorrem na biozona OS-1000, com espessuras superiores a 100 m, constatados

em depocentros regionais com geometria de sinéclise (Araruama, Ilha Grande e Paranaguá) e em vários depocentros locais com geometrias alongadas, rampa e borda falhadas.

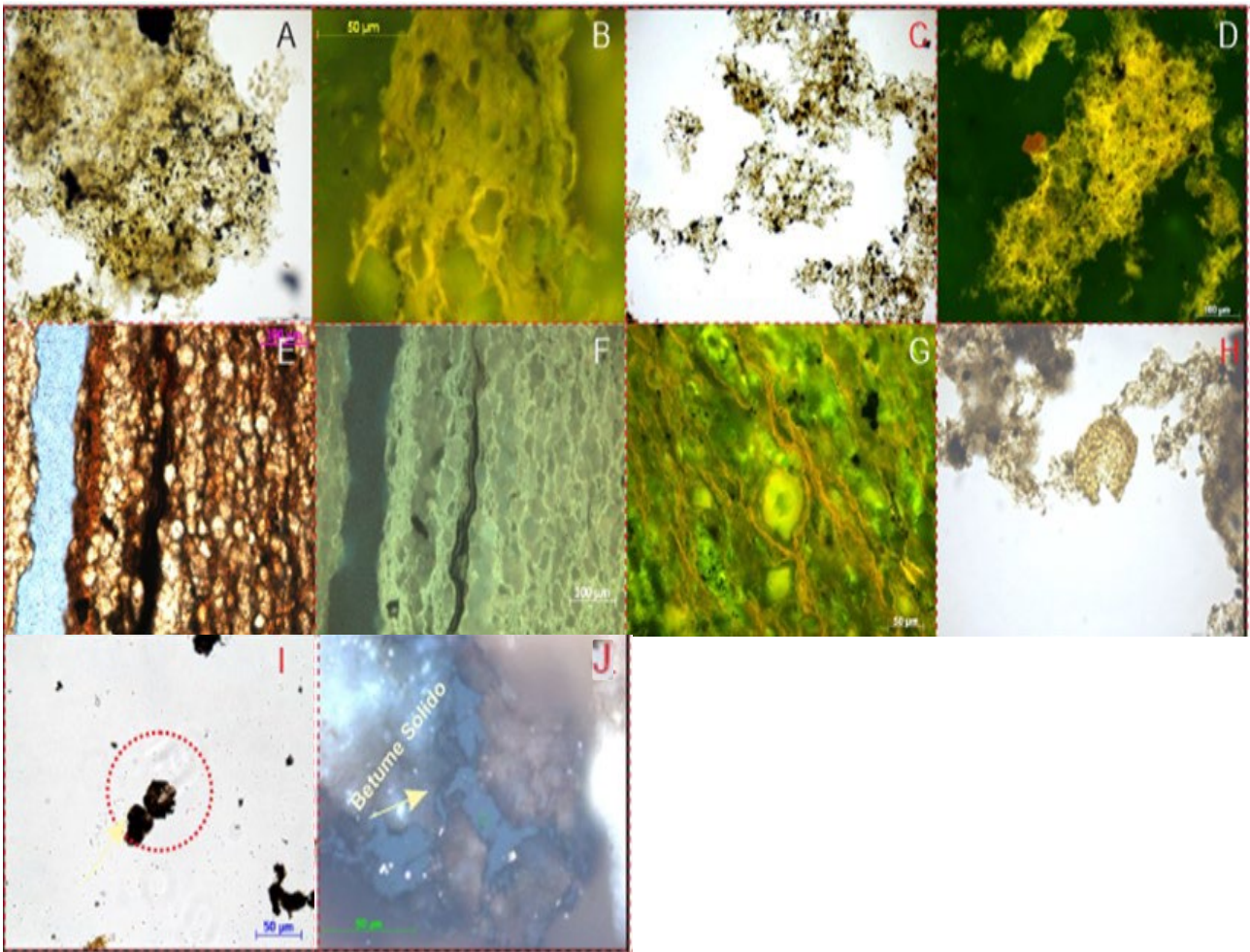


Figura 2.2.2: Fotomicrografias da matéria orgânica dispersa e produtos secundários em níveis ricos em matéria orgânica do Andar Alagoas, Bacia de Santos, caracterizados pelas técnicas de microscopia óptica. Fotomicrografia A: predomínio do Grupo Amorfo, subgrupo MOA (sensu Tyson, 1995) exibindo aspecto denso, grumoso, com coloração variando do amarelo ao laranja claro. Fotomicrografia B: maceral lamalginita correccionável ao Grupo Amorfo caracterizado na análise de palinofácies, com intensa coloração de fluorescência (luz azul incidente a óleo de imersão). Fotomicrografias C e D: palinofácies com predomínio do subgrupo MOA oriundo da atividade de bactérias fotossintetizantes, com aspecto tênue e intensa coloração de fluorescência (matéria orgânica pelicular, luz branca transmitida em lâmina de concentrado de querogênio sob luz branca transmitida e luz azul incidente, respectivamente). Fotomicrografias E, F e G: lâmina delgada de rocha sedimentar das fácies siliciclástico-carbonática enriquecida em matéria orgânica com elevado teor de COT. Notar, em luz branca transmitida, a coloração laranja avermelhada a castanha (Fotomicrografia E), e intensa coloração de fluorescência amarelo e laranja da matéria orgânica dispersa com aspecto lamelar (Fotomicrografias F e G). Fotomicrografias H e I: Esporomorfos com ICE indicativo de baixa e alta maturidade, respectivamente. Fotomicrografia J: Betume sólido de baixa maturação em *plug* de concentrado de querogênio sob luz branca refletida a óleo de imersão.

2. A expressão máxima da concentração do carbono orgânico ocorre nos folhelhos (RI > 70%; COT atingindo 9% a 18%) e a menor nos *mudstones* carbonáticos (RI < 30%; COT < 3%). As fácies siliciclástico-carbonáticas (margas, RI entre 30% e 70%) se

caracterizam pelo aumento do COT (3% a 9%) com o aumento da fração siliciclástica.

3. Em termos estratigráficos, as fácies geradoras foram depositadas em ambiente lacustre com padrões de empilhamento regressivos, com folhelhos e margas na

- base (períodos úmidos, lago alto) sucedidos por *mudstones* carbonáticos no topo (períodos áridos, lago baixo). Esses ciclos deposicionais ocorrem em alta frequência.
4. Nos ciclos de aridez, as fácies carbonáticas (*mudstones*) registram valores de IH entre 200 e 980 mg HC/g COT, sugestivos de grande variação no potencial redox do ambiente sedimentar, entre regime anóxico e disóxico. Nos ciclos de aumento de umidade e de maior aporte de argila, nas fácies siliciclástico-carbonáticas (margas), a variação no resíduo insolúvel de 30% para 70% não se reflete em uma resposta positiva de aumento do grau de preservação da matéria orgânica, visto que os valores de IH oscilam entre 500 e 900 mg HC/g COT, independentemente da variação do RI. As fácies siliciclásticas (folhelhos), que representam o clímax dos ciclos de nível alto do lago, se caracterizam por valores de IH oscilando predominantemente entre 600 e 1000 mg HC/g COT, também sem uma tendência de correlação com o aumento da fração argilosa, porém denotando condições redox anóxicas mais intensas e favoráveis para preservação da matéria orgânica.
 5. No Andar Jiquiá, a boa correlação entre o aumento do COT e do IH se traduz no aumento do potencial gerador (S_2 , mg HC/g rocha) e fácies carbonáticas (*mudstones*) com menores teores de COT (< 3%) caracterizadas por S_2 de até 20 mg HC/g rocha, enquanto as fácies siliciclástico-carbonáticas (margas) e as fácies siliciclásticas (folhelhos) com COT > 3% registram S_2 entre 20 e 170 kg HC/ton rocha.
 6. Por meio da análise de palinofácies de amostras do Andar Jiquiá, constata-se que a matéria orgânica dispersa em *mudstones*, margas e folhelhos pertence ao Grupo Amorfo, predominantemente subgrupo MOA, sendo que o querogênio se caracteriza por intensa coloração de fluorescência em resposta aos elevados Índices de Hidrogênio, sugestivos de condições reductoras do ambiente deposicional induzidas pela elevada bioprodutividade primária. Há raras ocorrências de esporomorfos (Grupo Palinomorfo) e de constituintes do Grupo Fitoclasto nas associações de palinofácies, além da ocorrência significativa do maceral betuminita.
 7. Na seção do Andar Alagoas da Formação Barra Velha, as fácies siliciclástico-carbonáticas contêm níveis milimétricos a centimétricos enriquecidos em matéria orgânica (COT até 7% e IH até 981 mg HC/g COT) que correspondem a fácies de afogamento (SIM). Por meio das análises ópticas, verifica-se tratar de querogênio tipo I-II, constituído pelo predomínio do Grupo Amorfo, mas com aumento no percentual relativo de esporomorfos em relação à geradora do Andar Jiquiá. Adicionalmente, a correlação da composição macerálica com o predomínio do Grupo Amorfo revelou o predomínio de lamalginita, indicativa de outro precursor botânico em relação a esse grupo no Andar Alagoas.
- Em termos de perspectivas futuras, novos dados obtidos diretamente pela perfuração das seções ricas em matéria orgânica serão de grande valia para o avanço do conhecimento

sobre as rochas geradoras do pré-sal da Bacia de Santos, sobretudo no setor oeste da bacia, onde há relativamente menos poços perfurados até o momento. Cabe mencionar também o grande potencial da Modelagem de Fácies Orgânicas para o aprimoramento dos modelos estratigráficos e geológicos, o que possibilitará uma redução do risco atrelado às incertezas e imprecisões nos quesitos geração e migração de petróleo na avaliação de áreas exploratórias. Para tanto, será necessária a aplicação de *softwares* de modelos de produção-preservação-acumulação da matéria orgânica e o uso maciço de transformação digital a fim de acelerar o *input* de dados de entrada e de calibração visando a uma modelagem de sistemas petrolíferos cada vez mais precisa.

3. DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS ACUMULAÇÕES DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL NA BACIA DE SANTOS

Na Bacia de Santos, as acumulações de petróleo em rochas reservatório do pré-sal localizam-se principalmente nas porções central e norte da bacia (Figura 3.1). Os petróleos investigados nesse estudo provêm dos campos de Mero, Búzios, Itapu, Berbigão, Sururu, Atapu, Sépia, Tupi/Cernambi e Sapinhoá, e dos Planos de Avaliação de Descobertas (PADs) de Júpiter e Libra, todos operados pela Petrobras. Também estão incluídos nesse trabalho os petróleos dos campos de Lapa e de Bacalhau, descobertos pela Petrobras e posteriormente vendidos a outras companhias.

Os reservatórios depositados no pré-sal são de idade Alagoas (Fm. Barra Velha) ou Jiquiá (Fm. Itapema) e têm exemplos descritos nos Capítulos 8, 13, 14 e 15 deste livro. Na maior parte das acumulações conhecidas, o petróleo está acumulado em reservatórios carbonáticos da Fm. Barra Velha (sistema petrolífero Itapema-Barra Velha (!)) depositados em altos estruturais. Em geral, as trapas são estruturais, com geometria quaquaversal na base do sal, e seladas pela seção evaporítica da Fm. Ariri. Secundariamente, algumas acumulações estão presentes nos reservatórios formados por coquinas da Fm. Itapema, de idade Jiquiá (sistema petrolífero Itapema-Itapema (!)).

Nesta seção 3, são abordadas as principais propriedades físico-químicas de petróleos do pré-sal da Bacia de Santos, com destaque à variabilidade composicional entre as diversas acumulações investigadas.

3.1. Propriedades gerais dos petróleos do Pré-sal da Bacia de Santos

Os petróleos nos reservatórios do pré-sal da Bacia de Santos apresentam variações no que diz respeito às propriedades físicas e PVT (pressão, volume e temperatura), à composição química e às características geoquímicas. Em geral, constituem-se de acumulações do tipo *black oil* (segundo a classificação de McCain e Bridges, 1994), com Razão Gás/Óleo (RGO) entre 100 e 300 m³/m³, e grau API em torno de 28. Na maior parte dos casos, as exceções são resultantes de processos pós-expulção, como contaminação por CO₂ e separação de fases. A maior variação composicional

relaciona-se ao teor de CO_2 , o qual varia entre <1% e 78% em fração molar no fluido de reservatório. Na Tabela 3.1.1 podem ser observados os intervalos de valores das propriedades gerais dos petróleos em descobertas da Bacia de Santos. Destacam-se os baixos teores em enxofre (em geral abaixo de 0,5% em massa) e o baixo valor de Número de Acidez Total ($\text{NAT} < 0,5 \text{ mg KOH/g}$), reforçando outras propriedades que tornam esses óleos atrativos para o refino.

Da mesma forma que os teores de CO_2 variam nos petróleos do pré-sal da Bacia de Santos,

ocorrem variações composicionais laterais e verticais relacionadas a outro gás contaminante, o H_2S . Os valores de H_2S variam de 0,2 ppmv (limite de detecção em partes por milhão em volume) a menos de 10 ppmv na fase gasosa da maioria dos petróleos do pré-sal da bacia. No entanto, valores elevados foram encontrados localmente. Uma variação de 0,2 até cerca de 400 ppmv de H_2S ocorre no Campo de Sururu, e de 1 ppmv a 160 ppmv no Campo de Búzios. Os processos de formação, migração e acumulação do H_2S e seu impacto nas acumulações de petróleo não serão abordados neste estudo.

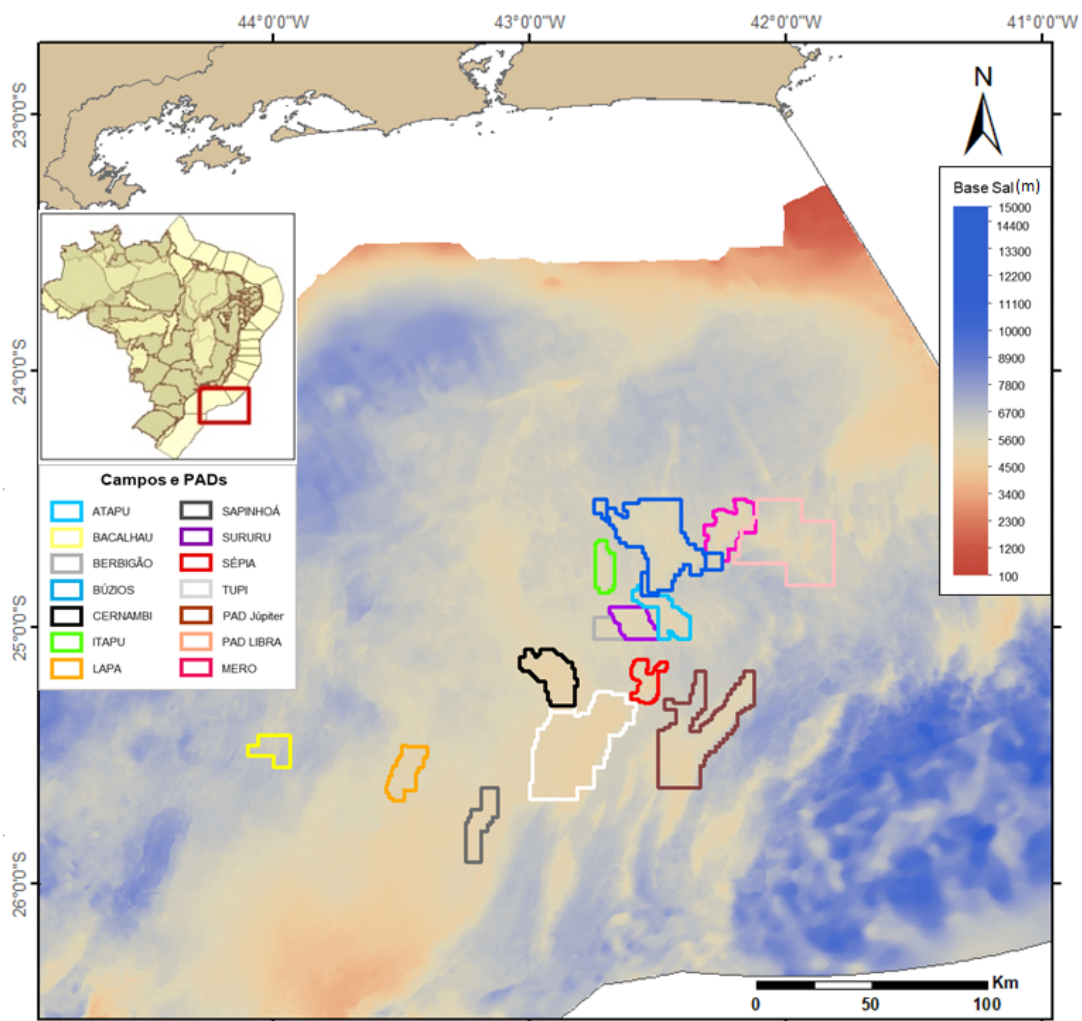


Figura 3.1: Mapa estrutural da base do sal, com a localização dos campos de petróleo e Planos de Avaliação de Descobertas (PAD) da Bacia de Santos discutidos neste capítulo.

Nome do campo	MERO	BÚZIOS	ITAPU	BERBIGÃO	SURURU	ATAPU	SÉPIA
Unidade(s) litoestratigráfica(s) do reservatório	Fm. Barra Velha e Itapema	Fm. Barra Velha e Itapema	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha
Fase (Líquida, Líquida/Gasosa, Gasosa)	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida
Grau API	26,07 - 28,73	21,61 - 32,01	19,66 - 29,13	18,06 - 27,9	20,52 - 28,68	23,79 - 27,33	23,11 - 27,01
RGO (m ³ /m ³)	345,44 - 459,89	179,76 - 285,21	90,67 - 99,35	49,47 - 97,63	52,06 - 279,71	230,12 - 252,69	173,71 - 201,35
Bo/Bg m ³ sat/m ³ std	1,89 - 2,16	1,54 - 1,78	1,26 - 1,37	1,20 - 1,29	1,45 - 1,64	1,59 - 1,76	1,45 - 1,55
% CO ₂ no fluido de reservatório	36,83 - 37,85	1,23 - 18,92	0 - 0,07	0,05 - 1,85	13,91 - 25,76	19,67 - 22,20	16,12 - 17,64
Enxofre (%m/m)	0,278 - 0,344	0,25 - 0,34	0,25	0,31 - 0,50	0,36 - 0,41	0,37 - 0,40	0,37 - 0,41
Nitrogênio total (%m/m)	0,26 - 0,32	0,29 - 0,35	0,28	0,31 - 0,36	0,31 - 0,35	0,29 - 0,37	0,32 - 0,37
Número de acidez total - NAT (mg KOH/g)	0,17 - 0,31	0,11 - 0,31	0,01 - 0,06	0,15 - 0,28	0,22 - 0,37	0,23 - 0,35	0,33 - 0,42
Temp. início aparecimento cristais (TIAC em °C)	43,53 - 50,01	40,50 - 46,42	40,00 - 46,39	35,47 - 45,48	39,53 - 45,94	39,32 - 43,09	35,18 - 40,93
Asfaltenos (%m/m)	<0,5	0,60 - 1,50	1,2 - 1,3	0,7 - 1,2	<0,5 - 1,3	0,5 - 1,1	1,1 - 1,6
Nome do campo	TUPI	CERNAMBI	SAPINHOÁ	PAD JÚPITER	PAD LIBRA	LAPA	BACALHAU
Unidade(s) litoestratigráfica(s) do reservatório	Fm. Barra Velha e Itapema	Fm. Barra Velha e Itapema	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha	Fm. Barra Velha
Fase (Líquida, Líquida/Gasosa, Gasosa)	Líquida/Gasosa	Líquida	Líquida	Líquida/Gasosa	Gasosa	Líquida	Líquida
Grau API	18,43 - 35,31	26,78 - 36,86	15,95 - 29,46	14,39 - 36,02	37,21	14,91 - 29,76	28,97 - 32,24
RGO (m ³ /m ³)	16,56 - 635,86	268,24 - 789,74	46,12 - 300,40	91,12 - 3403,97	2837,55	37,17 - 246,02	289,15 - 366,43
Bo/Bg m ³ sat/m ³ std	1,28 - 2,57 / 0,0035	1,86 - 1,88	1,46 - 1,64	1,33 - 1,49 / 0,00229	0,0025	1,11 - 1,65	2,03 - 2,14
% CO ₂ no fluido de reservatório	0 - 20,99	0,73 - 1,64	0,08 - 14,33	54,35 - 77,29	66,98	0,61 - 29,57	0,0 - 0,12
Enxofre (%m/m)	0,25 - 0,44	0,27 - 0,30	0,34 - 0,40	0,74		0,34 - 0,56	0,22 - 0,25
Nitrogênio total (%m/m)	0,15 - 0,37	0,23 - 0,26	0,24 - 0,34	0,61		0,34 - 0,40	0,21
Número de acidez total - NAT (mg KOH/g)	0,13 - 0,44	0,08 - 0,20	0,23 - 0,37	0,79		0,20 - 0,42	0,11
Temp. início aparecimento cristais (TIAC em °C)	30 - 40,62	36,51 - 43,05	35,70 - 40,33	45,55		45,43 - 48,48	46,06 - 49,27
Asfaltenos (%m/m)	<0,5 - 2,0	<0,5	<0,5	2,7		<0,5 - 2,1	<0,5
*Enxofre, nitrogênio, NAT, TIAC e asfaltenos (petróleos amostrados em TFRs, TPs de poços e blends de produção das plataformas)							
*Grau API, RGO, Bo/Bg e %CO ₂ (análises PVTs de petróleos amostrados em TFRs, TFCs e TPs)							

Tabela 3.1.1: Intervalos de valores das propriedades dos petróleos amostrados em reservatórios em campos e Planos de Avaliação de Descoberta (PADs) do pré-sal da Bacia de Santos. TFR: teste de formação a poço revestido; TFC: teste de formação a cabo; TP: teste de produção.

3.2. Variações composicionais dos petróleos do Pré-sal da Bacia de Santos

Processos secundários como gradação composicional (Sage e Lacey, 1938), separação de fases e fracionamento evaporativo (Thompson, 1987) são interpretados como responsáveis por alterações nos petróleos estudados. Em alguns casos, como na acumulação de Júpiter, a existência de uma espessa capa de gás associada a uma coluna de óleo subjacente é resultante da interação do petróleo original, provavelmente do tipo *black oil* ou óleo volátil, com o CO₂. Os efeitos do processo de interação entre petróleo e CO₂ serão discutidos em detalhe mais adiante, nas seções 7 e 9 deste capítulo.

Verificam-se padrões distintos de gradientes composicionais verticais e laterais dos fluidos, variando desde colunas de petróleos relativamente homogêneas nos campos de Búzios, Mero, Sépia e Atapu, até acumulações contendo fortes gradientes composicionais, como aqueles observados nos campos de Sururu e Tupi e no PAD de Júpiter. Nas acumulações onde se observa um gradiente composicional, os petróleos normalmente apresentam um aumento do grau API em direção ao topo do reservatório. Já os petróleos dos campos de Lapa e Tupi mostram padrões distintos, com valores de grau API que aumentam ou diminuem em direção ao topo do reservatório em diferentes setores do campo.

Essas variações composicionais verticais e horizontais resultam da mistura de cargas petrolíferas com variado grau de evolução térmica, diferentes proporções de CO₂

e, provavelmente, do *timing* relativo entre o aporte de CO₂ e de petróleo ao reservatório, temas que serão discutidos nas seções 4, 5, 7 e 9 deste capítulo.

Cargas petrolíferas provenientes de cozinhas de geração distintas também são identificadas em algumas acumulações e têm impacto na composição do petróleo acumulado em determinado campo. O aporte de cargas petrolíferas das diversas cozinhas geradoras e a proveniência dos petróleos no pré-sal da Bacia de Santos serão abordados nas seções 4, 5 e 6 deste capítulo. Adicionalmente, cabe mencionar que o gradiente composicional de uma acumulação também pode ser controlado pelas variações laterais e verticais da porosidade e da permeabilidade nos reservatórios.

4. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ÓLEOS DO PRÉ-SAL

Esta seção tem como objetivo apresentar uma análise e descrição das características geoquímicas dos óleos do pré-sal da Bacia de Santos. Foram consideradas na caracterização da origem e da maturação térmica todas as frações moleculares do óleo e suas respectivas técnicas analíticas de avaliação.

As primeiras constatações de petróleo de origem lacustre na Bacia de Santos por meio de técnicas geoquímicas ocorreram nos poços 1-BSS-0074-BS, 1-BSS-0075-BS e 1-BSS-0076-BS. No caso do 1-BSS-0075-BS, perfurado em 1994, o

petróleo de origem lacustre foi identificado em reservatórios siliciclásticos do pós-sal, na unidade litoestratigráfica da Formação Itajaí-Açu. Contudo, o primeiro poço exploratório com alvo no pré-sal da Bacia de Santos foi perfurado em 2006, no bloco exploratório BM-S-10, e denominado prospecto Parati (1-RJS-0617D-RJ ou 1-BRSA-0329D-RJS). Apesar da constatação de uma acumulação de gás condensado pouco atrativa comercialmente, foi comprovada, por meio de técnicas da Geoquímica Orgânica do petróleo, a existência de um sistema petrolífero com rocha geradora depositada em ambiente lacustre naquela região da bacia, e assim fomentaram-se novas perspectivas para o *play* exploratório pré-sal. Desde então, centenas de poços tiveram suas descobertas de óleo avaliadas por meio das técnicas da Geoquímica Orgânica do petróleo, o que permitiu desvendar vários aspectos de sua história de geração, migração e acumulação.

Os dados utilizados para essa caracterização geoquímica de óleos são provenientes de um conjunto de 31 amostras do pré-sal da Bacia de Santos coletadas de reservatórios na Formação Barra Velha. Os dados provêm do emprego de diversas técnicas analíticas, tais como cromatografia líquida, cromatografia gasosa *whole oil*, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para determinação das razões isotópicas de carbono e hidrogênio, cromatografia gasosa utilizando o método Carburane (hidrocarbonetos C_6-C_{10}), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (hidrocarbonetos poliaromáticos ou HPA, diamantoides, biomarcadores saturados e aromáticos), todas

realizadas nos Laboratórios do Centro de Pesquisa Leopoldo A. M. de Mello (CENPES) da Petrobras, no Rio de Janeiro (mais detalhes sobre essas técnicas analíticas podem ser obtidos, por exemplo, em Caetano, 2018). Dessa forma, foram investigadas as moléculas e as razões isotópicas de carbono estável do petróleo no intuito de se obter informações sobre a origem e maturação térmica de sua rocha geradora, bem como de processos de alteração após a expulsão do petróleo, visando caracterizar os sistemas petrolíferos ativos na Bacia de Santos e aplicar esse conhecimento em estudos de previsibilidade de fluidos em novas locações exploratórias.

4.1. Composição global dos óleos e suas propriedades

Com base na composição global dos fluidos, é possível realizar as primeiras inferências acerca das acumulações de petróleo. Por meio de análises relativamente simples, pode-se identificar o tipo de fluido (parafínico ou aromático) e a provável natureza da matéria orgânica que o gerou por craqueamento térmico, inferir o nível de evolução térmica da rocha geradora da qual o petróleo foi expulso, avaliar processos de alteração pós-acumulação (como a biodegradação, por exemplo) e obter informações relacionadas à homogeneidade vertical e lateral das acumulações. As proporções das frações de compostos saturados, aromáticos e polares e os cromatogramas gasosos *whole oil* representativos dos óleos de algumas das principais acumulações da Bacia de Santos podem ser vistos na Figura 4.1.1. Em geral, os óleos são

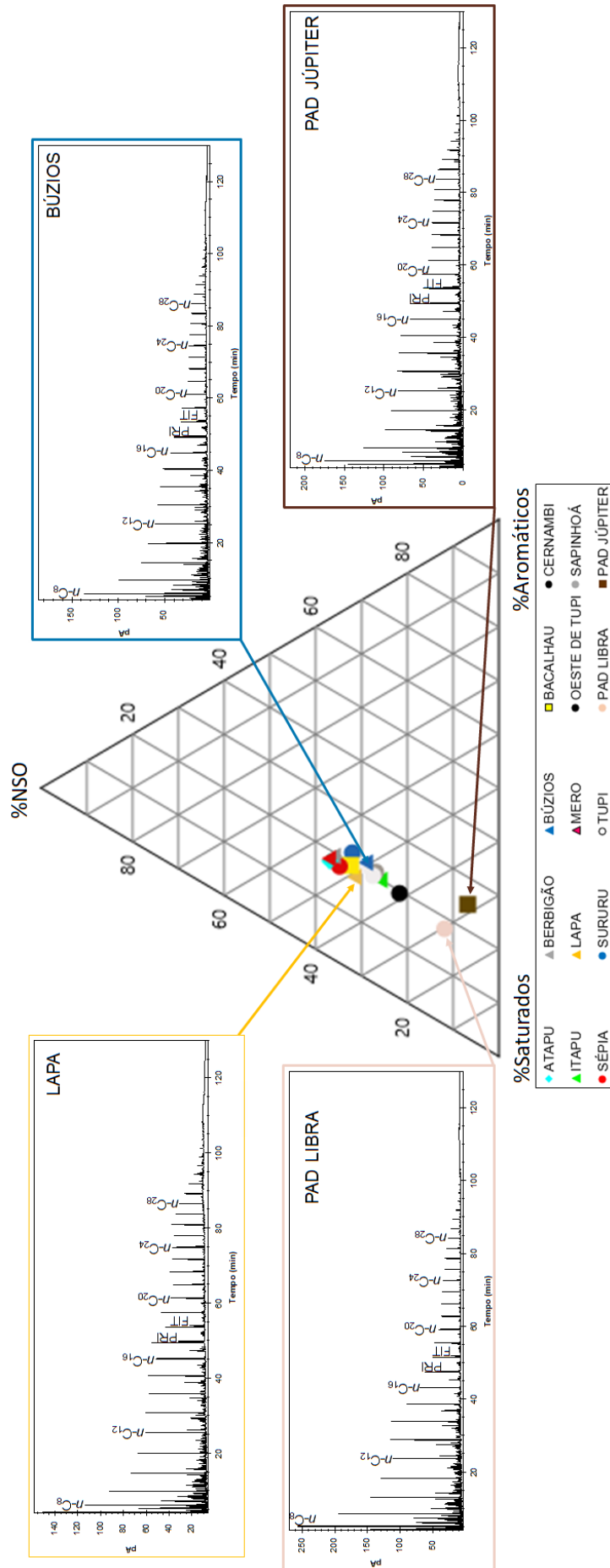


Figura 4.1.1 - Gráfico ternário com as proporções das principais classes de compostos do óleo (%Saturados, %Aromáticos e %NSO ou Polares) na fração C_{15+} e destaque de quatro cromatogramas gasosos whole oil representativos de óleos acumulados no pré-sal da Bacia de Santos. Para identificação dos compostos, consultar Apêndice ao final deste capítulo. Abundância relativa dos compostos no eixo das ordenadas dos cromatogramas em picoampères (pA).

parafínicos, com teores mínimos de 44% de compostos saturados na fração C_{15+} . Destacam-se as amostras de condensado coletadas nas capas de gás nos Planos de Avaliação de Descoberta (PADs) de Libra e de Júpiter, as quais são as mais enriquecidas em compostos saturados.

A partir dos resultados da cromatografia gasosa *whole oil*, é possível observar a distribuição das parafinas lineares e ramificadas, e de outros compostos em menores abundâncias, como cicloparafinas e aromáticos. Na Figura 4.1.1 apresentam-se os quatro cromatogramas que sumarizam as distribuições desses compostos nas frações líquidas de petróleos do pré-sal da Bacia de Santos: (1) os condensados das capas de gás dos PADs de Júpiter e Libra são os mais enriquecidos nos compostos mais leves, corroborando os elevados valores de grau API e RGO apresentados na seção 3 (Tabela 3.1.1); (2) os óleos do Campo de Lapa desempenham uma importante contribuição relativa de parafinas de maior peso molecular, na faixa de 20 a 30 átomos de carbono, indicando diferenças nos ambientes deposicionais das rochas geradoras que deram origem aos óleos desse campo em relação às geradoras em outras partes da bacia; e (3) o cromatograma gasoso típico de óleos das principais jazidas do pré-sal, representadas pelo óleo do Campo de Búzios, que tem um declive (*slope*) da envoltória das parafinas lineares intermediário ao apresentado pelos óleos dos outros dois tipos citados anteriormente. De modo geral, os cromatogramas gasosos dos óleos do pré-sal da Bacia de Santos não apresentam feições indicativas da ocorrência de processos de biodegradação, exibindo

predomínio de parafinas normais com 8 a 35 átomos de carbono sem predominância evidente de parafinas ímpares sobre as pares, isoprenoides como pristano (PRI) e fitano (FIT) em abundância relativa correspondente a cerca de metade daquela de *n*-parafinas adjacentes ($n-C_{17}$ e $n-C_{18}$, respectivamente), e razão pristano/fitano > 1 (Figura 4.1.1).

4.2. Composição molecular e isotópica dos óleos e suas implicações na caracterização dos sistemas petrolíferos

Os biomarcadores encontrados no petróleo são moléculas complexas formadas principalmente por carbono e hidrogênio, derivadas de organismos como bactérias, algas e vegetais. Essas moléculas são utilizadas na Geoquímica Orgânica para a interpretação de parâmetros de origem e maturação do petróleo, auxiliando no reconhecimento da fácies orgânica da rocha geradora, na reconstrução de seu ambiente deposicional e na sua respectiva história térmica (e.g. Peters e Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005). Adicionalmente, utilizando-se moléculas de várias faixas composicionais do petróleo, pode-se estimar a existência de processos secundários que ocorrem após a expulsão, migração e acumulação do petróleo (biodegradação, fracionamento evaporativo, gradiente composicional, craqueamento secundário no reservatório, interação com CO_2 , processos de preenchimento cumulativos e instantâneos, precipitações por desequilíbrio de fase, aporte de gases nobres e de H_2S , vazamento pelo selo e injeção de cargas petrolíferas tardias).

Tipicamente, uma acumulação de petróleo representa uma história complexa relacionada à interação espacial e temporal dos elementos e dos processos ativos dos sistemas petrolíferos (e.g. Magoon e Dow, 1994). Esse conjunto de informações, que podem ser registradas em uma acumulação, constitui o principal subsídio para a atividade de Modelagem de Sistemas Petrolíferos, cujo objetivo é simular numericamente os processos associados à formação de acumulações de petróleo e avaliar o risco exploratório em áreas pioneiras (e.g. Welte *et al.*, 1997; Hantschel e Kauerauf, 2009).

Os petróleos das acumulações dos campos de Itapu, Búzios, Atapu, Sururu, Berbigão, Sépia, Mero, Tupi (incluindo a área de Cernambi em sua porção oeste), Sapinhoá, Bacalhau e Lapa, e dos PADs de Libra e de Júpiter (Figuras 3.1 e 4.1.1), preencheram reservatórios carbonáticos do Andar Alagoas e têm características geoquímicas, moleculares e isotópicas correlacionáveis principalmente aos betumes da seção geradora de idade Jiquiá Superior. No entanto, é possível observar variações na composição molecular e isotópica de carbono dos óleos e dos extratos orgânicos analisados que podem estar relacionadas a diferenças na matéria orgânica dentro das zonas bioestratigráficas OS-1000 e OS-1100 (Figura 4.2.1).

As principais características geoquímicas que possibilitam individualizar esses dois tipos de petróleo, associados a sistemas petrolíferos lacustres distintos, são indicadas pelos parâmetros de biomarcadores terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) e pela composição

isotópica de carbono do óleo total e das *n*-parafinas individuais (Figuras 4.2.2 e 4.2.3).

Os gráficos binários envolvendo indicadores moleculares de origem, como as razões hopanos/esteranos (HOP/EST), gamacerano/ C_{30} hopano (GAM/H30), pristano/fitano (PRI/FIT), a proporção de esteranos com 27 átomos de carbono em relação ao total de esteranos (% C_{27} esteranos) e a composição isotópica de carbono do óleo total ($\delta^{13}C_{Total}$) indicam duas principais composições geoquímicas para os óleos do pré-sal de Santos (Figura 4.2.2). Em comum, esses dois tipos de composições têm razões hopanos/esteranos > 4, amplo predomínio de terpanos pentacíclicos sobre terpanos tricíclicos, $T_s < T_m$, presença de 25-norhopano (provavelmente de fonte, e não resultante de intensa biodegradação), C_{29} hopano < C_{30} hopano, predomínio de C_{27} esteranos em relação a seus homólogos com 28 e 29 átomos de carbono e a ocorrência de metil-esteranos (Figura 4.2.1). A principal característica de distinção entre essas composições é a abundância relativa do composto gamacerano, expressa pela razão GAM/H30, obtida no fragmentograma de massas característico dos biomarcadores terpanos (m/z 191). O índice de gamacerano (GAM/H30) é um indicador de estratificação de coluna d'água em ambientes deposicionais marinhos e não marinhos (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995), e geralmente é resultante da hipersalinidade no meio deposicional aquoso (Peters *et al.*, 2005). Contudo, a estratificação da coluna d'água também pode ser gerada pela diferença no gradiente de temperatura e de nível de oxidação. Consequentemente, para a interpretação de ambientes hipersalinos,

deve-se levar em consideração a associação da razão GAM/H30 com outros indicadores, como a razão pristano/fitano menor que 1 (e.g. Junghong e Summons, 2001), a presença do composto β -carotano e dos isoprenoides i -C₂₅ e i -C₃₀ (e.g. Penteado, 1995; Souza Júnior *et al.*, 2013) e o predomínio do terpano tricíclico com 23 átomos de carbono (TRI23; Tao *et al.*, 2015). O precursor do gamacerano é o tetraimanol, sendo sua principal fonte as membranas lipídicas de protozoários ciliados que se alimentam de bactérias cuja ocorrência se dá na interface de zonas disóxicas e anóxicas em colunas d'água estratificadas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).

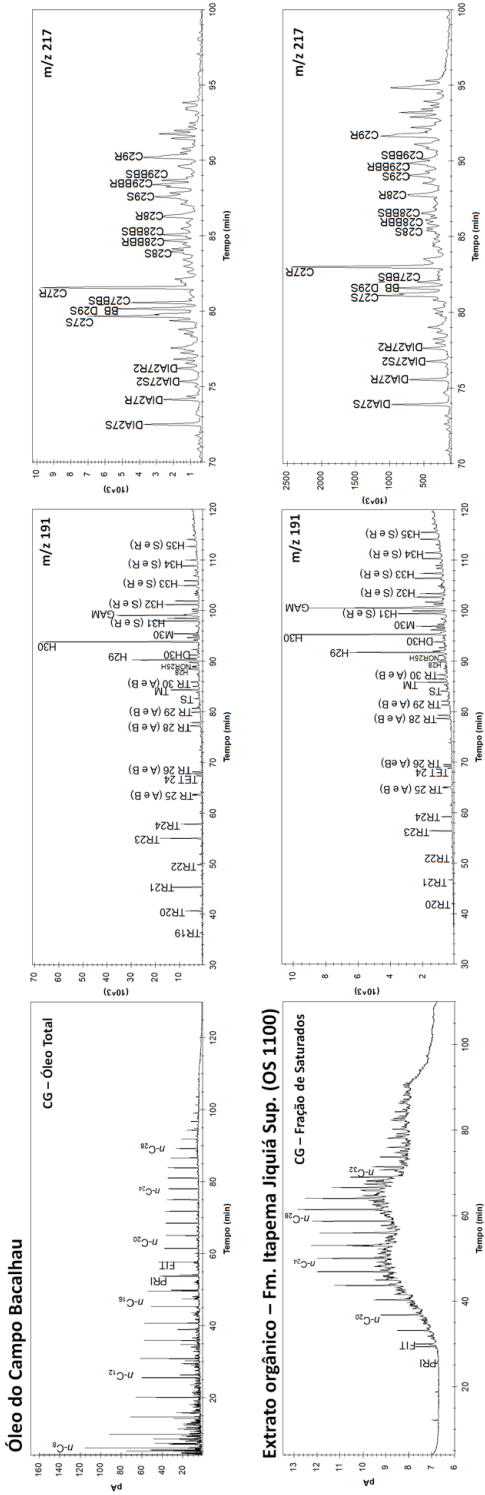
A maioria dos óleos estudados, como os das acumulações de Búzios, Mero, PAD de Libra, Atapu, Sururu, Berbigão, Itapu, Sépia, Tupi/Cernambi e Sapinhoá pertence ao grupo caracterizado pelo índice de gamacerano (GAM/H30) menor ou igual a 0,3, e por $\square^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ entre -25 e -26‰, indicativos de uma rocha geradora depositada em ambiente lacustre salobro sob condições disóxicas. Os óleos dos campos de Bacalhau e Lapa têm $\square^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ entre -27 e -26‰ e índices de gamacerano mais elevados (0,3 a 0,6), porém não são acompanhados por razões pristano/fitano abaixo de 1, os isoprenoides i -C₂₅ e i -C₃₀ estão presentes em concentrações relativas muito baixas, e o composto β -carotano não foi identificado, características cuja ausência não indica, necessariamente, uma condição de estratificação da coluna d'água por salinização do lago. Os parâmetros de biomarcadores saturados indicativos de fonte e, secundariamente, de maturação que podem indicar variações laterais da fácies geradora, seus respectivos

depocentros e rotas de migração serão avaliados com a aplicação da técnica estatística multivariada de análise de componentes principais mais adiante, na seção 4.3.

A composição isotópica do carbono e do hidrogênio dos precursores do petróleo é controlada por fatores como as condições do ambiente de deposição e a variabilidade da fonte de matéria orgânica (e.g. Schoell, 1984). Os valores de isótopos estáveis de carbono e hidrogênio não apresentam variações muito significativas com o aumento da maturação dos querogênios, o que os qualifica como parâmetros importantes na determinação da origem do petróleo e, conseqüentemente, na correlação óleo-óleo e óleo-rocha.

A composição isotópica do óleo total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$) dos campos petrolíferos estudados foi obtida por meio da análise da composição isotópica de carbono, utilizando a Análise Elementar acoplada à Espectrometria de Massas para Razão Isotópica (AE-EMRI). Os dados de composição isotópica de carbono do óleo total ($\square^{13}\text{C}_{\text{Total}}$) variam de -26,77‰ a -24,78‰ e, quando correlacionados aos diversos parâmetros moleculares indicadores de fonte da fração de saturados, permitem separar os óleos em dois grupos (Figura 4.2.2). O grupo principal compreende os óleos com carbono isotopicamente mais pesado ($\square^{13}\text{C}_{\text{Total}} > -26,0\text{‰}$) dos campos de Itapu, Búzios, Atapu, Sururu, Sépia, Sapinhoá, Tupi (incluindo a área de Cernambi) e Berbigão, enquanto o segundo grupo, com carbono isotopicamente um pouco mais leve ($\square^{13}\text{C}_{\text{Total}} < -26,0\text{‰}$), é composto pelos óleos dos campos de Lapa e Bacalhau, situados mais a oeste (Figura 3.1), sugerindo

A - CORRELAÇÃO ÓLEO-ROCHA (BARRA VELHA – ITAPEMA-OS1100)



B - CORRELAÇÃO ÓLEO-ROCHA (BARRA VELHA – ITAPEMA-OS1000)

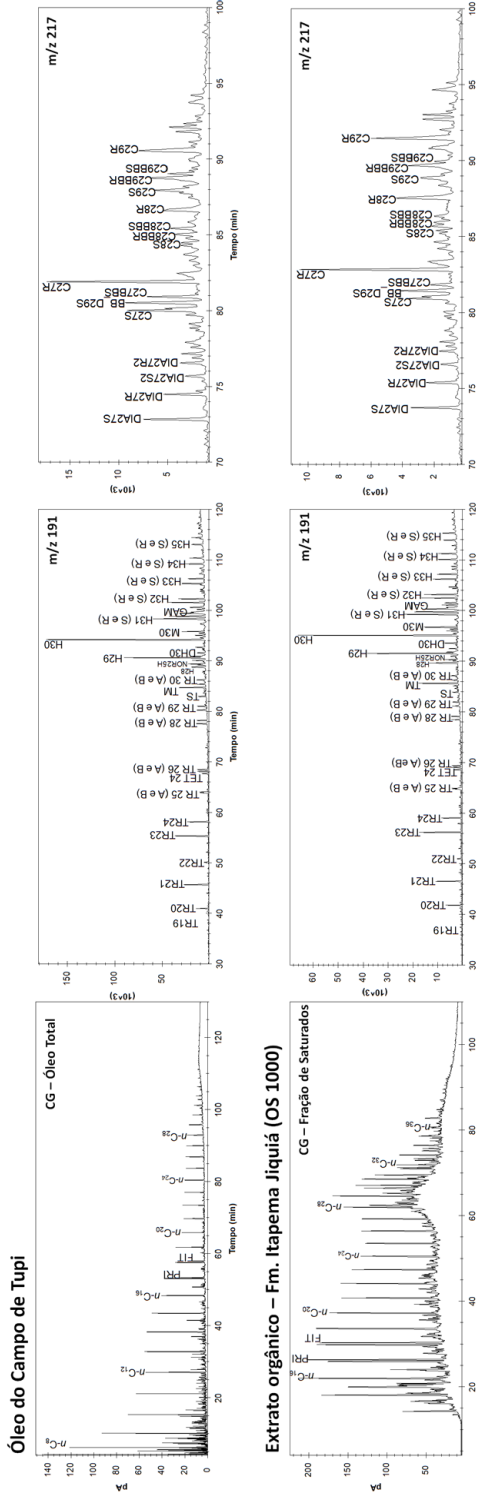


Figura 4.2.1: (A) Correlação entre os cromatogramas gasosos *whole oil* (CG – Óleo Total) e os perfis de distribuição dos biomarcadores saturados terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) dos óleos acumulados na Formação Barra Velha (campos de Lapa e Bacalhau, exemplificados por óleo de Bacalhau, exemplificados por óleo de Bacalhau) da Formação Itapema da zona OS-1100; (B) Correlação entre os cromatogramas gasosos *whole oil* (CG – Óleo Total) e os perfis de distribuição dos biomarcadores saturados terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) dos óleos acumulados na Formação Barra Velha (campos de Búzios, Mero, Atapu, Sururu, Berbigão, Itapu, Tupi/Cernambi e Sapinhoá, e PAD de Libra, exemplificados por óleo de Tupi), com os extratos orgânicos da Formação Itapema da zona OS-1000. Para identificação dos compostos, consultar Apêndice ao final deste capítulo.

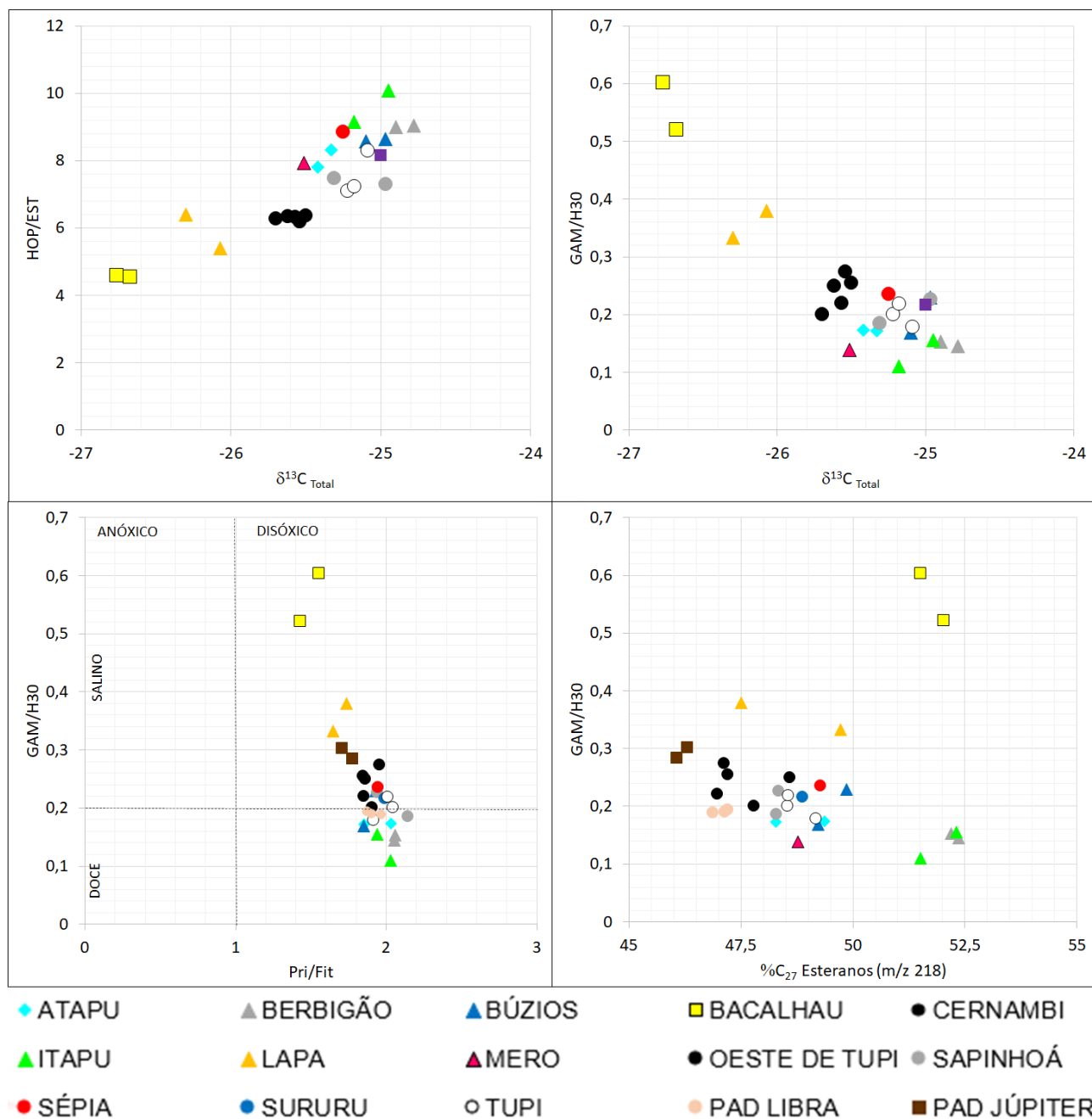


Figura 4.2.2: Parâmetros moleculares (razões HOP/EST, GAM/H30, PRI/FIT e %C₂₇ esteranos regulares) e isotópicos de carbono do óleo total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ em ‰) indicadores de fonte de matéria orgânica em óleos do pré-sal da Bacia de Santos. Para identificação dos compostos usados nas razões, consultar Apêndice ao final deste capítulo.

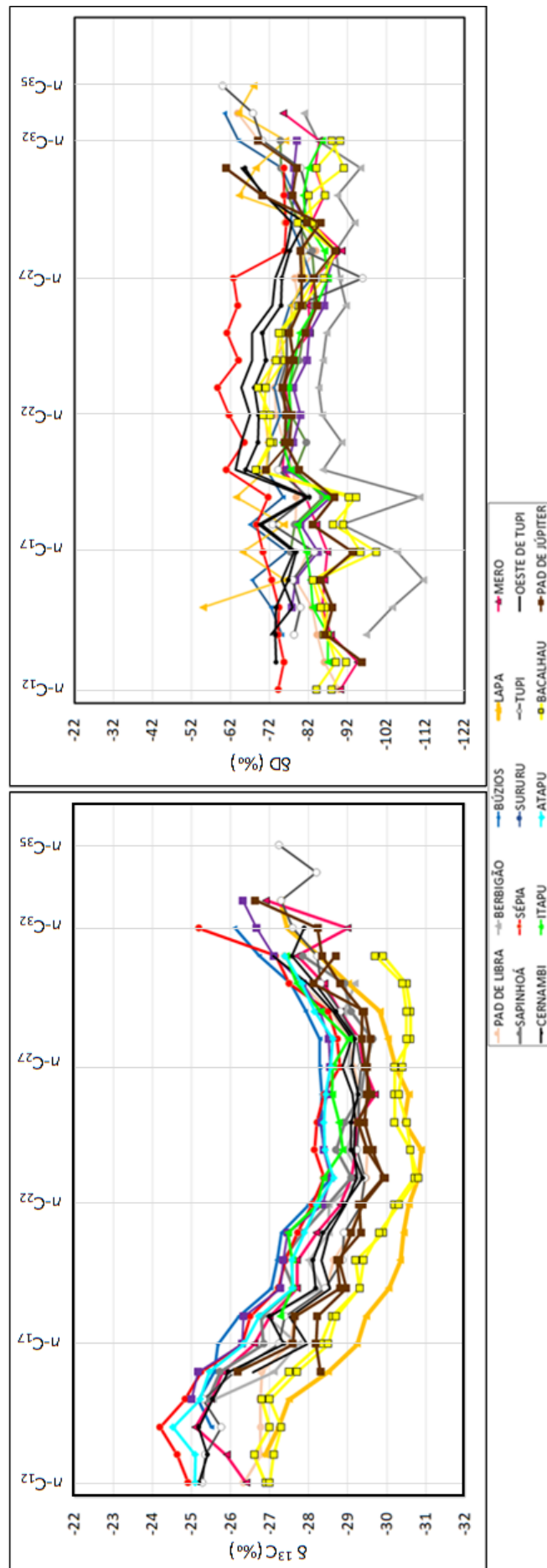


Figura 4.2.3: Perfis da composição isotópica de carbono ($\delta^{13}C$ em ‰, à esquerda) e de hidrogênio (δD em ‰, à direita) das n -parafinas de óleos do pré-sal da Bacia de Santos.

diferentes fontes de matéria orgânica para os dois grupos. Para a acumulação de petróleos do PAD de Júpiter, não foram utilizados os dados de $\delta^{13}\text{C}$, pois as amostras de óleo apresentam forte contaminação por fluido de perfuração com composição parafínica ($n\text{-C}_{13}$ a $n\text{-C}_{15}$), o que impactou consideravelmente o resultado obtido.

Também foi aplicada a técnica de análise de isótopos estáveis de carbono e de hidrogênio de compostos individuais (parafinas lineares entre $n\text{-C}_{12}$ e $n\text{-C}_{35}$) dos óleos acumulados no pré-sal da Bacia de Santos, inclusive naqueles do PAD de Júpiter. Para os isótopos estáveis de carbono das n -parafinas, observou-se um perfil em “U” assimétrico, com grande amplitude isotópica ($\square^{13}\text{C}$ entre -31 e -24‰), típico dos óleos lacustres da seção rifte da margem sudeste brasileira (Guzzo *et al.*, 2011; Figura 4.2.3). Quanto à isotopia do hidrogênio das parafinas lineares, nota-se também uma expressiva amplitude de valores relativamente pesados ($\square\text{D}$ de -112 a -54‰), mas uma certa tendência de constância dos valores para a gama de parafinas de cada óleo individualmente (Santos Neto *et al.*, 1998).

Ao longo das últimas décadas, diversos estudos dedicados à avaliação da evolução térmica de óleos têm recorrido a parâmetros moleculares de maturação derivados de compostos com diferentes estruturas químicas e faixas de pesos moleculares. Observou-se com certa frequência que a faixa de maturação estimada (equivalente em reflectância da vitrinita em $\text{Ro}\%$; Peters *et al.*, 2005) a partir dos diversos parâmetros de um mesmo óleo era bastante variável, aparentemente com

níveis de maturação conflitantes. De modo geral, constatou-se que diferentes parâmetros moleculares de maturação, a depender da sua natureza química e da faixa de peso molecular dos compostos utilizados, revelavam faixas de evolução térmica específicas. Essas observações levaram autores como Wilhelms e Larter (2004) a propor que as acumulações de petróleo seriam produto, em grau maior ou menor, de múltiplas e sucessivas cargas de petróleo de diferentes graus de maturação. O sistema de preenchimento de petróleo denominado “cumulativo” constitui o processo dominante de formação de acumulações de petróleo, visto que o progressivo craqueamento primário da matéria orgânica da rocha geradora causa a expulsão de cargas petrolíferas com diferentes assinaturas de maturação térmica ao longo do tempo geológico. Por outro lado, petróleos cujos parâmetros de maturação são bastante coerentes entre si, indicativos de uma faixa relativamente estreita de maturação de suas rochas geradoras durante a expulsão, seriam produto de preenchimentos ditos “instantâneos”. Os sistemas de preenchimento de petróleo “instantâneos” tendem a ser mais raros porque as condições de armazenamento do petróleo (*timing* e volume do espaço poroso) devem ser favoráveis para que uma carga de faixa de maturação estreita e homogênea possa se acumular sem receber contribuições posteriores de cargas de maior evolução térmica. Como o conjunto dos parâmetros de Geoquímica Orgânica em óleos e de isotopia dos gases registra amplas faixas de maturação térmica, a análise integrada desses paleotermômetros fornece um registro

da natureza cumulativa ou “instantânea” de aporte das cargas petrolíferas (Figura 4.2.4).

Com o intuito de se avaliar a natureza do processo de acumulação do petróleo (sistemas cumulativos *versus* “instantâneos”) com base nos parâmetros de maturação obtidos a partir de diferentes classes de componentes dos óleos do pré-sal, foram estimadas suas maturações térmicas expressas como reflectância da vitrinita equivalente (Ro eq.). A análise da maturação equivalente da rocha geradora foi realizada empregando-se as correlações com Ro eq. dos parâmetros de biomarcadores saturados e aromáticos (Peters *et al.*, 2005), hidrocarbonetos poliaromáticos – HPA’s

(Radke e Welte, 1983; Radke *et al.* 1986), hidrocarbonetos leves (Índice de Heptano *versus* Índice de Isoheptano; Thompson, 1983; Isaksen, 2004) e diamantoides (Chen *et al.*, 1996). Apesar dos hidrocarbonetos com sete átomos de carbono (C₇) indicarem uma ampla faixa de maturação, estes são facilmente susceptíveis a processos de alteração secundária, como fracionamento molecular (Wang *et al.*, 2010), promovido por separações entre as fases líquida e gasosa. Como as acumulações de Libra, Júpiter e Lapa apresentam grandes concentrações de CO₂, aumentando a RGO e ocasionando a formação de capas de gás, não avaliamos a maturação com base em parâmetros de compostos C₇ para esses petróleos.

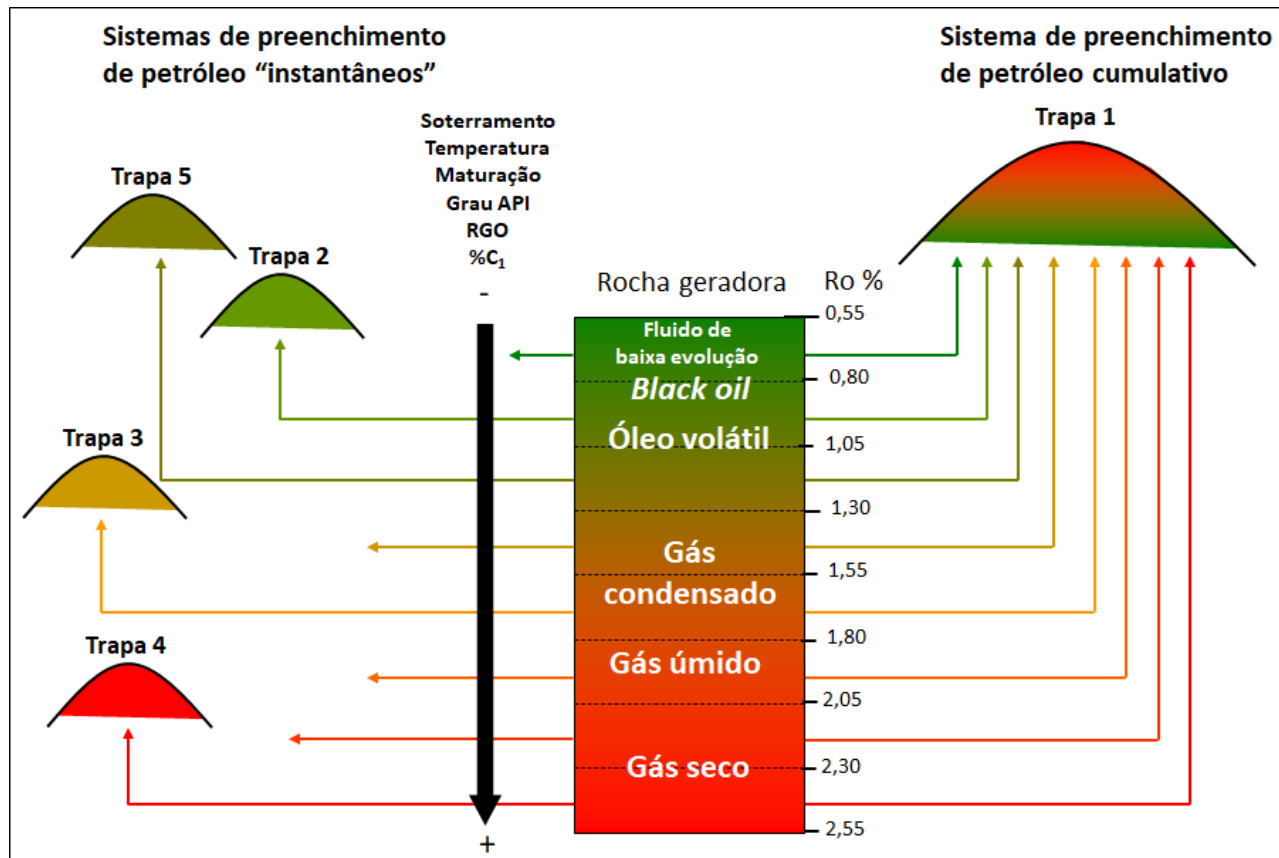


Figura 4.2.4: Esquema simplificado dos modelos de preenchimento de acumulações de petróleo em sistemas cumulativos e “instantâneos”. RGO: Razão Gás/Óleo; %C₁: porcentagem de metano entre os gases hidrocarbonetos; Ro%: reflectância da vitrinita.

Por outro lado, o parâmetro baseado em diamantoides definido como Índice de Metildiamantano (MDI; Chen *et al.*, 1996) não apresentou variações entre a capa de gás e o anel de óleo em acumulações bifásicas; portanto, foi utilizado para o cálculo da reflectância de vitrinita equivalente (Ro eq.). A presença de CO₂ promoveu diferenças verticais e laterais das propriedades globais dos petróleos, como será descrito na seção 7, e as alterações relacionadas a essa interação serão abordadas na seção 9.

Apesar de tais correlações de parâmetros de maturação com Ro eq. não serem necessariamente específicas para a matéria orgânica depositada no ambiente lacustre das geradoras da Bacia de Santos, elas fornecem uma aproximação bastante elucidativa sobre a natureza do processo de acumulação dos óleos investigados. Para essas análises, foram utilizadas 29 amostras com dados de biomarcadores saturados, 18 com dados de biomarcadores aromáticos, 17 com dados de diamantoides, oito com dados de cromatografia de hidrocarbonetos leves (C₆-C₁₀) e 33 com dados de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's).

Antes mesmo de se investigar a maturação indicada pelas diferentes frações do óleo, cabe mencionar que, ao se examinar as propriedades-macro (ou *bulk*) dos fluidos estudados (Tabela 4.2.1), já se constata que os petróleos do pré-sal da Bacia de Santos apresentam características bem heterogêneas, como discutido na seção 3 deste capítulo. Enquanto em Lapa os valores médios de grau API e de RGO_{HC} (RGO somente dos gases hidrocarbonetos, isto é, descontada do efeito

da presença de CO₂) dos petróleos são de 23° e 39 m³/m³, respectivamente, no PAD de Libra esses valores chegam a 37° e a RGO_{HC} a 838 m³/m³ na capa de gás.

Examinando-se os biomarcadores saturados (razões H30/M30 e C₂₉ esteranos αββ/(αββ+ααα) na Figura 4.2.5), verifica-se que os óleos nos campos de Bacalhau, Lapa, Sapinhoá e Tupi (incluindo a área de Cernambi) e no PAD de Júpiter têm um Ro eq. de início de janela de geração (0,55 – 0,7%). Os óleos nos campos de Sépia, Berbigão, Sururu, Atapu, Mero, Itapu e PAD de Libra apresentam uma distribuição de Ro eq. entre 0,65 e 0,8%. Com base nessas razões de maturação obtidas de biomarcadores saturados, os óleos dos campos de Búzios e Itapu são os que apresentam os maiores valores de Ro eq. (0,8 – 0,9%).

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA; parâmetro MPI1 na Figura 4.2.5) indicam a contribuição de pulsos de geração com maturação na faixa de Ro eq. de 0,8% em todas as acumulações, exceto em Berbigão, Lapa e Bacalhau, cujos óleos têm menores valores de MPI1 (Ro eq. < 0,8%), e em Atapu, onde o MPI1 indica um valor de 0,96% de Ro eq. (Figura 4.2.5).

Com base nas maturações indicadas pelos compostos C₇ (Índice de Heptano x Índice de Isoheptano de Isaksen, 2004; Figura 4.2.5), quase todos os óleos dos campos estudados registram Ro eq. entre 0,80 e 1,08%, o que corresponde à geração de óleo tardio. Exceção fazem-se os óleos de Lapa, Bacalhau, Tupi e Sapinhoá, cuja maturação remete à geração inicial de óleo (Ro eq. < 0,8%; Figura 4.2.5).

Campo/PAD	Média RGO _{HC} (m ³ /m ³)	Média °API	Ro eq. mín (%)	Ro eq. máx (%)
ATAPU	170	24,2	0,65	1,40
BERBIGÃO	79	24,9	0,65	1,41
BÚZIOS	205	26,3	0,70	1,44
BACALHAU	370	30,3	0,55	1,42
CERNAMBI (TUPI)	346	29,4	0,60	1,57
ITAPU	95	28,2	0,65	1,47
PAD JÚPITER	641-59*	27,4	0,60	1,52
LAPA	128-39*	22,9	0,55	1,35
PAD LIBRA	838	37,1	0,60	1,45
MERO	232	27,5	0,60	1,38
SAPINHOÁ	198	26,1	0,55	1,39
SÉPIA	148	25,4	0,60	1,41
SURURU	161	24,2	0,65	1,43
TUPI	193	27,5	0,55	1,41

*valor à esquerda é referente ao RGO da capa de gás, valor à direita referente ao RGO da fase óleo

Tabela 4.2.1: Dados de PVT e a estimativa da maturação térmica (Ro eq. mínimo e máximo em %) com base em diversos parâmetros geoquímicos. Os valores de RGO_{HC} são a Razão Gás/Óleo (RGO) considerando apenas a proporção de gases hidrocarbonetos no petróleo, sem computar o efeito da presença de CO₂.

Ainda na fração leve C₁₀-C₁₅ do óleo (histograma do Índice de Metildiamantanos ou MDI na Figura 4.2.5), os valores de Ro eq. calculados com base em razões de diamantoides registram uma evolução térmica ainda maior em todos os óleos analisados. Os valores mais elevados foram encontrados nos óleos de Cernambi (a NW do Campo de Tupi, com Ro eq. de 1,57%) e do PAD de Júpiter (Ro eq. de 1,52%), ou seja, valores indicativos da janela de geração de gases condensados. Como contraponto, os óleos dos demais campos e do PAD de Libra apontam para um intervalo de Ro eq. entre 1,3 e 1,4%, valores mais elevados do que aqueles sugeridos pelos parâmetros de maturação discutidos anteriormente.

Analisando a amplitude dos parâmetros de maturação derivados das diferentes frações do

óleo, pode-se inferir que as rochas geradoras que forneceram petróleo para essas acumulações foram submetidas a um amplo intervalo de estágios de geração (Tabela 4.2.1). Os óleos estudados registram, portanto, um sistema de preenchimento do reservatório cumulativo e contínuo que abrange do início da geração do óleo até a geração de gás condensado (Figura 4.2.4). Considerando o conjunto dos parâmetros de maturação, pode-se discernir um decréscimo da evolução térmica das acumulações situadas mais ao norte, próximas ao depocentro de Araruama (PAD de Libra e campos de Mero e Búzios) em direção de Sapinhoá a SW (Figura 3.1). Condições mais localizadas e específicas de maturação são identificadas nos óleos do PAD de Júpiter, a leste, na área de Cernambi (porção NW do Campo de Tupi), e nos campos de Lapa e Bacalhau, posicionados mais a oeste (Figura 3.1).

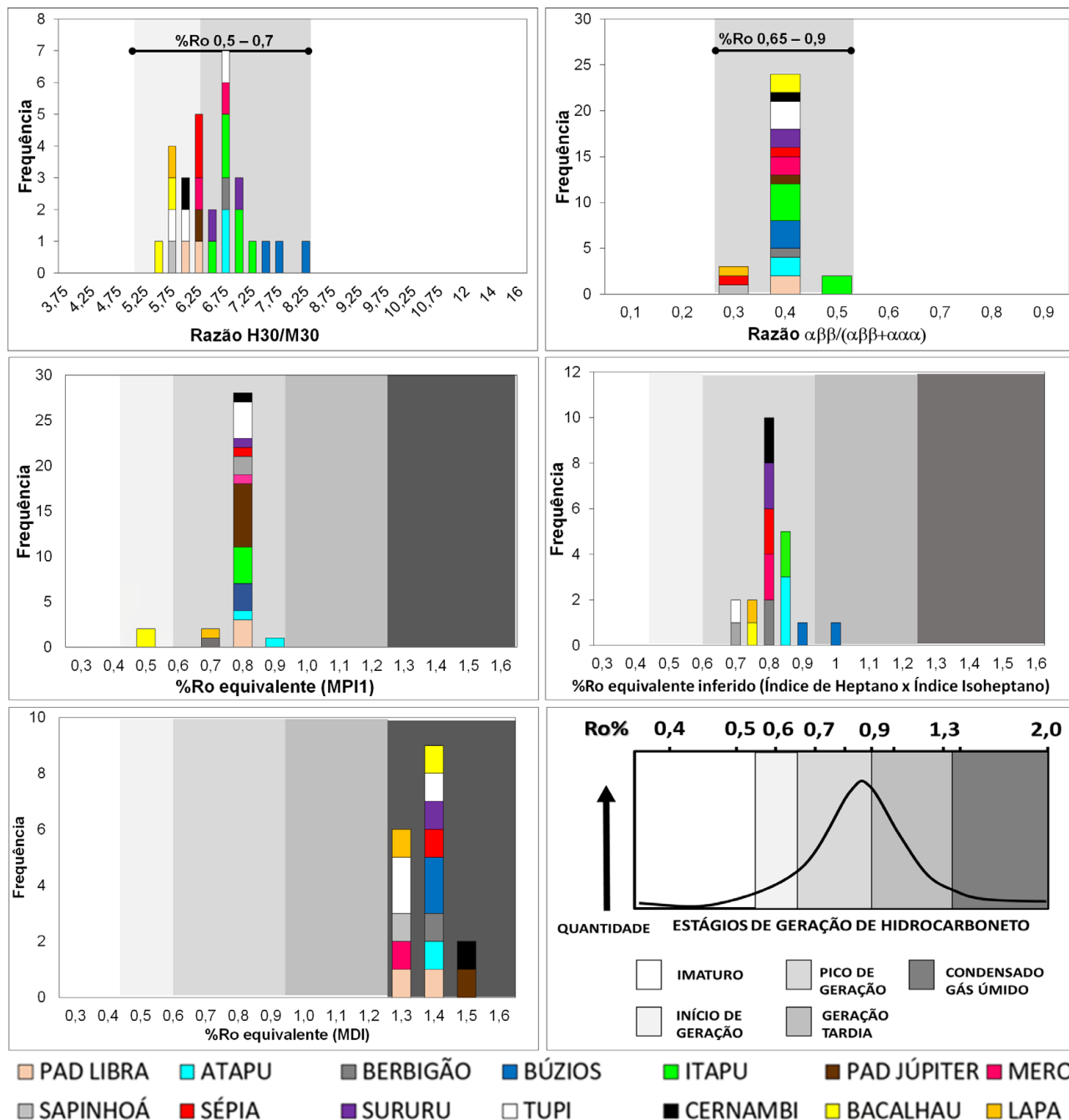


Figura 4.2.5: Histogramas com diferentes parâmetros de maturação, abrangendo ampla faixa de pesos moleculares de compostos, incluindo hidrocarbonetos na faixa da gasolina (Índice de Heptano vs Índice de Isoheptano segundo Thompson, 1983; Isaksen, 2004), diamantoides (MDI=100*(4-Metildiamantano/4+1+3-Metildiamantano; %Rc = MDI*1,3/40; Chen *et al.*, 1996), hidrocarbonetos poliaromáticos (MPI1 = 1.5 × (2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP); Radke *et al.*, 1982; %Rc = 0,6*MPI1+0,4) e da fração de biomarcadores saturados (razões H30/M30 e C₂₉ esteranos $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$); modificado de Peters *et al.*, 2005). Para identificação dos compostos usados nas razões, consultar Apêndice ao final deste capítulo.

4.3 Distribuição geográfica das famílias de óleos

Apresenta-se nesta seção a utilização de técnicas estatísticas multivariadas para uma

melhor correlação e definição das famílias de óleos das principais acumulações de petróleo estudadas no pré-sal da Bacia de Santos, visando subsidiar um melhor entendimento

regional das relações genéticas entre as famílias de óleos e suas cozinhas de geração e rotas de migração.

A utilização de um elevado número de parâmetros geoquímicos torna o processo de interpretação complexo, exigindo grande dispêndio de tempo, com algum risco de um viés interpretativo em função da importância relativa que se atribui às variáveis. Dessa forma, a aplicação da técnica multidimensional de Análise de Componentes Principais (PCA – *Principal Components Analysis*) em um grande conjunto de petróleos facilita e acelera o processo de interpretação geoquímica, proporcionando um melhor detalhamento por meio da análise global de todos os parâmetros geoquímicos, de modo que as principais novas variáveis recombinações reflitam a maior parte da variação nos dados. Esse procedimento estatístico se utiliza de uma transformação ortogonal que reorienta os eixos das variáveis no espaço multidimensional, convertendo um conjunto de variáveis não correlacionadas em um conjunto de variáveis correlacionadas. A PCA também é considerada uma técnica de aprendizado de máquina não supervisionado, de modo similar à análise de agrupamento hierárquica (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*) e de agrupamento *K-means*. Previamente à aplicação desses métodos estatísticos, realizou-se o tratamento dos dados e variáveis, envolvendo a seleção das amostras, a escolha dos parâmetros geoquímicos e o pré-processamento de dados para normalizar a distância medida entre as amostras no espaço dimensional elevado. Todos esses tratamentos estão intimamente ligados à confiabilidade

dos resultados da correlação. A escolha dos parâmetros geoquímicos obedeceu às premissas de parâmetros menos suscetíveis à alteração secundária, como biodegradação e fracionamento evaporativo, segundo a escala de Peters e Moldowan (1993). Deve-se ressaltar que não são observadas evidências de biodegradação nos óleos analisados, como descrito acima. Não foram utilizados dados de composição isotópica de carbono estável em óleo total devido à ocorrência de contaminação de óleos por fluido de perfuração para as amostras do PAD de Júpiter.

A análise contemplou 31 amostras de óleos do pré-sal da Bacia de Santos e doze parâmetros moleculares da fração de saturados indicadores de fonte e maturação: razões tetracíclico C_{24} /tricíclico C_{26} (TET24/26TRI), tricíclico C_{19} /tricíclico C_{23} (19/23TRI), tricíclico C_{21} /tricíclico C_{23} (21/23TRI), tricíclico C_{26} /tricíclico C_{25} (26/25TRI), tricíclico C_{26} /tricíclico C_{28} (26/28TRI), hopanos/esteranos (HOP/EST), norhopano C_{29} /hopano C_{30} (H29/H30), Ts/(Ts+Tm), C_{29} esteranos $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ e S/(S+R), Índice de Gamacerano (GAM/H30), Índice de Diasteranos, razão poliprenoides tetracíclicos/(diasteranos + poliprenoides tetracíclicos), porcentagens de C_{27} e C_{28} esteranos regulares (m/z 218; Figura 4.3.1).

As componentes principais PC1 (46%) e PC2 (20%) juntas representam 66% da variabilidade dos dados. Quando se analisa o peso de cada variável sobre as componentes principais, observa-se que os parâmetros HOP/EST, Índice de Diasteranos, Ts/(Ts+Tm) e o Índice de Gamacerano (GAM/H30) possuem uma influência importante na PC1, e

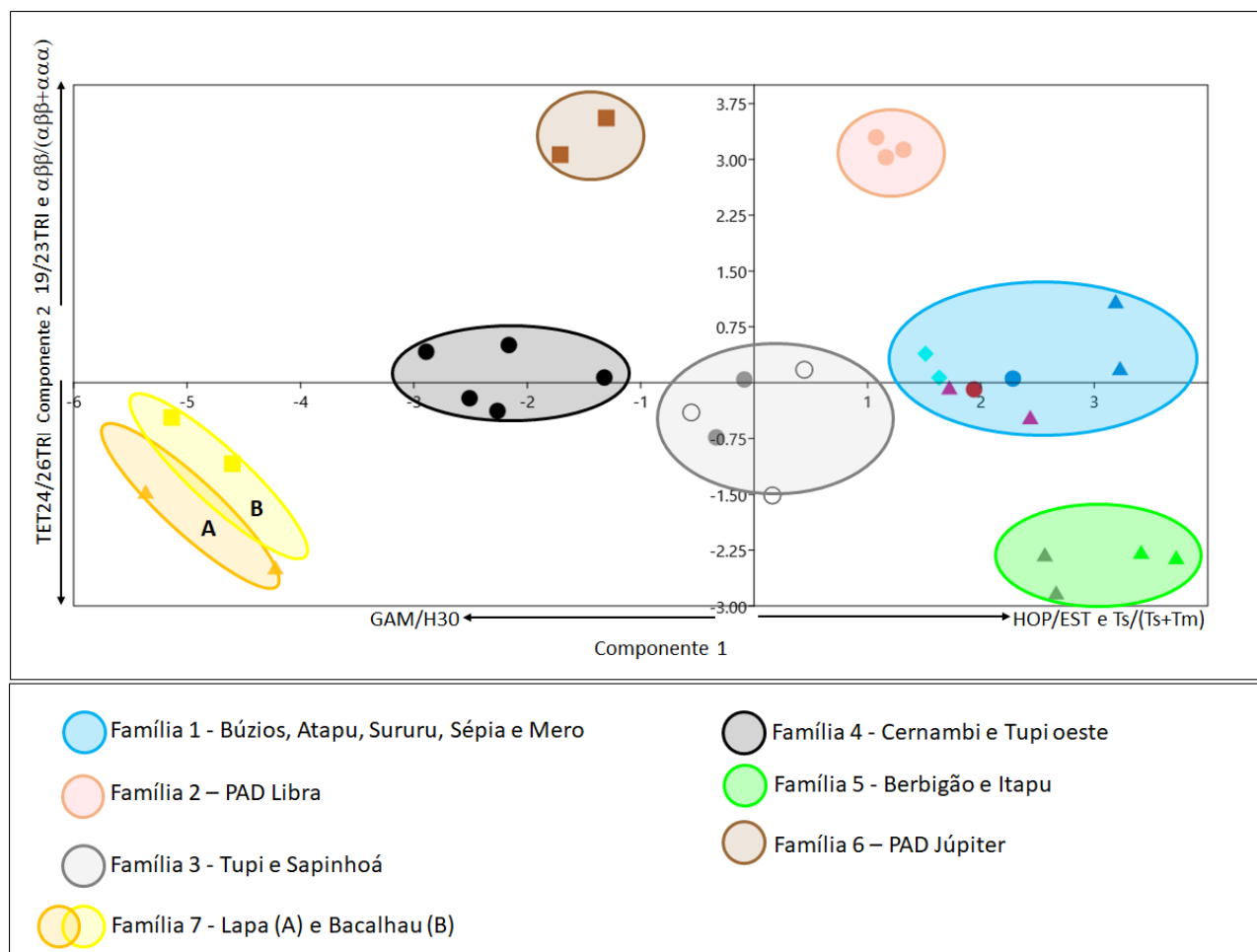


Figura 4.3.1: Gráfico binário entre os scores (Componente Principal 1 vs. Componente Principal 2) da Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando-se razões de biomarcadores saturados de um conjunto compreendendo 31 amostras de óleos acumulados no pré-sal da Bacia de Santos. Para identificação dos compostos usados nas razões, consultar Apêndice ao final deste capítulo.

as razões 19/23TRI, TET24/26TRI, C_{29} esteranos $\frac{\alpha\beta\beta}{(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)}$ e a porcentagem de C_{27} esteranos regulares (m/z 218) na componente PC2. Foram reconhecidas sete famílias de óleos distintas (Figura 4.3.1), cuja distribuição geográfica encontra-se na Figura 4.3.2. A correlação óleo-rocha discutida no item 4.2 revela que as acumulações pertencentes às famílias de 1 a 5 (isto é, todos os óleos investigados, à exceção daqueles provenientes dos campos de Lapa e Bacalhau e do PAD de Júpiter) foram correlacionadas aos extratos orgânicos do

Andar Jiquiá (biozona OS-1000). Não obstante a correlação geral óleo-rocha com as geradoras da biozona OS-1000, a análise estatística multidimensional possibilita reconhecer cinco famílias distintas, revelando assim variações provavelmente relacionadas ao produto final dos processos de geração e migração, considerando as variações laterais de fácies litológicas/mineralógicas/orgânicas, de condições de oxirredução/salinidade nos ambientes sedimentares e de evolução térmica de diferentes compartimentos de suas respectivas cozinhas geradoras.

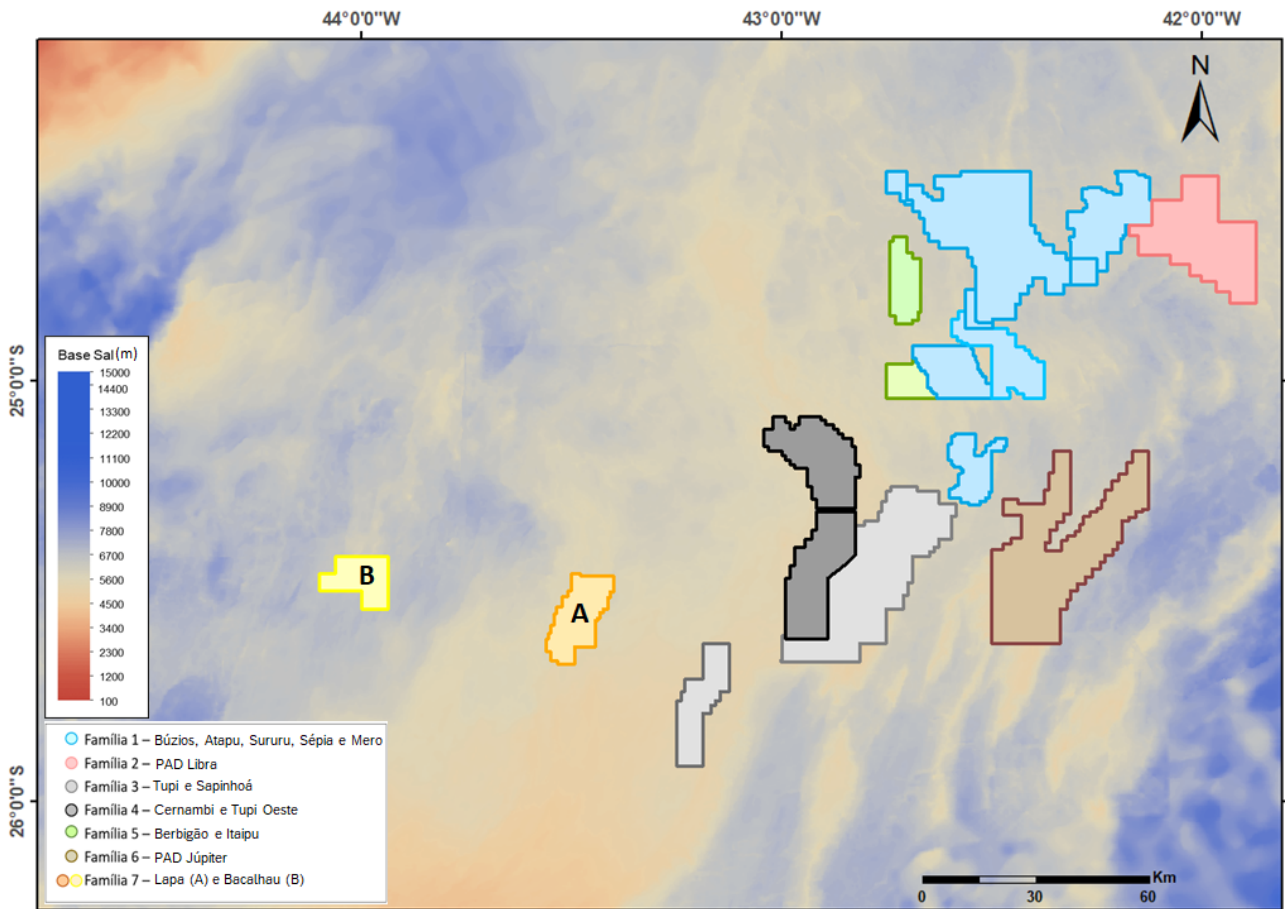


Figura 4.3.2: Mapa estrutural da base do sal com a distribuição regional das famílias de óleos da Bacia de Santos obtidas com a Análise de Componentes Principais (PCA; Figura 4.3.1).

A PC1 sugere que as famílias de óleos com *scores* mais positivos têm menor influência de ambiente de baixa energia e condições mais disóxicas (Famílias 1 e 5, Figura 4.3.1), e as famílias com *scores* mais negativos um aumento na estagnação ambiental e nas condições de anoxia durante a deposição de suas fácies geradoras (Família 7). A Família 3 apresenta composição intermediária entre as famílias 1 e 4; portanto, sugere-se a confluência de proveniências de petróleos de dois possíveis depocentros geradores ou de um depocentro no qual prevaleciam condições ambientais intermediárias. A PC2 individualizou a acumulação do PAD de Libra denominada de

família 2, localizada no quadrante superior direito do gráfico da PCA. Os *scores* mais positivos desse quadrante apontam indicadores de maturação com maior evolução térmica, e corroboram com a avaliação da maturação apresentada na seção 4.2 acima.

A partir da caracterização geoquímica apresentada nos itens anteriores, acoplada à análise estatística multidimensional, foi possível aprimorar o modelo geoquímico de geração e migração de óleos, reconhecendo-se especialmente a variabilidade genética das principais famílias de óleos da Bacia de Santos e sua distribuição regional (Figura 4.3.2). Espera-se

que, futuramente, a perfuração de mais poços que atinjam seções geradoras profundas em uma área ampla permita a realização de correlações óleo-rocha de detalhe. Na seção 6 deste capítulo, a distribuição geográfica das famílias de óleos será confrontada à localização de cozinhas geradoras de petróleo, visando investigar suas proveniências e rotas de migração no contexto dinâmico da modelagem de sistemas petrolíferos.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS GASES HIDROCARBONETOS DO PRÉ-SAL

Na Geoquímica do Petróleo, as composições molares e isotópicas de carbono e hidrogênio dos gases hidrocarbonetos têm sido empregadas para a interpretação da origem biótica dos gases, derivados de processos termogênicos de craqueamento do querogênio e por atividade microbial biogênica (Bernard *et al.*, 1976 e 1977; Schoell, 1980 e 1983; Whiticar *et al.*, 1986). Aos campos genéticos empíricos dos gases de origem biótica, incorporou-se nesses gráficos o campo dos gases abióticos caracterizados pela composição isotópica do metano enriquecido em ^{13}C , geralmente com $\delta^{13}\text{C}$ mais pesado do que -20‰ (Milkov e Etiope, 2018). Para a interpretação da origem e maturação dos gases hidrocarbonetos das acumulações do pré-sal da Bacia de Santos, empregaram-se os diagramas tradicionalmente utilizados na

investigação da origem e evolução térmica dos gases:

1. Diagrama genético baseado na relação $\delta^{13}\text{C}_1$ versus o coeficiente de secura ($C_1/(C_2+C_3)$) proposto por Bernard *et al.* (1976), com os campos genéticos e de maturação modificados, posteriormente, por diversos autores (Bernard *et al.*, 1977; Faber *et al.*, 1988; Horita e Berndt, 1999; Whiticar, 1999; Milkov, 2011; Liu *et al.*, 2018);
2. Diagrama genético do metano baseado na relação entre a composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}_1$) versus a do hidrogênio (δD_1) proposto por Schoell (1980 e 1983), com modificação posterior dos campos genéticos (Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1994);
3. Para a interpretação da relação cogenética do processo cumulativo do aporte dos gases hidrocarbonetos com diferentes graus de evolução térmica, empregou-se a relação entre a composição isotópica do carbono de cada gás ($\delta^{13}\text{C}$ em ‰) versus $1/n$, sendo n equivalente ao número de átomos de carbono da molécula de gás (Chung *et al.*, 1988).

A estimativa da reflectância da vitrinite equivalente (R_o eq. em %) e da temperatura equivalente (T_{eq} em °C) de formação do metano, etano e propano foi calculada por modelagem numérica da composição isotópica desses gases com o *software* GOR-Isotopes 2.0 (GeoIsotopes), seguindo o modelo de fracionamento isotópico proposto por Tang *et al.* (2000). Para tanto, foram utilizadas uma história de fluxo

térmico e uma cinética composicional de craqueamento primário do gerador lacustre de idade Jiquiá proprietária da Petrobras, esta última acoplada a um modelo de fracionamento isotópico de carbono cujos parâmetros foram invertidos a partir de dados de gases hidrocarbonetos obtidos por meio de experimentos de pirólise em meio fechado realizados pela GeolsoChem Corporation. A investigação do processo cumulativo do aporte dos gases hidrocarbonetos abrangeu as médias calculadas a partir de dados de 187 amostras, coletadas em 14 áreas (campos de petróleo e PADs na Figura 3.1), de gases coletados em condições PVT e em testes de formação e produção na Formação Barra Velha, que constitui o principal reservatório das acumulações dos campos e áreas aqui contemplados.

A composição molar dos gases hidrocarbonetos foi mensurada utilizando-se um cromatógrafo a gás (CG) com detector por ionização por chama (DIC), analisando-se a fração gasosa entre metano e pentano (C_1 até C_5). A composição isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) e do hidrogênio (δD) dos gases hidrocarbonetos foi medida em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EMRI). Os valores da composição isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) são reportados em partes por mil (‰) referenciados ao padrão Pee Dee Belemnite (*Vienna-PDB*). A composição isotópica de hidrogênio também é reportada em ‰, referenciada ao padrão V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*).

5.1. Resultados das análises dos hidrocarbonetos gasosos e discussões

A Tabela 5.1.1 contém os valores médios das composições molares (excluídos CO_2 e gases não hidrocarbonetos) e isotópicas de carbono e hidrogênio dos gases hidrocarbonetos dos 14 campos e áreas do pré-sal investigadas. Observa-se que o aumento da fração molar do metano ($\%C_1$ entre 59,1% e 84,2%) se relaciona diretamente com a positivação da composição isotópica do carbono deste gás ($\delta^{13}C_1$ entre -45,8‰ e -30,4‰).

A Razão Gás/Óleo, considerando apenas os gases hidrocarbonetos (RG_{HC} , descontando-se o efeito do conteúdo em CO_2), se correlaciona exponencialmente com a secra dos gases (fração molar de C_1 em % no somatório dos gases hidrocarbonetos C_1 a C_5 , Figura 5.1.1). A baixa Razão Gás/Óleo (RG_{HC} de $95,4 \text{ m}^3/\text{m}^3$) corresponde à menor secra do gás ($\%C_1$ de 59,1%) no Campo de Itapu. Por outro lado, as maiores razões Gás/Óleo (RG_{HC} de $641 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e $838 \text{ m}^3/\text{m}^3$) coincidem com as maiores secras ($\%C_1$ de 84,2% e 83,4%) constatadas, respectivamente, nos PADs de Júpiter e de Libra. A mistura de hidrocarbonetos gasosos com altas proporções de CO_2 nas capas de gás condensado dos PADs de Júpiter e de Libra seguramente alterou a correlação entre a RG_{HC} e a secra dos hidrocarbonetos (os efeitos da interação entre o CO_2 e o petróleo são discutidos nas seções 7 e 9 deste Capítulo).

CAMPO / PAD	RGO (m ³ /m ³ STD)	°API	δ ¹³ C ₁ (‰)	δ ¹³ C ₂ (‰)	δ ¹³ C ₃ (‰)	δ ¹³ C ₄ (‰)	δDC ₁ (‰)	C ₁ (%)	C ₂ (%)	C ₃ (%)	C ₄ (%)	C ₅ (%)
ATAPU	170,0	24,2	-38,1	-28,7	-27,1	-25,5	-145,1	73,8	11,3	7,6	3,3	1,7
BERBIGÃO	79,3	24,9	-43,1	-30,8	-28,8	-26,2	-181,3	64,1	11,1	12,0	5,8	3,1
BÚZIOS	205,0	26,3	-38,2	-28,7	-26,9	-25,4	-140,8	73,9	10,8	7,6	3,5	1,8
BACALHAU	370,2	30,3	-37,8	-29,0	-28,6	-28,0	-135,8	78,8	9,9	6,1	2,3	1,0
CERNAMBI (TUPI)	345,9	29,4	-38,6	-29,0	-27,9	-27,0	-129,1	78,4	9,7	6,3	2,5	1,2
ITAPU	95,4	28,2	-45,8	-32,0	-29,3	-26,9	-198,6	59,1	14,9	12,8	5,9	3,3
PAD JÚPITER	641-59*	27,4	-32,6	-29,1	-28,1	-26,8	-124,5	84,2	7,0	4,4	1,9	1,0
LAPA	128-39*	22,9	-36,8	-29,8	-28,5	-26,9	-140,9	71,3	11,0	9,1	3,7	1,9
PAD LIBRA	838,0	37,1	-30,4	-29,3	-28,1	-26,6	-131,1	83,4	8,0	4,5	1,8	0,9
MERO	232,0	27,5	-34,4	-28,6	-27,1	-25,6	-142,6	76,6	9,9	6,9	3,0	1,6
SAPINHOÁ	198,0	26,1	-37,8	-29,2	-28,0	-26,4	-144,7	74,3	10,5	7,9	3,3	1,7
SÉPIA	148,0	25,4	-38,2	-28,9	-27,2	-25,5	-148,9	71,9	11,6	8,3	3,7	2,0
SURURU	161,0	24,2	-38,8	-29,0	-27,3	-25,5	-150,8	70,8	11,6	8,7	3,9	2,2
TUPI	192,5	27,5	-38,7	-29,0	-27,8	-26,2	-141,3	74,2	10,5	7,7	3,4	1,7

Tabela 5.1.1: Médias das composições isotópicas de carbono e hidrogênio, e frações molares dos gases hidrocarbonetos *n*-alcanos das acumulações do pré-sal estudadas. *valor à esquerda, RGO_{HC} (descontado o efeito do conteúdo em CO₂) da capa de gás; *valor à direita, RGO_{HC} da fase óleo. Frações molares somente de *n*-alcanos, frações molares de *iso*-butano e de *iso*-pentano não incluídas na tabela.

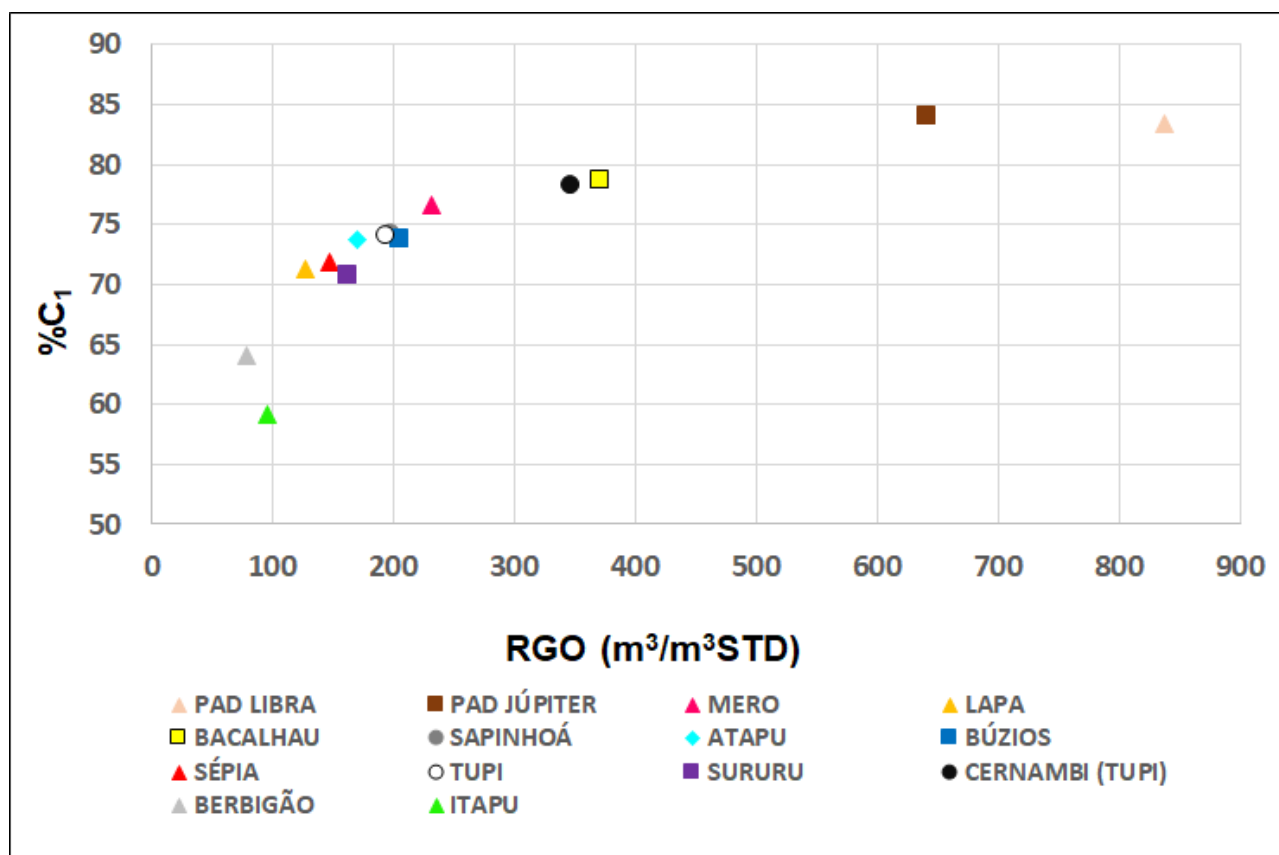


Figura 5.1.1: Secura dos gases hidrocarbonetos (%C₁ entre os gases hidrocarbonetos C₁ a C₅) versus Razão Gás/Óleo dos hidrocarbonetos gasosos (RGO_{HC}, descontando-se o efeito do conteúdo em CO₂ em m³/m³).

Empregando-se o diagrama da relação $\delta^{13}\text{C}_1$ versus o coeficiente de secura ($\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$) proposto por Bernard *et al.* (1977) com os campos genéticos e de maturação modificados por diversos autores (versão Liu *et al.*, 2018), constata-se que a composição isotópica do carbono do metano se correlaciona diretamente com o aumento do coeficiente de secura dos gases (Figura 5.1.2). Dentre os 14 campos e áreas analisados, nota-se que os gases associados ao petróleo de dois campos (Itapu e Berbigão) ocupam o campo genético de gás termoquímico de menor evolução térmica, gerados durante o estágio de craqueamento do querogênio associado à janela de geração de óleo, definido no gráfico por baixo coeficiente de secura ($\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3) < 3,5$) e composição isotópica do carbono do metano mais negativa ($\delta^{13}\text{C}_1 < -40\text{‰}$). Os gases associados e livres dos petróleos dos demais campos e áreas se dispõem bastante agrupados no campo genético de gás termoquímico de maior evolução térmica, gerados durante o estágio de craqueamento do querogênio correspondente à janela de geração de gás condensado, definido por alto coeficiente de secura ($\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ entre 3,5 e 7,3) e composição isotópica de carbono do metano mais enriquecida em $^{13}\text{C}_1$ ($\delta^{13}\text{C}_1$ entre -40‰ e $-30,4\text{‰}$). O gás associado ao óleo do Campo de Mero se destaca em relação a esse *cluster* de gases devido a um certo aumento do coeficiente de secura e da isotopia de carbono do metano. Em que pese o fato de que muitas das amostras desse estudo serem gases associados em acumulações de *black oils* (RGO até $300 \text{ m}^3/\text{m}^3 \pm 50 \text{ m}^3/\text{m}^3$), a correlação direta entre o coeficiente de secura ($\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$) e a positividade da composição isotópica do

carbono do metano é sugestiva de um processo cumulativo de aporte da fração de hidrocarbonetos. Interpreta-se, portanto, que o aumento da secura dos hidrocarbonetos e o enriquecimento em $^{13}\text{C}_1$ no metano se deve a cargas crescentes e sucessivas de gases de mais alta evolução térmica. As acumulações de gás condensado nos PAD de Júpiter e de Libra, com RGO_{HC} de $641 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e $838 \text{ m}^3/\text{m}^3$, respectivamente, se caracterizam pelos maiores valores do coeficiente de secura e pela composição isotópica do carbono mais pesada do metano, posicionados no campo limítrofe dos gases derivados da janela de geração de gás condensado e de metagênese.

Considerando o diagrama genético do metano (Figura 5.1.3), baseado na relação entre a composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}_1$) versus a isotopia do hidrogênio (δD_1), proposto por Schoell (1980 e 1983) com modificação posterior dos campos genéticos (*software* GOR-Isotopes 2.0), observa-se, nas acumulações analisadas, que a tendência de evolução térmica do metano é similar àquela verificada na relação com o coeficiente de secura dos gases (Figura 5.1.2), havendo algumas diferenças no tocante aos campos de maturação térmica. Os gases associados aos *black oils* das acumulações de Itapu e de Berbigão, com composição isotópica mais negativa do $\delta^{13}\text{C}_1$ e δD_1 , se agrupam no campo de maturação térmica dos gases da janela de geração de óleo. O enriquecimento conspícuo em ^2H ($\delta\text{D}_1 > -150\text{‰}$) desloca os gases das demais acumulações de *black oils* e de gases condensados (PADs de Júpiter e de Libra Central) para o campo de evolução térmica equivalente à metagênese (Figura 5.1.3), a qual se

caracteriza pelo craqueamento térmico dos gases úmidos e o predomínio do metano (janela de gás seco). Com base na tendência das composições isotópicas de carbono e de hidrogênio do metano ($\delta^{13}C_1$ e δD_1), infere-se a ocorrência nas acumulações investigadas de uma mistura de gases originalmente gerados concomitantemente às frações líquidas com posteriores cargas de metano isotopicamente pesado, geradas provavelmente sob alto grau de maturação térmica.

Para investigar a possibilidade de uma relação cogenética entre os gases úmidos (C_2-C_4) e o metano no processo cumulativo de aporte dos gases hidrocarbonetos, com diferentes graus de evolução térmica, empregou-se a relação entre a composição isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) versus $1/n$, sendo "n" o número de átomos de carbono de cada molécula de gás (Chung *et al.*, 1988; Figura 5.1.4). O enriquecimento relativo de ^{13}C na composição isotópica dos gases úmidos conjuntamente ao enriquecimento em ^{13}C do metano (C_1) é coerente com o padrão verificado nos gráficos anteriores. Os gases associados das acumulações de *black oils* de Itapu e Berbigão se revelam como os mais empobrecidos em ^{13}C (e, portanto, menos evoluídos termicamente). Por outro lado, os gases livres das acumulações de gás condensado (PADs Júpiter

e Libra) se notabilizam pelo enriquecimento em ^{13}C , caracterizando um padrão crescente e simultâneo de maturação térmica dos gases úmidos e do metano. Ressalte-se que não se caracteriza um alinhamento perfeito das assinaturas isotópicas de carbono dos gases C_1 a C_4 , tal como proposto como indicativo de origem comum desses hidrocarbonetos (Chung *et al.*, 1988), à exceção, talvez, daqueles do Campo de Mero e dos PADs de Libra e de Júpiter. Ao longo da tendência crescente de maturação dos gases (de Itapu ao PAD de Libra), o alinhamento razoável da composição isotópica ($\delta^{13}C$) dos gases úmidos (C_2-C_4) com a do metano parece sugerir que existiu uma relação cogenética do aporte desses gases durante a evolução das principais cozinhas geradoras da Bacia de Santos que forneceram gases a essas áreas (seção 6 deste capítulo). No entanto, essa interpretação de possível cogeneticidade entre gases úmidos C_2-C_4 e metano não se confirma quando se analisam as composições isotópicas de carbono do metano e do etano medidas com a tendência simulada sob taxas geológicas de aquecimento, calculada com base em parâmetros de fracionamento isotópico do carbono em gases obtidos a partir de experimentos de maturação artificial da rocha geradora lacustre.

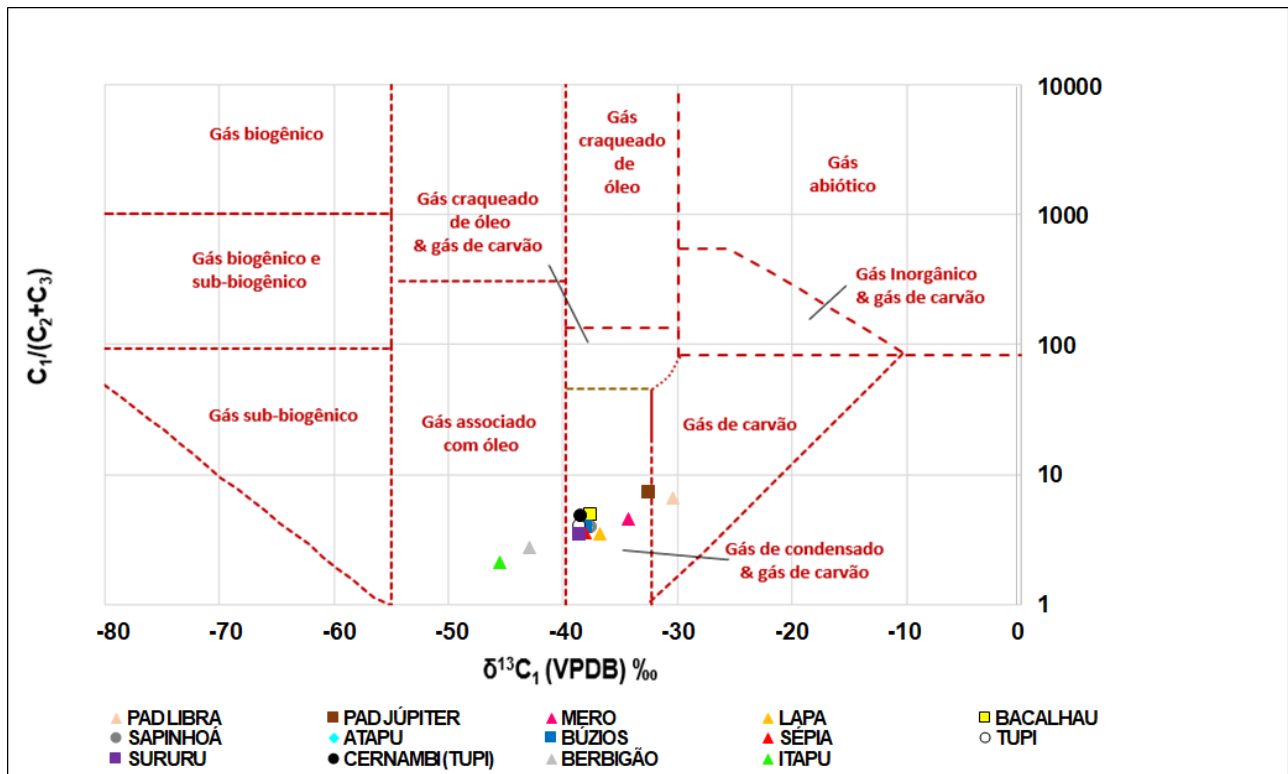


Figura 5.1.2: Diagrama genético baseado na relação entre a composição isotópica de carbono do metano ($\delta^{13}C_1$) versus o coeficiente de secura do gás ($C_1/(C_2+C_3)$); gráfico de Bernard *et al.*, 1977, modificado por Liu *et al.*, 2018).

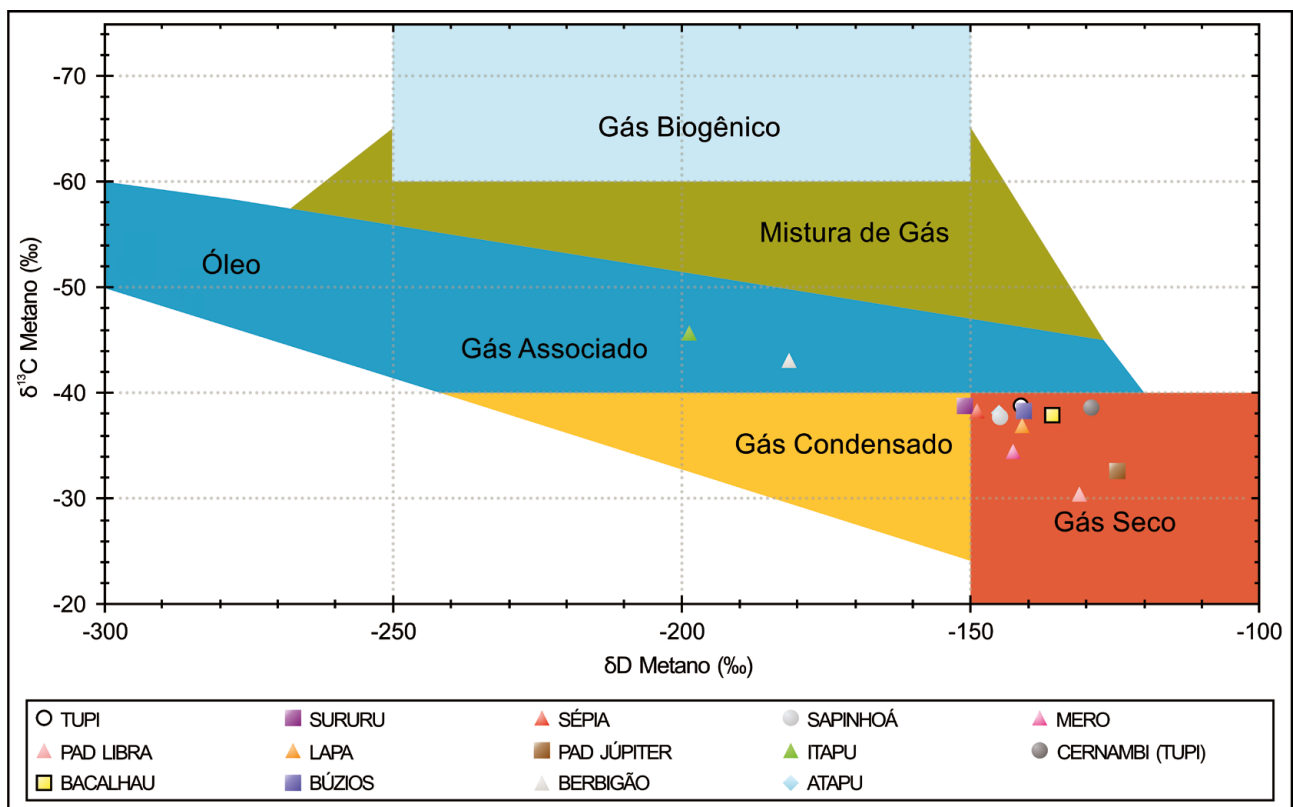


Figura 5.1.3: Diagrama genético do metano baseado na relação entre as composições isotópicas de carbono e de hidrogênio ($\delta^{13}C$ versus δ^2D); software GOR-Isotopes 2.0, gráfico modificado de: Schoell, 1980 e 1983; Whiticar *et al.*, 1986; Whiticar, 1994).

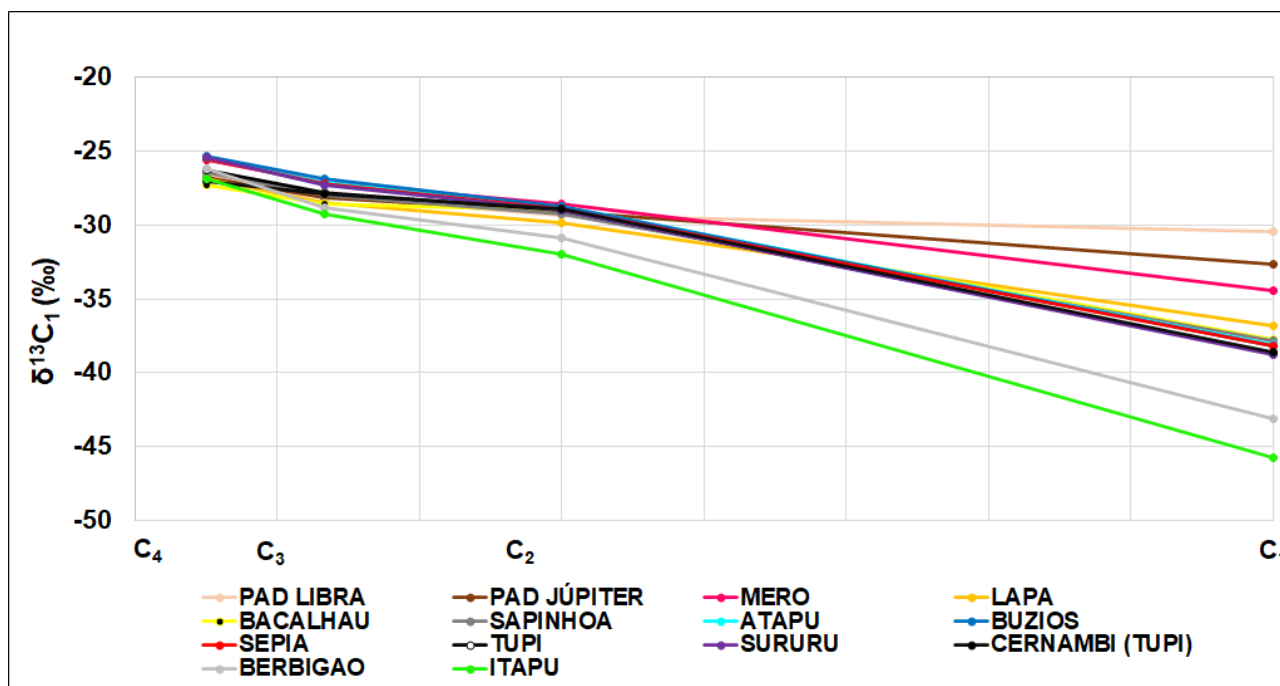


Figura 5.1.4: Relação entre a composição isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) dos gases hidrocarbonetos de cadeia linear C_1 - C_4 versus $1/n$, sendo n = número de átomos de carbono da molécula de gás (Chung *et al.*, 1988).

As correlações simuladas entre a composição isotópica de carbono do etano ($\delta^{13}\text{C}_2$) com as do metano ($\delta^{13}\text{C}_1$) e do propano ($\delta^{13}\text{C}_3$) foram comparadas com os valores medidos para aqueles gases nas áreas do pré-sal aqui contempladas. As simulações das correlações referentes às composições isotópicas de carbono dos gases metano, etano e propano foram realizadas com o auxílio do *software* GOR-Isotopes 2.0, da GeolsoChem Corp. Como pré-requisito, realizou-se um estudo anterior pelo qual os parâmetros de fracionamento isotópico do carbono dos gases C_1 a C_3 (Tang *et al.*, 2000) foram invertidos a partir de experimentos de pirólise em meio fechado para maturação artificial de uma amostra de rocha geradora lacustre do Andar Jiquiá. As simulações com o GOR-Isotopes também necessitaram do emprego de uma cinética de

craqueamento primário proprietária atribuída ao gerador lacustre do Andar Jiquiá. Para efeito das simulações, foi utilizada uma taxa de aquecimento geológica constante, de $2^\circ\text{C}/\text{Ma}$. Essas simulações possibilitaram testar a coerência entre a variação da composição isotópica do carbono das séries naturais de gases das acumulações estudadas com as extrapolações dos modelos de composição isotópica de carbono dos gases a partir dos dados de laboratório. Utilizando-se o *software* GOR-Isotopes 2.0 (GeolsoChem), também foi possível estimar a reflectância da vitrinite equivalente (R_o eq. em %) e a temperatura equivalente (T_{eq} em $^\circ\text{C}$) de formação cumulativa do metano, etano e propano.

Os dados medidos da composição isotópica do $\delta^{13}\text{C}_2$ e $\delta^{13}\text{C}_3$ das acumulações estudadas

se sobrepõem à curva teórica cumulativa, baseada nos experimentos de pirólise da geradora do Jiquiá (Figura 5.1.5). A coincidência entre a distribuição dos dados de composição isotópica do carbono do etano e do propano de gases do pré-sal com o padrão derivado da extrapolação geológica de dados de laboratório de maturação artificial da geradora do Jiquiá reforça a relação cogenética de aporte desses gases úmidos com o incremento da maturação térmica, como também sugerido pelo gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ versus $1/n$ (Figura 5.1.4). Já na comparação entre o padrão simulado de variação da composição isotópica do $\delta^{13}\text{C}_2$ e do $\delta^{13}\text{C}_1$ e os dados de gases do pré-sal, à exceção dos gases das acumulações de Itapu e Berbigão, observa-se um conspícuo enriquecimento relativo de ^{13}C , com os dados de gases tendo sua composição isotópica de carbono do metano bem acima da curva teórica produzida com base na extrapolação dos parâmetros de fracionamento isotópico dos gases da geradora do Jiquiá. Esse enriquecimento da composição isotópica de carbono do metano em relação à do etano nos gases de áreas do pré-sal é coerente com a positividade concomitante dos isótopos de carbono e hidrogênio observada no gráfico de $\delta^{13}\text{C}_1 \times \delta\text{D}_1$ (Figura 5.1.3), pelo qual se nota uma tendência de evolução térmica do metano que adentra a janela de maturação da metagênese. Esse padrão isotópico de enriquecimento relativo de $\delta^{13}\text{C}_1$ é sugestivo de um certo grau de desacoplamento entre o aporte cumulativo dos gases úmidos, de um lado, e do metano, por outro lado, tendo este último possivelmente uma contribuição de um aporte de metano isotopicamente mais pesado do que

aquele que normalmente acompanharia os gases úmidos.

A reflectância da vitrinita equivalente (Ro eq. em %) e a temperatura equivalente (Teq em °C) de geração dos gases das acumulações estudadas, calculadas por meio do *software* GOR Isotopes 2.0 em simulação com uma taxa de aquecimento de 2°C/Ma, constam da Tabela 5.1.2. A formação dos gases úmidos (C_2 e C_3) dos *black oils* dos campos de Itapu e Berbigão ocorreu em Ro eq. entre 1,5% e 1,6% e Teq entre 174°C e 180°C, na mesma magnitude da formação do metano (Ro eq. entre 1,3% e 1,6% e Teq entre 164°C e 179°C). Os gases úmidos (C_2 e C_3) das demais acumulações com enriquecimento anômalo em ^{13}C do metano (C_1) registram formação estimada a Ro eq. entre 1,7% e 2,1%, e Teq entre 185°C e 192°C, com alta evolução térmica para a formação do metano (C_1) estimada a Ro eq. entre 2,3% e 4,8%, e Teq entre 206°C e 327°C. Embora no alinhamento da composição isotópica dos gases no diagrama de Chung *et al.* (1988; Figura 5.1.4) não se observe um enriquecimento conspícuo do metano em ^{13}C , é notório que, ao se comparar os dados medidos com o padrão teórico de correlação entre $\delta^{13}\text{C}_2$ e $\delta^{13}\text{C}_1$ no GOR-Isotopes, o desacoplamento entre as condições de formação do metano e do etano torna-se evidente, corroborando a correlação positiva do $\delta^{13}\text{C}_1$ e δD_1 (Figura 5.1.3), que também aponta alta evolução térmica do metano. Resultados iniciais de temperatura de formação do metano calculados pela técnica de *clumped isotopes* (não reportados neste trabalho) tendem a confirmar temperaturas de formação próximas às aquelas estimadas pelo *software* GOR-Isotopes.

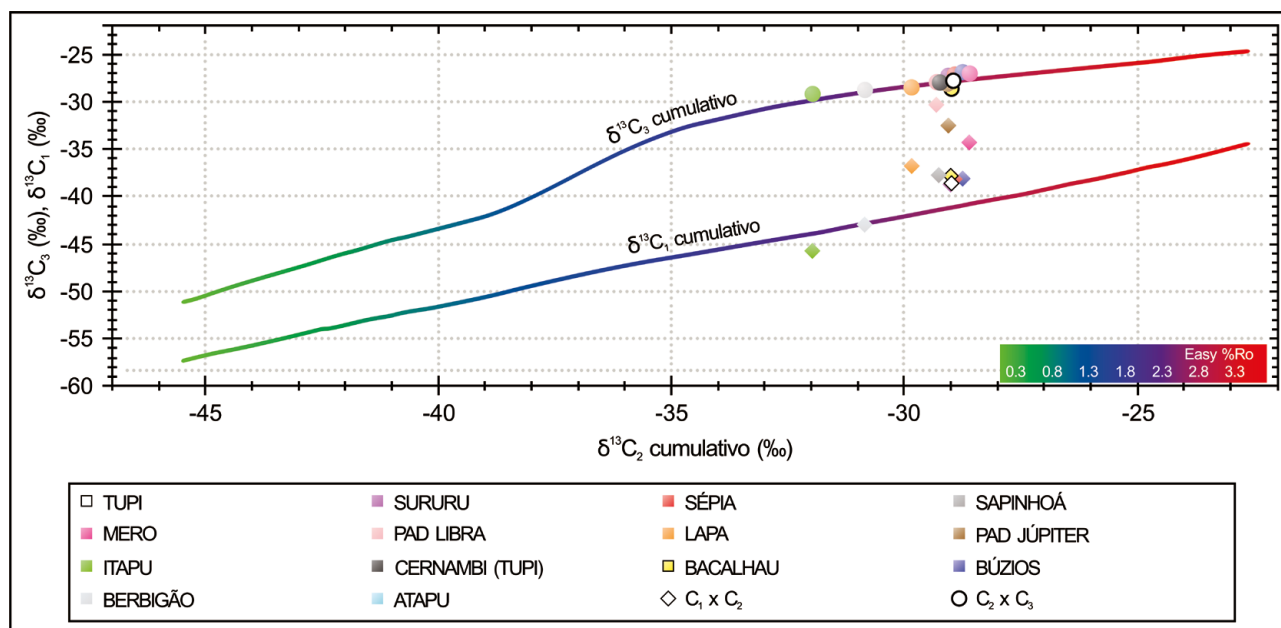


Figura 5.1.5: Relação entre a composição isotópica do carbono do etano ($\delta^{13}C_2$) versus a do metano e do propano ($\delta^{13}C_1$ e $\delta^{13}C_3$) e o grau de maturação térmica dos gases (Ro eq. com base na cinética Easy %Ro de Sweeney e Burnham, 1990), calculada no software GOR-isotopes 2.0, com taxa de aquecimento de 2°C/Ma (padrão cumulativo de inversão em Ro eq.) e dados de composição isotópica de carbono do metano, etano e propano de gases do pré-sal da Bacia de Santos. As linhas correspondem às tendências das composições isotópicas cumulativas dos gases e os pontos representam os dados das amostras estudadas.

Campo	Média RGO _{HC} (m ³ /m ³)	média °API	%C ₁	Ro eq C ₁ (%)	Teq C ₁ (°C)	Ro eq C ₂ (%)	Teq C ₂ (°C)	Ro eq C ₃ (%)
ATAPU	170,0	24,2	73,8	2,4	211,3	1,9	191,7	2,1
BERBIGÃO	79,3	24,9	64,1	1,6	179,1	1,6	180,3	1,6
BÚZIOS	205,0	26,3	73,9	2,4	210,6	1,9	191,6	2,1
BACALHAU	370,2	30,3	78,8	2,5	213,8	1,8	190,1	1,7
CERNAMBI (TUPI)	346,0	29,4	78,4	2,3	207,6	1,8	190,2	1,8
ITAPU	95,4	28,2	59,1	1,3	164,2	1,5	174,6	1,6
PAD JÚPITER	641-59*	27,4	84,2	4,2	280,0	1,8	189,8	1,8
LAPA	128-39*	22,9	71,3	2,7	221,8	1,7	185,6	1,7
PAD LIBRA	838,0	37,1	83,4	4,8	327,0	1,8	188,5	1,8
MERO	232,0	27,5	76,6	3,6	250,0	1,9	192,4	2,1
SAPINHOÁ	198,0	26,1	74,3	2,5	213,7	1,8	188,8	1,8
SÉPIA	148,0	25,4	71,9	2,4	210,5	1,8	190,7	2,0
SURURU	161,0	24,2	70,8	2,3	206,3	1,8	190,0	2,0
TUPI	192,5	27,5	74,2	2,3	207,0	1,8	190,3	1,8

Tabela 5.1.2: Médias de RGO_{HC}, grau API, fração molar de metano entre gases hidrocarbonetos (%C₁) das áreas do pré-sal estudadas e estimativas da reflectância da vitrinite equivalente (Ro eq. em %) e temperatura equivalente (Teq em °C) calculadas para os gases C₁ a C₃, sob uma taxa de aquecimento constante de 2°C/Ma (inversão de dados cumulativos de composição isotópica do carbono).

Por fim, cabe mencionar que, se por um lado este estudo indica a ocorrência de um aporte de metano isotopicamente pesado em carbono e hidrogênio, produto de uma evolução térmica maior do que a inferida para seus congêneres hidrocarbonetos C_2 e C_3 , em algumas acumulações de gases do pré-sal da Bacia de Santos (em especial, no Campo de Mero e nos PADs de Júpiter e de Libra), a natureza da formação desse metano ainda não é clara. Pode-se supor que se trate de um metano termoquímico gerado em avançados estágios de maturação (metagênese), mas não há elementos para se determinar se o C_1 teria sido formado por intenso soterramento das rochas geradoras ou por ação de fluxos térmicos elevados associados a atividades magmáticas ou hidrotermais sobre as mesmas seções geradoras. Adicionalmente, pode-se cogitar alguma contribuição, ainda que por enquanto dificilmente determinável, de metano isotopicamente pesado de origem abiótica. De qualquer forma, independentemente da origem do metano isotopicamente pesado, sua contribuição aos gases em Mero/Libra e Júpiter parece apontar para uma área-fonte possivelmente localizada nos baixos posicionais adjacentes, isto é, nas Cozinhas de Araruama e de Júpiter, respectivamente (ver discussão sobre cozinhas geradoras na seção 6 deste capítulo).

A interpretação dos valores médios das composições molares e isotópicas dos gases hidrocarbonetos das acumulações estudadas do pré-sal na Bacia de Santos pode ser resumida em seis tópicos.

1. A Razão Gás/Óleo, considerando somente os gases hidrocarbonetos (RG_{HC}), se correlaciona exponencialmente com a secura ($\%C_1$ molar em relação aos gases hidrocarbonetos). A baixa Razão Gás/Óleo (RG_{HC} de $95,4 \text{ m}^3/\text{m}^3$) observada no Campo de Itapu se correlaciona com a menor secura do gás ($\%C_1$ de 59,1%), e as maiores razões Gás/Óleo (RG_{HC} de $641 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e $838 \text{ m}^3/\text{m}^3$) com as maiores securas ($\%C_1$ de 84,2% e 83,4%) nos PADs de Júpiter e de Libra.
2. Pela relação $\delta^{13}C_1$ versus o coeficiente de secura ($C_1/(C_2+C_3)$), constatou-se que a composição isotópica de carbono do metano se correlaciona diretamente com o aumento do coeficiente de secura dos gases. Os gases de Itapu e Berbigão ocupam o campo genético de gás termoquímico na janela de geração de óleo, e os gases dos demais campos se dispõem no campo genético de gás termoquímico na janela de geração de gás condensado.
3. Pela relação entre as composições isotópicas do carbono e do hidrogênio do metano ($\delta^{13}C_1$ versus δD_1), verificou-se um enriquecimento conspícuo em 2H ($\delta D_1 > -150\%$) que desloca o metano das acumulações de *black oils* (exceto em Itapu e Berbigão) e de gás condensado (Júpiter e Libra Central) para o campo de evolução térmica equivalente à janela de metagênese.
4. Empregando-se a relação entre a composição isotópica do $\delta^{13}C$ versus $1/n$, verificou-se que o enriquecimento relativo de ^{13}C na composição isotópica dos gases úmidos (C_2-C_4) e do metano (C_1) é coerente com o

padrão crescente de maturação térmica dos gases úmidos e do metano.

5. Pela comparação entre o padrão de variação da composição isotópica do $\delta^{13}\text{C}_2$ e $\delta^{13}\text{C}_1$ no *software* GOR-Isotopes 2.0, com os dados isotópicos dos gases do pré-sal, à exceção dos gases das acumulações de Itapu e Berbigão, observa-se um conspicuo enriquecimento relativo de ^{13}C que desloca a composição isotópica do metano medido bem acima da curva teórica construída por extrapolação dos dados obtidos em experimentos de pirólise da geradora do Jiquiá. Por outro lado, as composições isotópicas medidas de $\delta^{13}\text{C}_2$ e $\delta^{13}\text{C}_3$ de todas as acumulações estudadas se sobrepõem à curva teórica de composição cumulativa isotópica de carbono do etano e do propano, indicando cogenticidade para esses dois gases.

6. Pelas inversões da composição isotópica de carbono dos gases em reflectância da vitrinita equivalente (Ro eq.) e temperatura equivalente (Teq), estima-se que a formação dos gases úmidos (C_2 e C_3) contidos nos *black oils* dos campos de Itapu e Berbigão ocorreu em Ro eq. entre 1,5% e 1,6%, na mesma magnitude da formação do metano associado. Os gases úmidos (C_2 e C_3) das demais acumulações com enriquecimento anômalo em ^{13}C do metano tiveram suas condições de geração estimadas em Ro eq. entre 1,7% e 2,1%, com evolução térmica do metano ainda mais elevada, com Ro eq. entre 2,3% e 4,8%.

6. COZINHAS GERADORAS, ROTAS DE MIGRAÇÃO E ÁREAS DE ACUMULAÇÃO DO PETRÓLEO NO PRÉ-SAL

As correlações genéticas óleo-rocha geradora apresentadas na seção 4 deste capítulo foram estabelecidas por meio de comparação da assinatura geoquímica de petróleos e de extratos de rochas geradoras amostradas em poços, sendo os petróleos correlacionáveis, principalmente, aos betumes de intervalos geradores de idade Jiquiá Superior (zonas bioestratigráficas OS-1000 e OS-1100, como ilustrado nas seções 2 e 4 deste capítulo). No entanto, em geral, as amostras de intervalos geradores são provenientes de poços perfurados em altos estruturais com o objetivo de encontrar as melhores fácies de reservatórios preenchidas por petróleo. Isso limita a avaliação da espessura e o potencial desses intervalos geradores, que tendem a se depositar sob condições de melhor preservação da matéria orgânica nos baixos estruturais, bem como impossibilita avaliar diretamente seu grau de maturação nesses baixos, ou cozinhas geradoras (Magoon e Dow, 1994), assim como a interpretação das rotas de migração a partir dessas cozinhas.

O posicionamento estratigráfico e estrutural desses intervalos geradores ou potencialmente geradores, sua espessura e geometria podem ser interpretados ou inferidos utilizando-se a correlação de poços integrada à interpretação de dados sísmicos com especial atenção aos refletores e geometrias nos baixos estruturais. Quanto maior o refinamento

na interpretação sísmica dos baixos estruturais, melhor é a individualização das cozinhas potencialmente geradoras e das vergências das rotas de migração de suas potenciais cargas petrolíferas. No entanto, para delimitar a extensão geográfica de cozinhas geradoras ativas onde ocorre a geração do petróleo, os tipos e propriedades dos petróleos gerados (óleo/gás) e os volumes gerados/expulsos provenientes de cada uma dessas cozinhas, é essencial avaliar sua evolução térmica, ou maturação, ao longo do tempo geológico (Hantschel e Kauerauf, 2009; Al-Hajeri *et al.*, 2009; Baur *et al.*, 2018; Curry, 2019). A maturação pode ser estimada de maneira aproximada avaliando-se o soterramento de intervalos geradores, mas idealmente é calculada utilizando-se uma combinação de técnicas geoquímicas e de modelagem de bacias (*e.g.*, Welte *et al.*, 1997; Hantschel e Kauerauf, 2009; He *et al.*, 2014).

Para avaliar apropriadamente a maturação de rochas geradoras e realizar uma análise quantitativa de sistemas petrolíferos, em especial em caráter regional, há que se considerar uma extensa lista de variáveis relacionadas ao modelo geológico interpretado para uma bacia ou área de estudo, bem como as condições de contorno desse modelo (Al-Hajeri *et al.*, 2009; Peters *et al.*, 2017). Pode-se citar, como exemplos, o arcabouço tectonossedimentar e sua evolução temporal, paleobatimetria, idade de deformação (do rifteamento ou do evento compressivo, de formação de falhas e fraturas), espessura e propriedades térmicas crustais e mantélicas, parâmetros petrofísicos e térmicos das rochas preenchendo a bacia (como permeabilidade, porosidade, pressão capilar, densidade,

condutividade térmica e calor radiogênico), idade de formação de estruturas e de abertura de janelas de sal, entre outras.

Além das variáveis e parâmetros como os mencionados, recorre-se a leis físico-químicas e equações propostas para descrever os processos geológicos de interesse (geração, migração, acumulação e trapeamento do petróleo) em escala temporal. Dentre essas equações, pode-se citar, como exemplos: equações de cálculo de porosidade e *stress* efetivo, como as leis de Athy e de Terzaghi, para compactação mecânica e definição de porosidades no tempo; equação do *backstripping* (Steckler e Watts, 1978), para cálculo de histórias de subsidência; a equação transiente do calor no tempo, para cálculo de histórias térmicas (*e.g.* McKenzie, 1978; Baur *et al.*, 2010); a equação de fluxo multifásico (água, óleo e gás) e a Lei de Darcy, para cálculo de migração (Hantschel e Kauerauf, 2009). Sínteses das variáveis, leis físico-químicas e condições de contorno das simulações de processos geológicos podem ser encontradas em Welte *et al.* (1997), Penteado (1999), Coutinho (2008) e Hantschel e Kauerauf (2009).

Para resolver muitas das equações de interesse, principalmente para estudos em duas e três dimensões, de forma que o cálculo de uma variável influencia o de outra a cada passo de tempo, são necessárias soluções numéricas com o acoplamento de todos os processos geológicos intervenientes. Assim, o ideal é que sejam empregadas simulações numéricas de sistemas petrolíferos, também denominadas modelagens de sistemas petrolíferos (Hantschel e Kauerauf, 2009).

As modelagens de sistemas petrolíferos servem de ferramenta para testar cenários geológicos e aprimorar a compreensão espacial e temporal dos processos geológicos, visando à mitigação dos riscos exploratórios na descoberta do petróleo. Nesta seção, foram utilizados resultados de modelagens de sistemas petrolíferos com o *software* PetroMod 2022 (Schlumberger) para testar e complementar as relações genéticas estabelecidas entre dados de rochas geradoras e o petróleo armazenado nos reservatórios, e avaliar quantitativamente o sequenciamento dos eventos dos sistemas petrolíferos no tempo geológico e seu impacto nos processos de geração, migração, acumulação e trapeamento do petróleo. Esta seção, portanto, é dedicada a discutir a geração de petróleo e a ilustrar a extensão em área de cozinhas geradoras de idade Jiquiá ativas, além das prováveis rotas de migração principais dessas cozinhas às acumulações de petróleo do pré-sal da Bacia de Santos abordadas neste capítulo.

6.1. Geração e cozinhas geradoras ativas na Bacia de Santos

A geração de petróleo, ou maturação térmica, é um processo de conversão, decomposição ou craqueamento termoquímico de parte da matéria orgânica (querogênio) presente em rochas geradoras em moléculas mais leves de compostos líquidos e gasosos (petróleo) a partir do aumento de pressão e temperatura ao qual essas rochas são submetidas, refletindo sua história térmica e de soterramento ao longo do tempo geológico. Essa maturação pode ser medida em amostras de rocha ou do petróleo gerado, ou

estimada por simulações numéricas e, quando combinada a dados de quantidade, qualidade e riqueza da matéria orgânica, pode ser utilizada para estimar a quantidade de petróleo gerada por rochas geradoras.

Diversas variáveis como paleobatimetria, pressão de poros, fluxo de fluidos, propriedades químicas e térmicas da matriz rochosa e dos fluidos preenchendo os poros dessas rochas podem impactar a história térmica e de pressão de uma bacia sedimentar e, conseqüentemente, a maturação ou taxa de transformação da matéria orgânica contida em rochas geradoras.

Termodinamicamente, a geração de petróleo pode ser descrita por modelos cinéticos baseados na Lei de Arrhenius, sendo uma função do efeito combinado da temperatura e do tempo no craqueamento das ligações químicas do querogênio (*e.g.* Tissot, 1969; Tissot e Espitalié, 1975; Ungerer *et al.*, 1986; Ungerer e Pelet, 1987; Behar *et al.*, 1997; Schenk *et al.*, 1997; Dieckmann e Keym, 2006; Peters *et al.*, 2006; Huc, 2013).

As janelas de geração de óleo e de gás em um intervalo gerador podem ser estimadas usando-se o Índice de Coloração de Esporos (ICE) e a reflectância de vitrinita (Ro%) medida em amostras de rochas geradoras ou potencialmente geradoras, ou calculadas em simulações numéricas de sistemas petrolíferos. O aumento da reflectância da vitrinita devido ao incremento de sua aromaticidade ao longo dos craqueamentos primário e secundário na rocha geradora também é descrito por um processo cinético (*e.g.* Sweeney e Burnham,

1990). Mesmo em rochas geradoras de tipos I e II, onde a ocorrência de vitrinita é rara, como é o caso das rochas geradoras da seção Jiquiá na Bacia de Santos, pode-se utilizar escalas de maturação equivalentes às da reflectância das vitrinitas para se estimar o grau de maturação das geradoras, como na Figura 6.1.1.

Os limites em $R_o\%$ de cada janela de geração (inicial, pico e regressiva de óleo, de gás condensado e de gás úmido, e metagênese) variam de acordo com o tipo de querogênio e a taxa de aquecimento ao longo do tempo geológico. Neste trabalho, classificamos as rochas geradoras quanto ao seu grau de maturação térmica como imatura ou inativa (ainda não gerando petróleo – com $R_o < 0,6\%$, ou seja, na zona de diagênese da matéria orgânica), matura (zona de catagênese, ou janela de geração de óleo e gás), ou zona de metagênese (onde ocorre essencialmente geração de gás seco, ou metano). A zona de catagênese pode ser subdividida em quatro subzonas: início de geração de óleo ($R_o \sim 0,6$ a $0,7\%$), pico de geração de óleo ($R_o \sim 0,8$ a $1,0\%$), janela regressiva de óleo ($R_o \sim 1,0$ a $1,35\%$) e geração de gases condensados ou úmidos (maior parte do óleo já foi gerado e possivelmente craqueado – R_o de $1,35$ a $2,0\%$). A metagênese, ou zona senil, é caracterizada pela geração de gás seco tardio (metano) a $R_o > 2,0\%$.

Uma cozinha geradora ativa é um volume contíguo de rochas geradoras que estão gerando/expulsando, ou já geraram/expulsaram, substancialmente, seu petróleo, o qual pode ser encontrado na forma de indícios, *seeps* ou acumulações de volume mais expressivo geneticamente relacionado (Magoon e Schmocker,

2000). Uma cozinha geradora ativa inclui tanto rochas maduras quanto senis (isto é, aquelas com potencial gerador exaurido).

O preenchimento do rifte da Bacia de Santos originou três principais depocentros regionais, os quais são denominados de Araruama, Ilha Grande e Paranaguá (Capítulo 7). Nos cenários de modelagem de sistemas petrolíferos, aplicando-se uma cinética de geração obtida a partir de análises de amostras da seção Jiquiá da própria Bacia de Santos, esses depocentros receberam o epíteto de cozinhas geradoras de Araruama, de Ilha Grande e de Paranaguá (Figura 6.1.1), constituindo-se nas principais áreas de geração de petróleo, posteriormente migrado para os reservatórios do pré-sal, sobretudo na Formação Barra Velha. Além dos três principais depocentros internos/proximais, foram individualizadas cozinhas geradoras relativamente menores na porção mais central da bacia, como as cozinhas de Oeste de Florim, de Oeste de Lula, de Sagitário e de Bem-te-vi (Figura 6.1.1). Também foram identificadas cozinhas relacionadas a depocentros externos, localizados a leste dos altos internos, onde há diversos meio-grabens nos quais se presume a ocorrência de matéria orgânica no Andar Jiquiá, como, por exemplo, a Cozinha de Júpiter, no depocentro a leste do PAD de Júpiter.

Na Figura 6.1.1 estão discriminadas as diferentes cozinhas geradoras ativas citadas, de dimensões variadas, com suas rotas de migração associadas. As cozinhas geradoras foram discriminadas integrando-se as análises geoquímicas dos fluidos descritas nas seções 4 e 5 deste capítulo e a geometria dos baixos estruturais do rifte (Capítulo 7) ao mapa de

maturação (Ro%) do intervalo Jiquiá Superior resultante de modelagens de sistemas petrolíferos. A extensão geográfica das cozinhas geradoras ativas (Figura 6.1.1) faz parte da abrangência espacial total dos sistemas petrolíferos, os quais incluem não só a área de ocorrência das cozinhas geradoras ativas, mas também as áreas de ocorrências das

acumulações geneticamente associadas a essas cozinhas. Na discussão sobre migração (seção 6.2 a seguir), serão abordadas as rotas de migração das cozinhas geradoras até as áreas de acumulação de petróleo conhecidas do pré-sal e a relação entre as propriedades dos fluidos acumulados com a maturação das cozinhas geradoras.

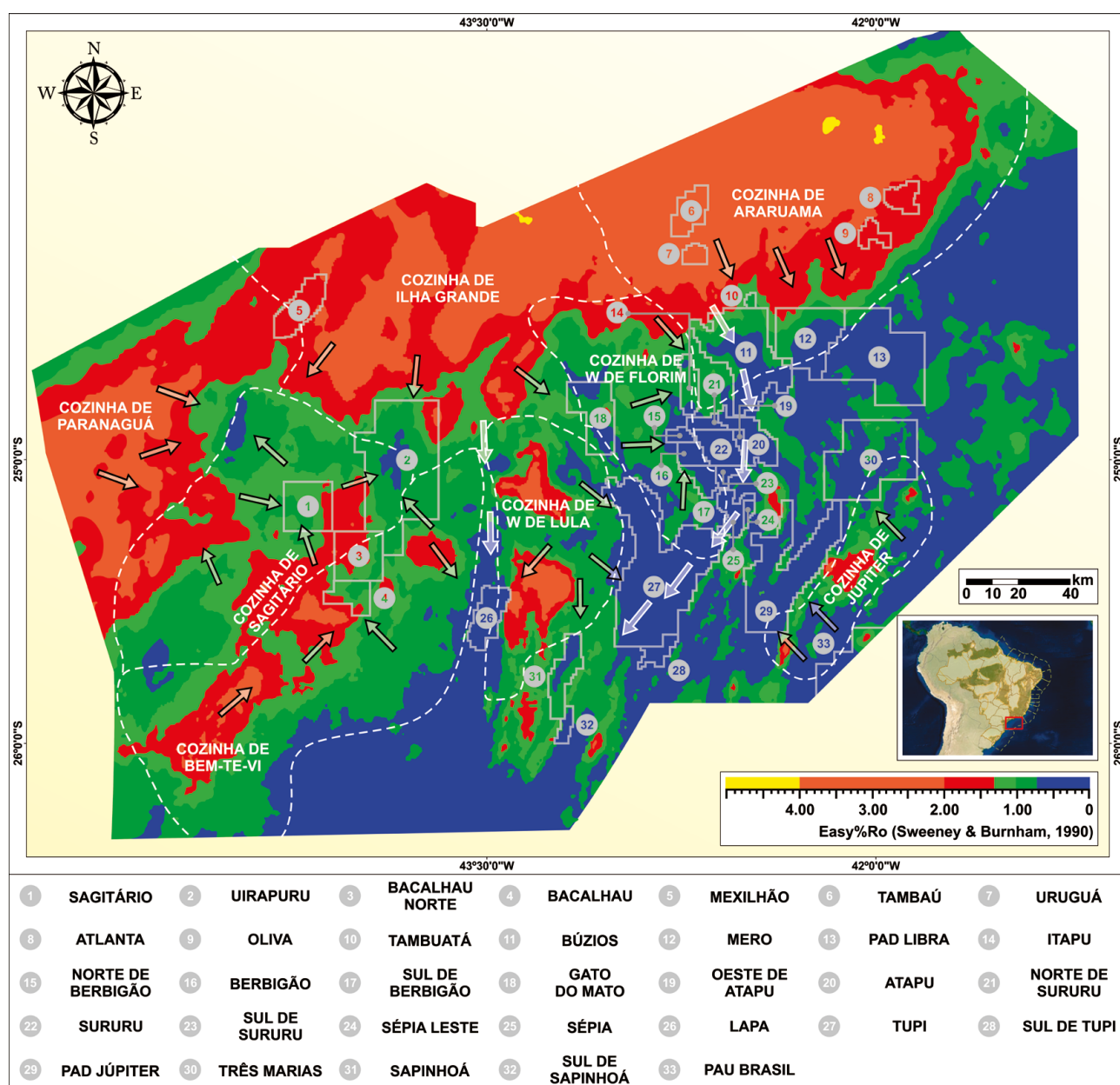


Figura 6.1.1: Cozinhas geradoras e tendência de rotas de migração no pré-sal da Bacia de Santos. Os contornos das cozinhas geradoras (polígonos de borda branca tracejada) estão sobrepostos ao mapa-base de reflectância da vitrinite (Ro%) que representa a maturação das rochas geradoras do Jiquiá Superior. As setas com contorno preto indicam a direção geral de migração a partir do intervalo gerador. As setas com contorno branco indicam migração de mais longa distância. Esse modelo de geração-migração foi elaborado com base em modelagem 3D, utilizando-se o *software* PetroMod 2022, e calibrado com resultados de análises geoquímicas disponíveis de rochas geradoras, óleos e gases.

A área central das três grandes cozinhas proximais (Araruama, Ilha Grande e Paranaguá; Figura 6.1.1) está atualmente em janela de gás, mas essas áreas passaram pela janela de geração de óleo no passado geológico, como discutido na seção 4.2. Nas áreas onde as geradoras se encontram atualmente na janela de gás, o soterramento é elevado, com menor espessura de sal e proporcionalmente maior espessura de sedimentos siliciclásticos e carbonáticos do pós-sal sobrepostos, em comparação com as porções mais distais da bacia. O maior soterramento implica temperaturas mais elevadas na seção rifte, já que o gradiente geotérmico médio no sal é em torno de 10°C/km, e nos sedimentos é de cerca de 30°C/km. Nas cozinhas de geração de Sagitário, de Bem-te-vi, de Oeste de Lula e de Júpiter, as janelas de gás têm área mais limitada. Diferentemente, a Cozinha de Oeste de Florim alcançou apenas a janela de geração de óleo.

A delimitação geográfica das cozinhas geradoras aqui descritas para a Bacia de Santos seguramente será refinada à medida que novas aquisições sísmicas e interpretações, bem como novos dados geoquímicos, permitam discriminar, de modo mais detalhado, os depocentros e seus petróleos gerados e expulsos. Um maior refinamento na interpretação sísmica dos baixos estruturais possibilitará melhor individualização das cozinhas potencialmente geradoras e das vergências de migração de suas cargas petrolíferas, assim como uma melhor discriminação de famílias de petróleo ocorrerá ao se utilizar um maior número de amostras e uma suíte ainda mais completa de compostos e parâmetros geoquímicos que contemple o suprimento

cumulativo de cargas petrolíferas com diferentes níveis de maturação térmica e, conseqüentemente, diferentes propriedades composicionais e físico-químicas.

6.2. Rotas de migração do petróleo na Bacia de Santos

O processo de migração contempla a expulsão de petróleo das rochas geradoras (migração primária) e a posterior migração desse petróleo pelas rochas que preenchem a bacia sedimentar das geradoras até um eventual preenchimento de reservatório em uma trapa (migração secundária). A migração é um processo complexo e sensível a diversos parâmetros, como porosidade, permeabilidades absolutas e relativas, pressão capilar, campo de pressão de poros e a presença de falhas e fraturas. A migração primária não depende apenas da drenagem relacionada à geometria do intervalo gerador, mas também de características ligadas à evolução térmica das rochas geradoras, como tipo e riqueza da matéria orgânica, taxa de transformação, saturação de expulsão e composição variável do petróleo gerado com o avanço da maturação. A expulsão do petróleo também é condicionada pela composição da matriz sedimentar da rocha geradora, por sua compactação mecânica e pelo contexto das pressões capilares das rochas sotopostas e sobrepostas à geradora. Igualmente, a migração secundária não depende apenas da geometria das camadas na sequência que preenche o espaço entre as rochas geradoras e o topo dos reservatórios (base do sal), mas também da distribuição e propriedades permoporosas das fácies que

as preenchem e, principalmente, dos gradientes de excesso de pressão nos poros, nos quais a diferença de densidade entre o petróleo e a água de formação (flutuabilidade ou *buoyancy*) tem um papel fundamental.

As tendências gerais de migração a partir das cozinhas geradoras estão esquematizadas na Figura 6.1.1 por meio de setas. As setas com contorno preto indicam a direção geral de migração a partir do intervalo gerador. As setas com contorno branco indicam migração de mais longa distância, seguindo também a tendência a altos na seção rife e da geometria de drenagens da base do sal. Essas migrações de longa distância são inferidas pela análise das famílias de petróleos e contribuiriam em certa proporção para os volumes acumulados. As tendências gerais de migração também refletem os padrões de fluxo observados em resultados de simulações de migração. Em uma escala de maior detalhe, observa-se um padrão de migração vertical do petróleo após sua expulsão da seção geradora do Andar Jiquiá, seguido por um padrão de migração horizontal de maiores distâncias ao longo de vários níveis de camadas carreadoras nas formações Itapema e Barra Velha, até sua eventual acumulação em reservatórios no topo da seção pré-sal em altos estruturais selados por rochas evaporíticas.

O aporte de cargas petrolíferas das diversas cozinhas geradoras e a proveniência dos petróleos no pré-sal da bacia descritos neste capítulo estão resumidos, a seguir, para cada família de petróleos definida na seção 4 (Figuras 4.3.1 e 4.3.2). As acumulações

contendo petróleos das famílias 1 (campos de Búzios, Mero, Atapu, Sururu e Sêpia) e 2 (PAD de Libra) receberam carga exclusivamente da Cozinha de Araruama. Os petróleos da família 4 (Cernambi e Tupi Oeste) foram gerados e migraram a partir das cozinhas de Ilha Grande e de Oeste de Lula. Os petróleos da família 5 (campos de Berbigão e Itapu) podem ser atribuídos à Cozinha de Oeste de Florim. A família 6 de petróleos (PAD de Júpiter) se relaciona à carga local adjacente a leste, proveniente da Cozinha de Júpiter. As demais acumulações parecem ter sido preenchidas por petróleo proveniente de mais de uma cozinha geradora. A família 3 (campos de Tupi, excetuadas as áreas Cernambi e de Tupi Oeste, e de Sapinhoá) se destaca e pode ser resultado da mistura entre petróleos gerados na Cozinha de Oeste de Lula e na Cozinha de Araruama (área de proveniência da família 1), desta última por migração de longa distância. Por fim, a família 7 (campos de Lapa e Bacalhau) é constituída por petróleos provenientes principalmente da Cozinha de Bem-te-vi, com possíveis contribuições minoritárias das cozinhas de Sagitário, Oeste de Lula e de Ilha Grande, esta última por migração a longa distância e possivelmente com a menor proporção na mistura final.

Conforme discutido na seção 5, os petróleos acumulados nos campos de Itapu e de Berbigão têm as menores RGOs, com as menores securas dos gases associados dentre o grupo de petróleos discutidos neste capítulo. Essas propriedades dos petróleos de Itapu e Berbigão são compatíveis com a evolução térmica da Cozinha de Oeste de Florim, em janela de

óleo, reforçando a interpretação de que foram providos por essa cozinha. Os petróleos acumulados em todos os demais campos contêm gases da janela de geração de gás condensado e de gás úmido (Ro eq. ~ 1,7% a 2,1%), oriundos das respectivas cozinhas às quais suas cargas foram atribuídas na discussão acima. A proximidade dos campos de Búzios e de Mero com a Cozinha de Araruama imediatamente a norte, atualmente em estágio senil, é coerente com a interpretação dessas acumulações serem uma mistura de diversos pulsos de migração sucessivos, desde grandes volumes de *black oil* até gases condensados e úmidos, acumulados todos em uma mesma trapa com volumes porosos gigantescos. Consequentemente, a modelagem de sistemas petrolíferos corrobora o modelo de que os petróleos de Búzios e Mero são produtos de uma mistura de um *black oil* inicial com um aporte posterior de fluidos mais evoluídos que conduziram a um aumento de sua Razão Gás/Óleo (RGO; Figura 4.2.4). O mesmo pode ser interpretado para a Cozinha de Júpiter. No entanto, apenas o estágio de maturação das geradoras por soterramento e fluxo térmico variável segundo modelos de margens rifteadas que evoluíram para margens passivas, representado na Figura 6.1.1, não parece ser suficiente para justificar o aparente desacoplamento entre o aporte cumulativo dos gases úmidos e do metano, ou os valores elevados de isotopos estáveis de carbono para o metano com evolução térmica estimada de até 4,8% de Ro eq. (seção 5). Se ao menos uma parte desse metano com carbono isotopicamente

pesado discutido na seção 5 for de origem abiótica, é possível que esteja associado às áreas que também receberam altos volumes de CO₂, com proveniência nas proximidades das cozinhas geradoras. Por outro lado, não se pode descartar um possível impacto de geração não convencional por rochas ígneas intrusivas nas proximidades das seções geradoras, já que rochas intrusivas foram amostradas no Campo de Mero e no PAD de Libra, e podem ser interpretadas por sísmica nas áreas da Cozinha de Araruama próximas a intervalos geradores.

Em bacias com grande extensão geográfica, como no caso da Bacia de Santos (várias centenas de milhares de km²), os sistemas petrolíferos podem ser distintos em diferentes compartimentos da bacia, e suas delimitações e ocasionais sobreposições são, invariavelmente, modificadas à medida que novas fronteiras são exploradas e maiores profundidades perfuradas por poços exploratórios.

Ademais, cabe lembrar que o petróleo acumulado em alguns dos campos citados neste capítulo tem variações laterais e verticais (seção 3) que podem estar relacionadas a propriedades permoporosas variáveis dos reservatórios, à história de preenchimento do reservatório por petróleos com composições variáveis, ou a alterações de propriedades de fluidos devidas, por exemplo, à interação com CO₂, que foi responsável pela origem de uma capa de gás nos PADs de Júpiter e de Libra, como será discutido nas seções a seguir.

7. TEORES E ORIGEM DO CO₂ EM ACUMULAÇÕES DE PETRÓLEO NO PRÉ-SAL DA BACIA DE SANTOS

Desde o início das perfurações de poços exploratórios na seção do pré-sal da Bacia de Santos, diversas ocorrências de petróleos com diferentes concentrações de dióxido de carbono (CO₂) foram constatadas. A presença do CO₂ afeta a acumulação e a produção do petróleo de três formas principais: (i) preenchendo parcialmente o espaço poroso dos reservatórios carbonáticos; (ii) contribuindo para problemas de corrosão ao longo das linhas de escoamento; (iii) introduzindo desafios tecnológicos para a separação do gás nas instalações de processamento primário em superfície, particularmente quando presente em elevadas concentrações. Adicionalmente, na indústria do petróleo, adota-se como premissa geral no projeto de exploração a não emissão desse gás de efeito estufa para a atmosfera (Pizarro e Branco, 2018). Os três aspectos são pontos de atenção negativos, uma vez que o primeiro reduz o volume de poros para preenchimento pelo petróleo, reduzindo a economicidade de acumulações, enquanto os dois últimos geram custos adicionais de produção. Por outro lado, o CO₂ produzido pode ser reinjetado nos reservatórios como um mecanismo suplementar para o aumento do fator de recuperação da jazida (e.g. Almeida *et al.*, 2010).

Nas condições de pressão e temperatura de subsuperfície, o CO₂ puro pode se encontrar

no estado supercrítico, desenvolvendo a capacidade de se misturar ao petróleo imediatamente ou por intermédio de mecanismos de troca de massa (múltiplos contatos sucessivos), reduzindo a viscosidade final, aumentando o volume *in-situ* e até mesmo extraíndo componentes leves do petróleo. Misturas de petróleo com CO₂ em elevadas proporções podem apresentar comportamento similar, monitoradas mediante avaliação da pressão mínima de miscibilidade e de testes de inchamento.

7.1. Distribuição de teores de CO₂ e gradações composicionais em petróleos do Pré-sal

Nos campos do pré-sal da Bacia de Santos, os teores de CO₂ estão distribuídos em diferentes concentrações, refletindo as distintas proporções de mistura com petróleo durante a história de preenchimento dos reservatórios em função das suas propriedades permoporosas. O CO₂ encontra-se em teores médios a elevados principalmente nas acumulações da porção centro-distal da Bacia de Santos, sendo as maiores concentrações localizadas nas áreas dos PADs de Júpiter e de Libra, e no Campo de Mero (Figura 7.1.1).

Os comportamentos geralmente observados para as concentrações de CO₂ nos petróleos do pré-sal da Bacia de Santos são de aumento do teor de CO₂ em direção ao topo da estrutura, ou teores homogêneos ao longo da coluna de óleo (Figura 7.1.2). Os poços

com fluidos nos quais os teores de CO_2 diminuem para o topo da estrutura são menos frequentes, constatados até o momento na Crista Oeste do Campo de Tupi e localmente no Campo de Lapa. O padrão homogêneo de distribuição de CO_2 ocorre nas acumulações com boas condições de porosidade e permeabilidade e/ou com variações laterais de temperatura significativas que, em geral, favorecem a homogeneização do fluido, principalmente por mecanismos de convecção e difusão.

No Campo de Búzios, o teor molar de CO_2 no petróleo em condições de reservatório é homogêneo, da ordem de 18% (Figura 7.1.2), assim como os valores médios da Razão Gás/Óleo (RGO) e de grau API são relativamente estáveis em $258 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e 28° , respectivamente (Tabela 3.1.1). A homogeneidade lateral e vertical dos fluidos também foi constatada no Campo de Mero, contendo, em média, 37% molar de CO_2 , e apresentando valores médios de RGO e de grau API de $426 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e 28° , respectivamente (Tabela 3.1.1 e Figura 7.1.2).

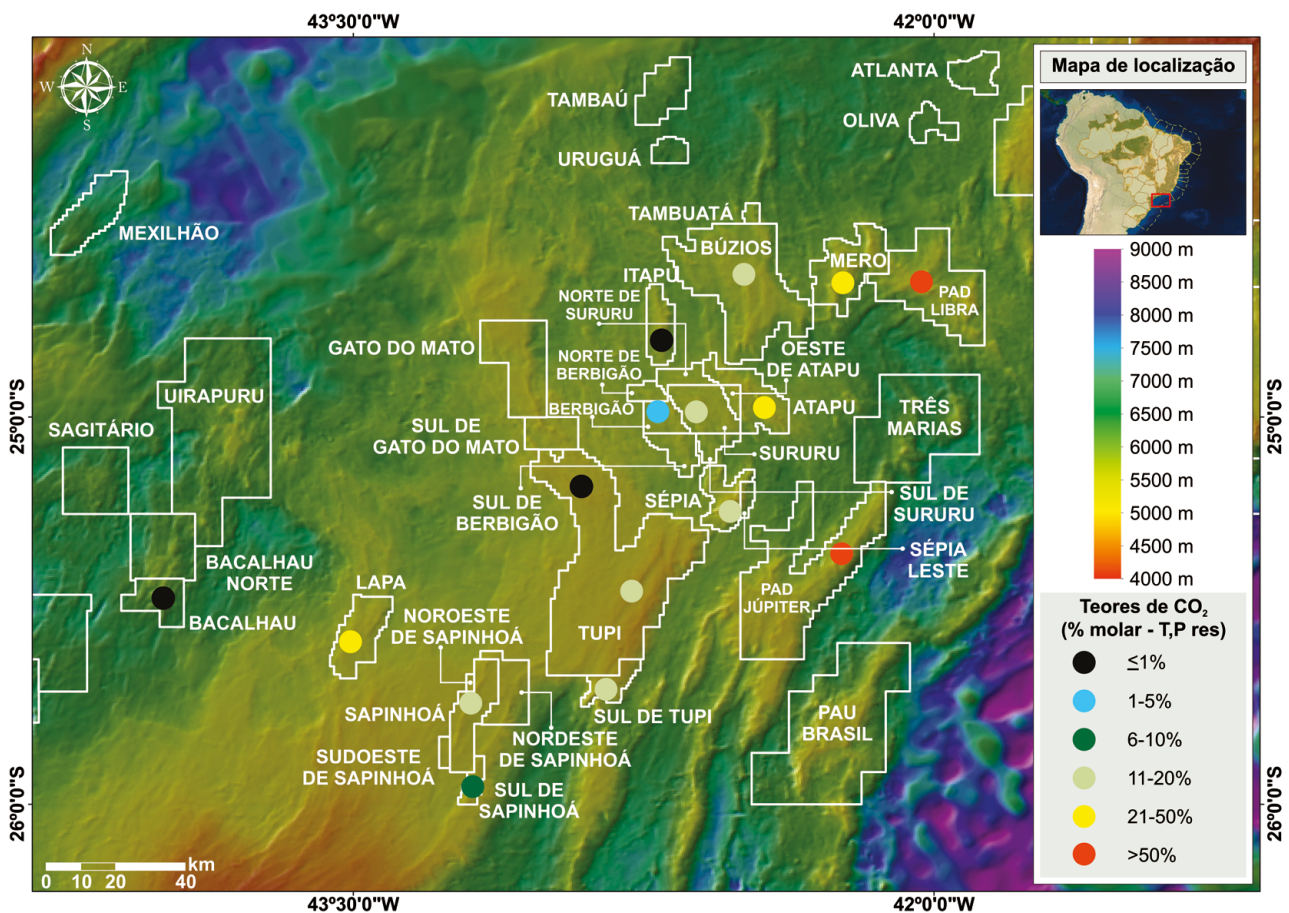


Figura 7.1.1: Mapa estrutural da base do sal e distribuição de teores médios de CO_2 nos petróleos, em condições de pressão e temperatura de reservatório das acumulações do pré-sal da Bacia de Santos.

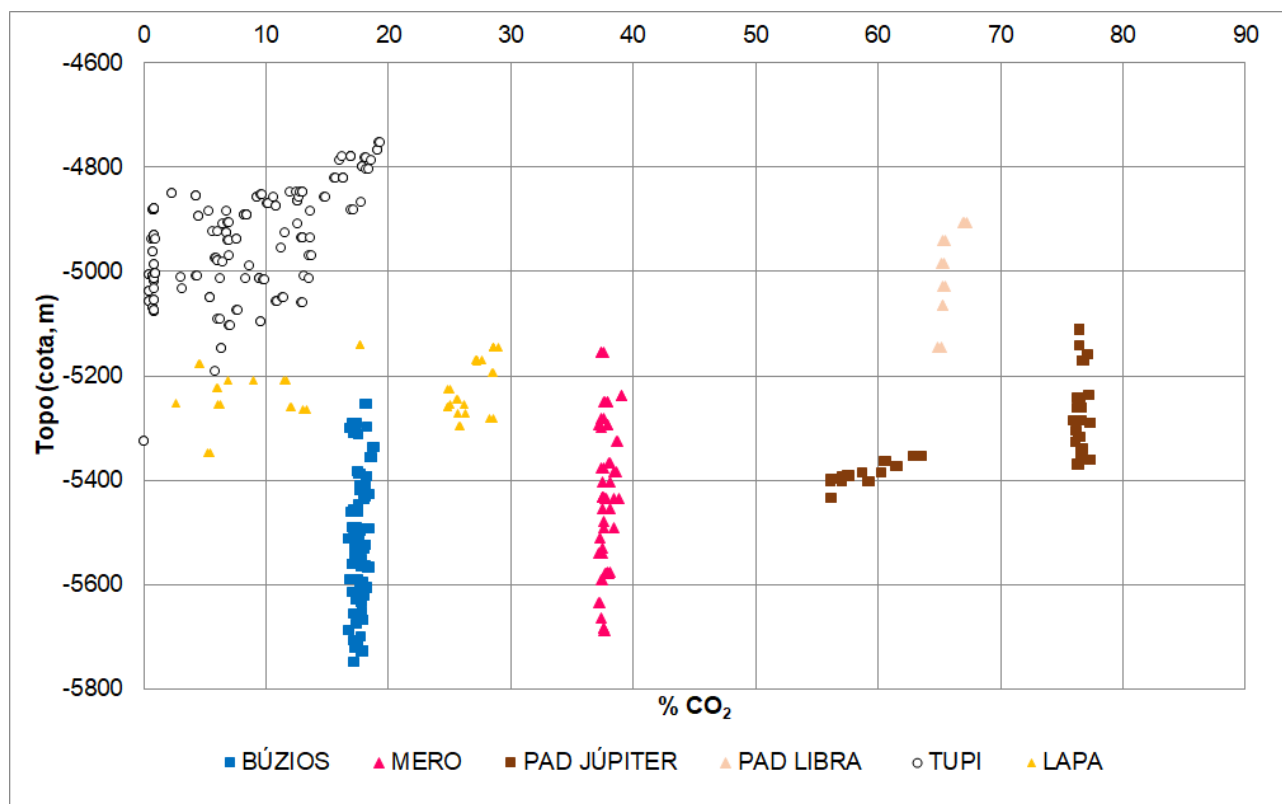


Figura 7.1.2: Distribuição vertical de teores de CO₂ em condições de pressão e temperatura de reservatório nas acumulações de petróleo nos campos de Búzios, Mero, Tupi (incluindo a área de Cernambi a NW) e Lapa, e nos PADs de Júpiter e de Libra.

O Campo de Tupi, em contrapartida, apresenta gradientes laterais e verticais significativos, com teores de CO₂ variando entre 0 e 21% molar (Tabela 3.1.1 e Figura 7.1.2). Na estrutura a noroeste do Campo de Tupi, conhecida por área de Cernambi, observam-se petróleos com teores de CO₂ inferiores a 2% molar, grau API variando de 27 a 37° e valores de RGO desde 268 até 790 m³/m³, ambos com tendência de aumento para o topo da estrutura. A estrutura principal do Campo de Tupi na Fm. Barra Velha contém petróleos com valores de grau API variando entre 25 e 35°, enquanto a RGO situa-se entre 201 e 636 m³/m³, aumentando da base em direção ao topo do reservatório. Adicionalmente, observa-se uma ampla

faixa de variação de CO₂, com conspícuo gradiente vertical nas cristas leste e oeste da estrutura principal do Campo de Tupi, acima da cota de -4880 m (Figura 7.1.2). Na crista oeste, a fração molar de CO₂ no petróleo diminui daquela cota para o topo da estrutura de 8% para 2%. Na crista leste, por sua vez, o padrão de variação é contrário àquele da crista oeste, com o aumento no teor de CO₂ da cota de -4880 m para o topo da crista, de 8% para 19% molar. Abaixo dessa cota, as frações molares de CO₂ não indicam um padrão consistente de comportamento, com amplas variações laterais de 3 a 16%. Além disso, nota-se que a concentração de CO₂ diminui na direção oeste do campo, tendendo a propriedades do

petróleo semelhantes às encontradas na estrutura noroeste (área de Cernambi).

É importante ressaltar que a fração molar do CO_2 não corresponde à fração volumétrica que ele ocupa no petróleo em condições de pressão e temperatura de reservatório. Essa diferença se deve ao fato de que a fração volumétrica do CO_2 no petróleo é função não somente da sua fração molar no petróleo com o qual se misturou, mas principalmente da sua fração mássica e da densidade *in situ* do CO_2 , esta última variando substancialmente com a pressão e a temperatura. O petróleo do Campo de Búzios, por exemplo, contém cerca de 18% molar de CO_2 em condições de reservatório, mas esse composto ocuparia, se isolado, apenas 8% do volume ocupado pelo petróleo de Búzios nas mesmas condições de pressão e temperatura. Por sua vez, no caso de Júpiter, o CO_2 ocupa mais de 60% do volume da acumulação de petróleo.

Observa-se empiricamente a ocorrência de separação de fases e de um gradiente composicional vertical relevante na fase líquida quando a proporção volumétrica global de CO_2 na mistura com o petróleo é superior a 40%. Em casos de acumulações bifásicas, é frequente observar-se na fase líquida um significativo acréscimo na massa específica do óleo em relação àquela do petróleo original (anterior a sua mistura com CO_2). Por sua vez, notam-se também massas específicas relativamente altas (graus API relativamente baixos) no condensado dissolvido na fase gasosa, com teores de CO_2 crescentes para

o topo ou relativamente constantes ao longo da coluna gasosa. A capacidade do CO_2 de extrair preferencialmente os componentes leves do petróleo original para a fase gasosa é constatada nas áreas dos PAD's de Júpiter e de Libra. No PAD de Júpiter, onde se verificou uma coluna de óleo subjacente à capa de gás, a interação do petróleo com proporções relativamente elevadas de CO_2 causou o aumento da concentração das frações pesadas na região basal da fase líquida. Na estrutura de Júpiter, a coluna líquida apresenta grau API, RGO e teor de CO_2 crescentes em direção ao contato gás/óleo, variando de 14 a 21°, 91 a 278 m^3/m^3 e 43 a 64% molar, respectivamente. Já na coluna de gás, os valores encontrados de grau API, RGO e teor de CO_2 são relativamente homogêneos: 33°, 3016 m^3/m^3 e 77% molar em média, respectivamente (Tabela 3.1.1 e Figura 7.1.2).

Além do grau API e da RGO, outras propriedades-macro do fluido de reservatório original são modificadas pela interação com CO_2 , tais como o fator volume de formação do óleo (B_o), a pressão de saturação (P_{sat}) e a viscosidade. É notável a correlação linear entre P_{sat} e RGO em petróleos do pré-sal da Bacia de Santos com frações molares de CO_2 inferiores a 10% (Figura 7.1.3). Em contrapartida, a correlação linear entre P_{sat} e RGO não é constatada em petróleos com frações molares de CO_2 superiores a 10% e RGO acima de 300 $\text{m}^3\text{std}/\text{m}^3\text{s-td}$, nos quais a P_{sat} tende a se estabilizar em torno de 450 kgf/cm^2 . Testes específicos são conduzidos para avaliar as alterações causadas pela interação de petróleos com CO_2 , conforme descrito na seção 9 deste capítulo.

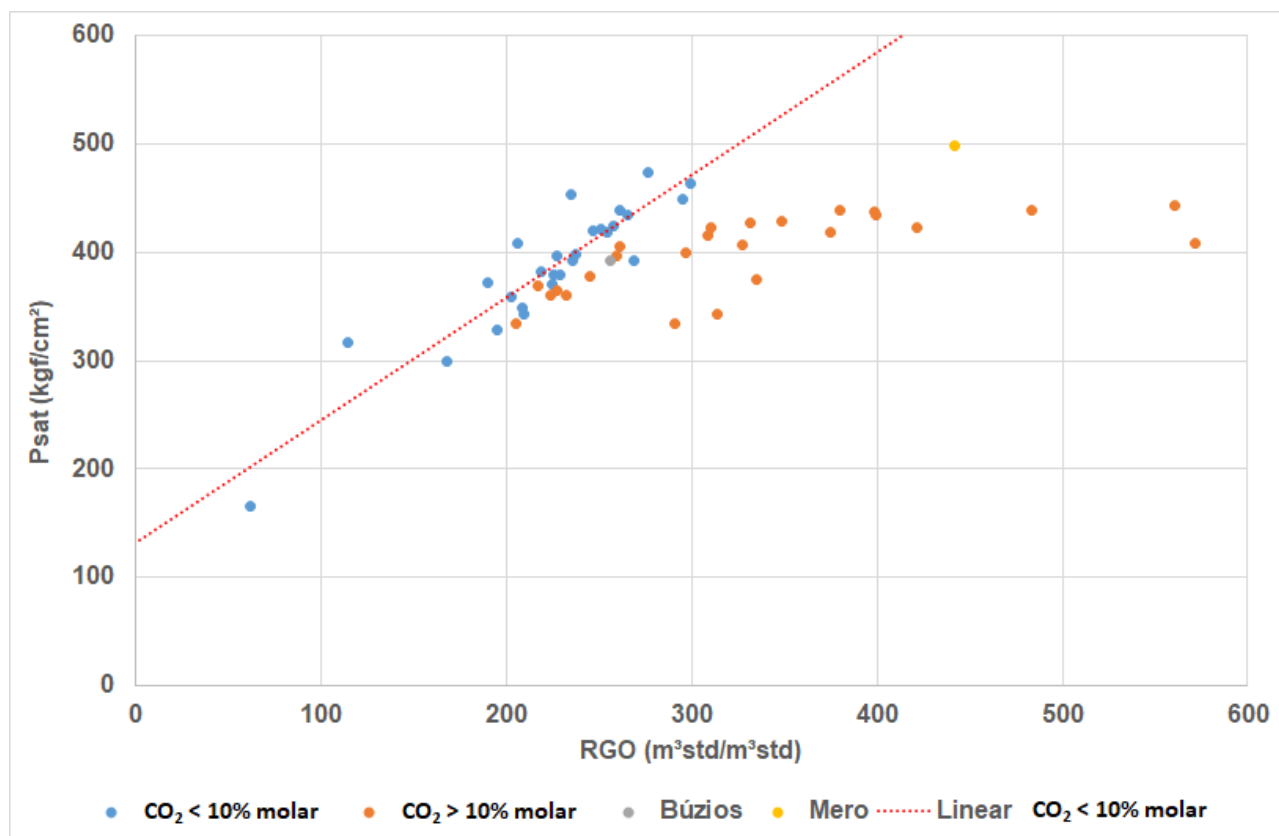


Figura 7.1.3: Efeito do teor de CO_2 no comportamento da pressão de saturação (Psat) em função da Razão Gás/Óleo (RGO) em petróleos do pré-sal da Bacia de Santos. Teores de CO_2 em fração molar (%) do petróleo em condições de pressão e temperatura de reservatório. Valores médios reportados para os campos de Búzios e Mero.

7.2. Origem do CO_2 nas acumulações do Pré-sal

O CO_2 é um gás comum encontrado nos mais variados tipos de bacias sedimentares. Em alguns casos, a proporção de CO_2 /hidrocarbonetos pode ser muito elevada e, em tais situações, trará implicações econômicas significativas para o desenvolvimento da acumulação de petróleo, tanto pela redução do volume recuperável de petróleo/gás, como

pelos custos adicionais associados à produção e à preservação ambiental. Na Bacia de Santos, a perfuração do poço 1-RJS-628A-RJ, descobridor do Campo de Tupi em 2006, revelou a presença de uma nova e desafiadora província petrolífera, na qual não apenas volumes gigantescos de petróleo, mas também concentrações anômalas de CO_2 associadas ao gás natural (~7,5% molar) foram identificadas. Poucos anos depois, com o avanço da perfuração na bacia para

águas mais profundas, a Área de Júpiter foi descoberta, elevando o valor máximo conhecido da concentração desse contaminante para 77% molar na fase gasosa.

A origem do CO₂ foi identificada utilizando-se a integração da composição isotópica do carbono do CO₂ com a concentração e composição isotópica dos gases nobres associados, em especial o hélio (Santos Neto *et al.*, 2012; Morais *et al.*, 2017). De modo geral, algumas variáveis geológicas tais como os afinamentos crustal e litosférico, a ocorrência de magmatismo na área e a existência de falhas profundas parecem estar associadas a fluidos ricos em CO₂ derivados do manto (Ferraz *et al.*, 2019; Gamboa *et al.*, 2019). A assinatura isotópica de carbono *per se* não pode ser utilizada como diagnóstico seguro da origem do CO₂, pois existem vários processos que formam CO₂ relativamente enriquecido em ¹³C (desgaseificação do manto ou metamorfismo de carbonatos, por exemplo) ou empobrecido em ¹³C (processos bacterianos, metamorfismo em carvões e sedimentos ricos em COT; Wycherley *et al.*, 1999). Em muitos casos, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ se sobrepõem, o que faz com que a identificação inequívoca da origem do CO₂ somente possa ser conclusiva com o uso integrado dos isótopos

de gases nobres, *e.g.*, ³He/⁴He (Ballentine *et al.*, 2001). A seção 7.2 tem como objetivo discutir as evidências geoquímicas e isotópicas que discriminam a origem e os processos pós-traçamento do CO₂ nas acumulações do pré-sal da Bacia de Santos.

7.2.1. Análises laboratoriais e resultados

As amostras de fluido de reservatório foram obtidas em operações de amostragem a cabo, nas quais os fluidos recuperados estão em condições PVT da formação. Nos laboratórios do CENPES, essas amostras foram despressurizadas e o gás natural associado, ou livre, foi então liberado. As alíquotas de gás foram analisadas para caracterização molar e isotópica de carbono dos hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, de acordo com a metodologia descrita na seção 5 deste capítulo. Uma alíquota adicional desses gases foi encaminhada para quantificação da razão elementar e isotópica de gases nobres no IFPEN (Instituto Francês de Petróleo e Energias Renováveis; detalhes do método descritos em Morais, 2018). A composição dos gases, por área de estudo, com foco nos dados referentes ao CO₂ e aos gases nobres de amostras representativas, é apresentada na Tabela 7.2.1.1.

Campo	% CO ₂	% Hidrocarbonetos	δ ¹³ C _{CO₂}	R/Ra	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	⁴ He/ ²⁰ Ne	CO ₂ / ³ He
Atapu	25,76	74,24	-3,24	3,42	339	356	1,1E+09
Búzios	22,75	77,25	-4,57	3,45	722	1856	1,1E+09
Iracema	1,00	99,00	-12,96	1,83	489	1075	7,7E+07
PAD de Júpiter	77,24	22,76	-6,71	4,71	1303	2723	1,6E+09
Mero	35,35	64,65	-2,17	3,90	1072	4559	1,2E+09
PAD de Libra	63,87	36,13	-3,05	4,67	1648	1651	1,7E+09
S de Berbigão	3,59	96,41	-8,24	2,73	405	130	1,9E+08
Sapinhoá	16,38	83,62	-5,37	3,79	721	1535	4,2E+08
Sépia	19,76	80,24	-3,54	3,25	552	293	1,4E+09
Sururu	25,65	74,35	-4,76	3,37	669	2224	1,0E+09
Tupi	9,51	90,49	-6,31	3,22	752	1797	3,1E+08

Tabela 7.2.1.1: Composição média de alguns componentes (% molar) e razões isotópicas da fase gasosa de petróleos da Bacia de Santos. (R/Ra = valores da razão ³He/⁴He normalizados para a composição do hélio no ar 1,38 x 10⁶; Ozima e Podosek, 1983).

7.2.2. Discussão e Implicações

As concentrações relativas medidas de CO₂ nos gases dos petróleos da Bacia de Santos são variadas não apenas internamente às acumulações, mas também entre campos (seções 3 e 7.1 deste capítulo, e Tabela 7.2.1.1). No entanto, o CO₂ e os gases nobres de todas as áreas apresentam características isotópicas semelhantes, sendo relativamente enriquecidos em ¹³C, ³He e ⁴⁰Ar/³⁶Ar, sugerindo uma origem comum para estes fluidos.

A combinação da concentração de CO₂, valores isotópicos de hélio e δ¹³C_{CO₂} é comumente utilizada para a identificação da presença de fluidos voláteis de origem mantélica (Ballentine *et al.*, 2001). Embora o CO₂ possa ter diversas origens, quando em concentrações molares maiores do que 5%, geralmente está associado a processos de geração abiótica (Wycherley *et*

al., 1999). Nestes casos, a faixa de δ¹³C_{CO₂} é mais restrita (-8 a -2‰), sobrepondo-se às origens por fontes magmáticas e por metamorfismo de carbonatos (Figura 7.2.2.1a). Todavia, quando essa faixa de valores isotópicos de carbono se correlaciona com razões de isótopos de hélio (razão entre ³He/⁴He da amostra e ³He/⁴He atmosférico, ou R/Ra) maiores que 1 (Figura 7.2.2.1b), a origem mantélica fica evidenciada, uma vez que o ³He é um isótopo primordial cujo reservatório terrestre natural é o manto. As composições típicas de R/Ra da crosta e do manto são conhecidas, sendo de aproximadamente 0,01-0,02 e 8, respectivamente (O’Nions e Oxburgh, 1988). Nos trabalhos de Santos Neto *et al.* (2012) e Moraes *et al.* (2017), a partir dos primeiros resultados de composição de CO₂ e de isótopos de hélio, foi identificada a origem não crustal do CO₂ na Bacia de Santos.

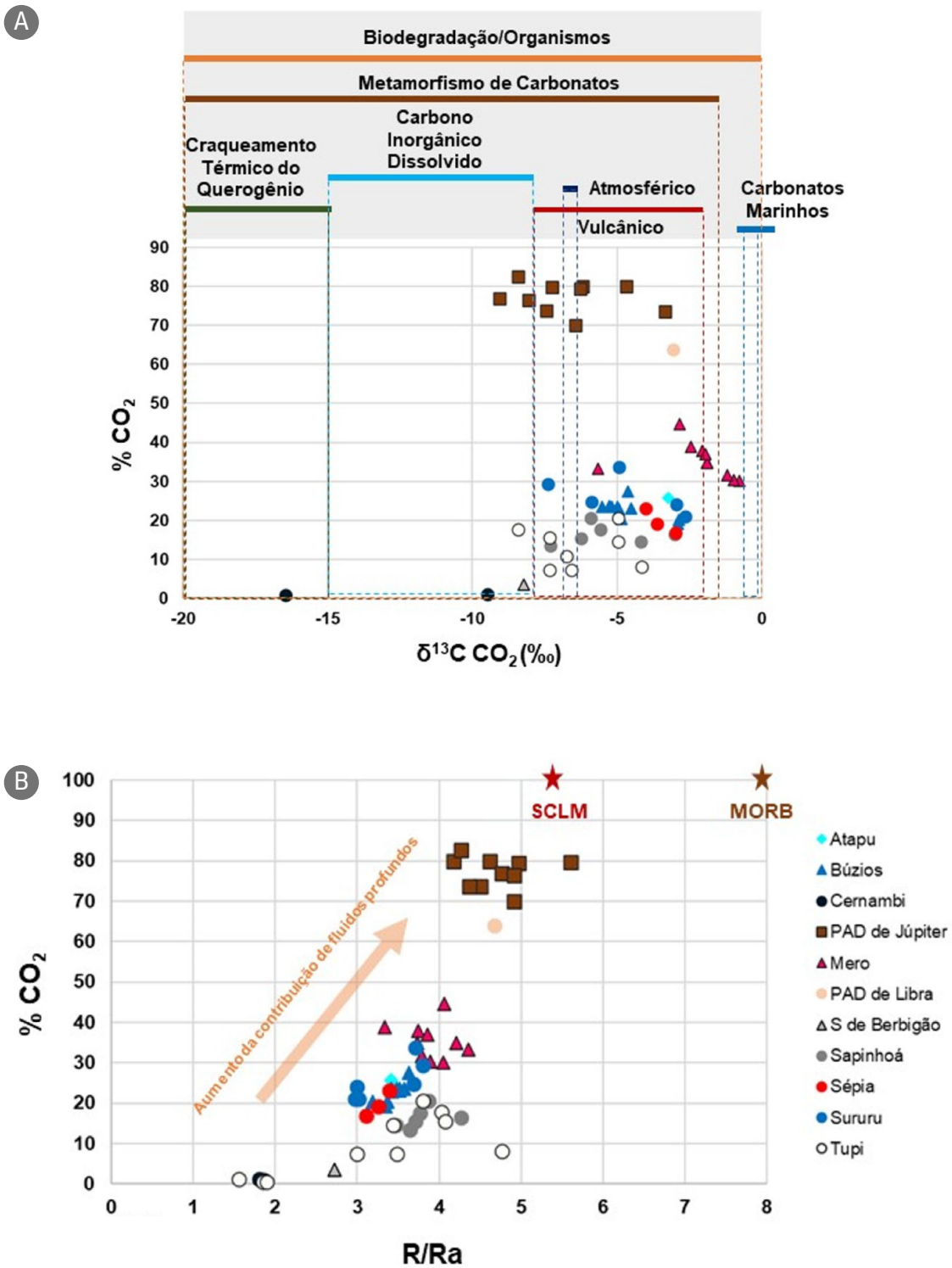


Figura 7.2.2.1: Composição dos gases naturais recuperados na Bacia de Santos, em termos de % molar de CO₂ e razões R/Ra de isótopos de hélio. Em (a) variação da %CO₂ na fase gás e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, mostrando a sobreposição das composições com possíveis origens do gás (limites de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ compilados por e modificados de Wycherley *et al.*, 1999). Em (b) correlação positiva da %CO₂ com o aumento da razão R/Ra confirmando a origem extra-bacinal do CO₂ (modificado de Santos Neto *et al.*, 2012). As estrelas são as composições das possíveis fontes parentais para o CO₂ e ³He (MORB – *Middle Ocean Ridge Basalt*, média global, Ozima e Podosek (1983) e SCLM – *Subcontinental Lithospheric Mantle*, na região estudada, Morais (2018)).

Processos físicos e químicos pré- e pós-trapeamento podem alterar a abundância de CO_2 nas acumulações (Gilfillan *et al.*, 2009), sendo os reflexos desses processos evidenciados também em variações nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Diferentes mecanismos com interveniência independente ou atuação conjugada podem ser considerados. A variação da abundância de CO_2 observada nos gases da Bacia de Santos pode estar relacionada, por exemplo, ao fracionamento por equilíbrio da fase gasosa (e/ou aquela dissolvida nos hidrocarbonetos líquidos) com as quantidades de HCO_3^- e H_2CO_3 presentes na fase aquosa no contato gás/água ou óleo/água, a depender da faixa de pH e temperatura, a misturas com fluidos de origem crustal, e a processos de exsolução do gás do sistema. A Figura 7.2.2.2 ilustra a comparação das proporções relativas de CO_2 , ^3He e ^4He por meio das razões $\text{CO}_2/^3\text{He}$, $\text{CO}_2/^4\text{He}$ e $^3\text{He}/^4\text{He}$ (por intermédio da razão R/Ra), em vez das suas concentrações absolutas. Nesse tipo de abordagem, misturas binárias entre fluidos de diferentes origens, assim como processos de perda ou incorporação de um único componente, ficam evidenciados por padrões lineares. Os fluidos com maior concentração de CO_2 partem de uma composição derivada de um fluido do tipo MORB (*Middle Ocean Ridge Basalt*) ou SCLM (*Subcontinental Lithospheric Mantle*) e seguem uma tendência de redução da concentração de CO_2 . Essa tendência corresponde à remoção do CO_2 para o sistema, que pode estar associado à dissolução no aquífero, em hidrocarbonetos e/ou precipitação sob a forma de carbonatos. Por

outro lado, os gases com menor abundância de CO_2 parecem seguir outra tendência, com maior influência de fluidos crustais, não ricos em CO_2 , porém enriquecidos em ^4He (de origem crustal), acarretando a redução mais aparente dos valores de R/Ra.

A utilização em conjunto de resultados de composição molar, de isótopos estáveis e de gases nobres permitiu identificar a presença de um componente profundo de natureza mantélica associado a algumas acumulações de petróleo no pré-sal da Bacia de Santos. A redução dos valores de R/Ra é correlata ao decréscimo da concentração de CO_2 , que pode ser decorrente de mistura com fluidos crustais como, por exemplo, pela incorporação de ^4He oriundo do decaimento radioativo de rochas crustais (tempo de residência) ou por assimilação em rotas de migração. As razões de $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (Tabela 7.2.1.1) também se correlacionam positivamente com os isótopos de hélio e $\text{CO}_2/^3\text{He}$, corroborando essas hipóteses. A variação da concentração de CO_2 possivelmente está associada a diferentes proporções iniciais de mistura de CO_2 com cargas de petróleo em cada acumulação, bem como a processos secundários em reservatório como dissolução e precipitação. Com base na discriminação da origem mantélica do CO_2 , especialistas da Petrobras desenvolveram um método de cálculo volumétrico de CO_2 derivado da fusão parcial do manto decorrente do estiramento litosférico durante o processo de rifteamento. Com isso, a avaliação do “risco CO_2 ” foi sensivelmente aprimorada para os prospectos do pré-sal.

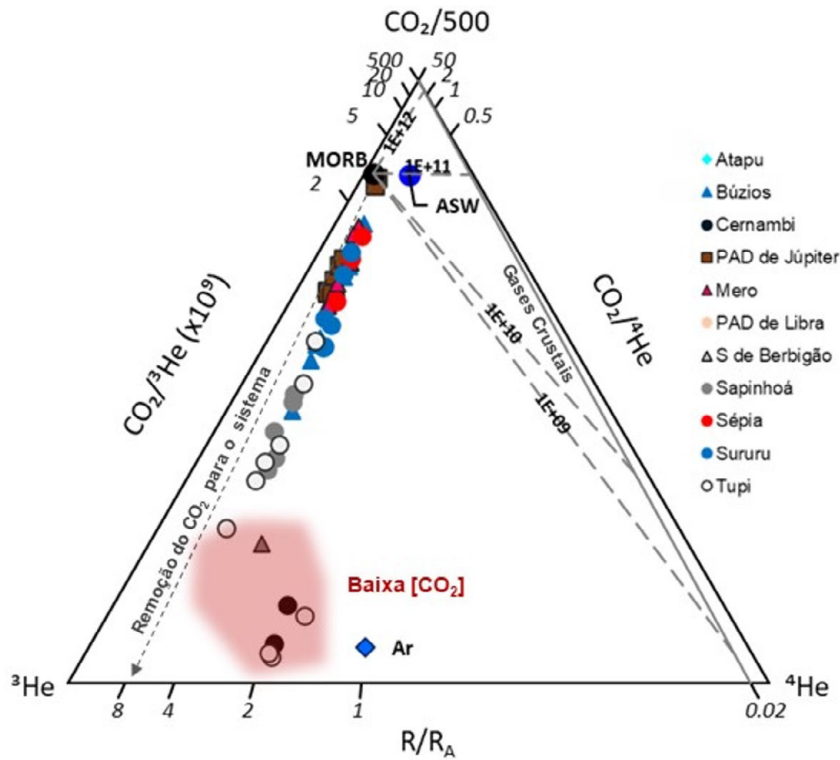


Figura 7.2.2.2: Diagrama ternário com ilustração da relação entre CO_2 , ^3He e ^4He , expressos como razões. Observar a redução da concentração do CO_2 ao longo de uma razão de R/R_a similar ($< 4,71$), sugerindo remoção desse composto do sistema. Áreas com baixa concentração de CO_2 natural formam um grupo isolado com maior influência de fluidos crustais na mistura. ASW: Air Saturated Water; MORB: Middle Ocean Ridge Basalts.

Embora ainda não existam métodos para uma avaliação robusta do “risco CO_2 ” antes da perfuração dos poços, a utilização conjunta de dados de geologia, geofísica e composição geoquímica dos fluidos permite a identificação da sua origem e a avaliação dos processos físico-químicos associados, auferindo maior robustez aos modelos geológicos e ao planejamento dos projetos de perfuração.

8. CONTEXTO GEOTECTÔNICO E FORMAÇÃO DO CO_2 NA BACIA DE SANTOS

O CO_2 é observado em diversos ambientes tectônicos do planeta. Sua formação pode ocorrer em superfície, relacionada a processos intempéricos de rochas carbonáticas; em bacias sedimentares, durante a diagênese da matéria orgânica ou em níveis crustais,

associada a metamorfismo (e.g. Wycherley *et al.*, 1999). Contudo, em termos de volume gerado, o processo de desgaseificação de magmas é o mais importante. O magmatismo pode ocorrer em contextos geotectônicos relacionados à divergência e convergência de placas litosféricas, bem como em *hotspots* intraplaca. Em todos esses ambientes, o CO₂, com H₂ e CH₄, é um dos principais gases expelidos em vulcões. O Monte Etna, por exemplo, é considerado um dos vulcões que mais emite CO₂ no planeta, cerca de 25 Mton/ano (Allard *et al.*, 1991; D'Alessandro *et al.*, 1997). Nas dorsais oceânicas, fumarolas hidrotermais — principalmente as do tipo *black smokers* — expelem gases com altas concentrações de CO₂ (Kelley e Shank, 2010). Em ambientes intraplaca, a extensão litosférica pode gerar descompressão adiabática do manto, ocasionando sua fusão parcial e a geração de magmas ricos em CO₂. Esse processo pode ser amplificado quando há influência de plumas mantélicas, como ocorre nos Riftes do Leste Africano, notadamente controlados pela Superpluma da África. Embora o CO₂ seja expelido em vulcões, sua ocorrência pode se dar após atividades vulcânicas. Isso tem sido observado em várias zonas vulcânicas em diferentes ambientes geotectônicos (Allard, 1997; Fontijn *et al.*, 2010).

8.1. Processos extensionais e magmatismo associado

A evolução de bacias riftes está intrinsecamente relacionada a processos de afinamento

da crosta e do manto litosférico, bem como a processos magmáticos (Sengör e Burke, 1978). Alguns modelos geológicos e numéricos foram propostos para explicar o processo de formação de bacias riftes e quantificar o afinamento associado a esse processo. A partir desses modelos, é possível explicar a formação de riftes com características simétricas dadas por cisalhamento puro (McKenzie, 1978; Royden e Keen, 1980) e de riftes com características assimétricas dadas por cisalhamento simples (Wernicke, 1985; Lister *et al.*, 1986). Nesse aspecto, percebe-se uma semelhança entre a simetria de uma bacia rifte e de sua curva de afinamento calculada. Interpretações de dados sísmicos e de poços em sistemas riftes preservados em margens passivas (Péron-Pinvidic *et al.*, 2007), bem como observações de campo desses sistemas preservados em orógenos (Mohn *et al.*, 2010; Masini *et al.*, 2014) mostram que sistemas riftes podem ser simétricos em certas áreas, e assimétricos em outras. Em porções distais, próximas à região onde ocorre a ruptura litosférica (*breakup*), predomina a assimetria, sendo ela uma característica geométrica para se definir margens *upper plate/lower plate* (Lister *et al.*, 1986). Resultados de modelos numéricos corroboram as observações estruturais, pelas quais os afinamentos crustal e mantélico mudam no espaço e no tempo, e refletem a simetria/assimetria (Lavier e Marnatschal, 2006; Svartman Dias *et al.*, 2015).

Alguns modelos extensionais quantitativos podem ser utilizados com a finalidade de se calcular a subsidência a partir de dados

oriundos de poços ou mesmo das interpretações sísmicas, e são relativamente fáceis de serem implementados (e.g. Royden e Keen, 1980). Esses modelos têm as seguintes vantagens: (i) cálculos rápidos; (ii) permitem a comparação com a história de subsidência oriunda de poços ou de mapas estruturais (paleossuperfícies); (iii) permitem a calibração com dados térmicos (ex.: temperatura de fundo de poço e reflectância da vitrinita). Nesse trabalho, utilizou-se esse método para o cálculo de estiramentos crustal e mantélico, basicamente seguindo dois passos. Em um primeiro momento, é feito o cálculo da subsidência tectônica (*water-loaded subsidence*) a partir do modelo estrutural da bacia por meio da técnica de *backstripping* (Steckler e Watts, 1978). A partir dos mapas estruturais interpretados na sísmica

de reflexão, das idades dos horizontes mapeados e de curvas de compactação para diversos tipos litológicos, exclui-se o efeito do *stress* causado pelas camadas sedimentares no topo do embasamento. Assim, a subsidência restante estará relacionada a processos tectônicos. Em um segundo passo, faz-se o cálculo da subsidência teórica e do afinamento por meio do modelo de Royden e Keen (1980). Os afinamentos crustal e mantélico têm forte controle na subsidência teórica. Assim, estima-se o afinamento pelo ajuste das curvas de subsidência teórica e calculada por *backstripping*, utilizando-se um método de inversão. Essa técnica é bastante conhecida e aplicada em vários estudos, inclusive na Bacia de Santos (Pinto *et al.*, 2009). A Figura 8.1.1 mostra um exemplo da aplicação desse método.

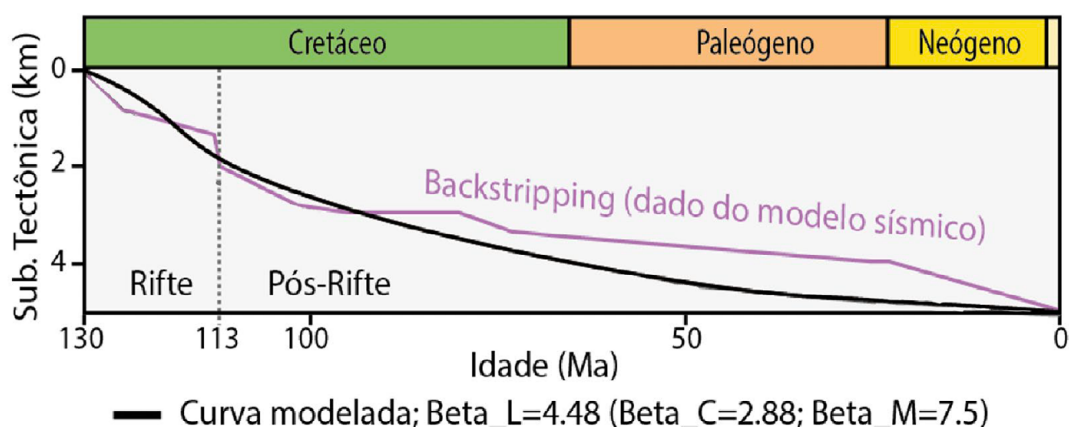


Figura 8.1.1: Comparação entre as curvas de subsidência calculada (obtida pela técnica de *backstripping*) e modelada (derivada de modelos termomecânicos teóricos). O estiramento da litosfera (Beta_L) foi calculado a partir do estiramento da crosta (Beta_C) e do manto (Beta_M) pelo modelo de Royden e Keen (1980).

8.2. Cálculo de fusão parcial do manto

Em ambientes riftes, o afinamento litosférico controla a decompressão adiabática do manto astenosférico, podendo causar a sua fusão parcial. Além do afinamento litosférico, a temperatura da interface litosfera-astenosfera é uma condição importante para a ocorrência da fusão parcial (e.g. McKenzie e Bickle, 1988; White e McKenzie, 1989). De forma geral, quanto maior o afinamento e/ou a temperatura dessa interface, maior será a fusão do material peridotítico que constitui o manto astenosférico. Condições de forte afinamento litosférico ocorreram durante a fase rifte na Bacia de Santos, onde os eventos de fusão parcial foram registrados por meio das rochas vulcânicas da bacia. Além do magmatismo associado ao evento de afinamento, outros eventos magmáticos da fase de formação da margem passiva, como o de idade santoniana, são reconhecidos. No evento magmático santoniano, a fusão parcial deve ter ocorrido

por um aumento da temperatura, sem diminuição da pressão (sem decompressão adiabática), já que não se reconhece um evento de afinamento litosférico correlato.

A fusão parcial do manto astenosférico associada ao estiramento litosférico pode ser calculada utilizando-se o modelo proposto por McKenzie e Bickle (1988). Esses autores utilizam o fator de estiramento litosférico (β) para calcular a quantidade de fusão parcial do manto astenosférico. Nesse modelo, em situações de expressivo afinamento litosférico (em geral $\beta > 3$), a geoterma que delimita os mantos litosférico e astenosférico pode ascender e cruzar a curva de *solidus* do manto, ocasionando fusão parcial e gerando uma certa quantidade de *melting* (Figura 8.2.1). Com base em mapas de estiramento litosférico, volumes de material magmático gerado por fusão parcial do manto podem ser calculados em uma bacia sedimentar.

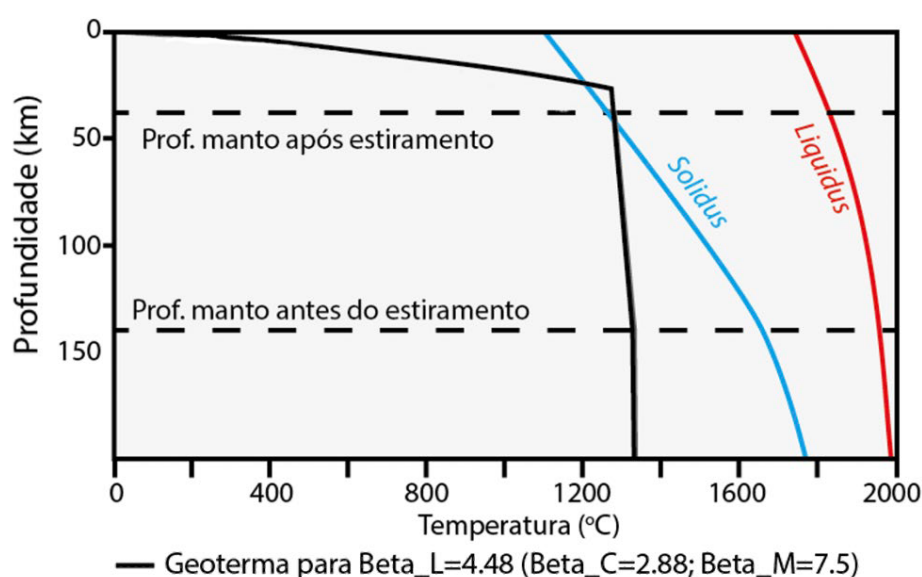


Figura 8.2.1: Cálculo de fusão parcial do manto astenosférico. A linha preta contínua mostra a geoterma logo após o estiramento litosférico. As linhas pretas tracejadas correspondem à base da litosfera antes e depois do estiramento. As linhas azul e vermelha são as curvas de *solidus* e *liquidus* calculadas com as equações de McKenzie e Bickle (1988). β_L : estiramento litosférico; β_C : estiramento crustal; β_M : estiramento do manto litosférico.

8.3. CO₂ e magmatismo

Durante a geração de magmas, o CO₂ pode formar-se pelas reações entre o carbono (C) residual do manto e moléculas de oxigênio. Estas últimas são liberadas a partir de reações mineralógicas que ocorrem em olivinas e piroxênios (Stagno *et al.*, 2013). A quantidade de carbono ou de CO₂ original no manto pode ser estimada por meio de inclusões fluidas em rochas ígneas, de *melting inclusions* em rochas vulcânicas ou por medições de gases em fumarolas vulcânicas. Contudo, ao se analisar inclusões fluidas em amostras de rochas ígneas, pode-se subestimar o valor de CO₂ original no manto caso grande parte desse gás tenha se perdido para a superfície. O mesmo acontece com medições de gases em vulcões, já que uma certa parte do CO₂ pode ficar retida no manto em forma de inclusões fluidas ou por formação de carbonatos. Uma superestimativa pode ser considerada, por exemplo, caso um conjunto de amostras configure uma anomalia de inclusões fluidas de CO₂. Conclui-se que a quantidade de CO₂ original gerada pelo processo de fusão magmática por meio de um balanço de massas se torna bastante difícil de ser estimada. Utilizam-se para efeitos de cálculo, portanto, uma faixa de teores de CO₂ ou de C original no manto com base em diferentes fontes de dados como, por exemplo, inclusões fluidas, ensaios de laboratório e medições em zonas vulcânicas (*e.g.* Wallace, 2003). Esses valores estão aproximadamente em torno de 2000 ppm (em fração mássica) para rochas de composição toleítica, um tipo de basalto semelhante aos associados à fase de extensão da Bacia de Santos. Rochas ígneas intrusivas e extrusivas associadas ao estágio de margem divergente

também são encontradas na Bacia de Santos (Santoniano e Eoceno). Essas rochas, por terem uma composição mais alcalina, tendem a ter concentrações de CO₂ mais elevadas se comparadas às do evento extensional.

Após a fusão parcial do manto, o CO₂ originalmente associado a rochas mantélicas tende a incorporar-se ao magma gerado (*melt*) e ascender com ele em direção à superfície. Dessa forma, o CO₂ pode ser transportado com o magma, ou dissociar-se deste e migrar como gás livre em função da redução das condições de pressão ao longo da rota de migração.

8.4. Migração de CO₂ na litosfera

As rochas mantélicas e da crosta continental apresentam baixíssima permeabilidade. Por isso, a migração de fluidos mantélicos na litosfera deve ocorrer, predominantemente, por sistemas de falhas profundas e fraturas associadas. A migração de fluidos na litosfera tem sido relacionada à atividade tectônica de falhas e zonas de cisalhamento crustais e mantélicas (Sibson, 1994; Pinto *et al.*, 2015). Essa atividade resulta na criação e destruição de permeabilidade controlada, por exemplo, pela variação do campo de *stress* e da pressão de fluidos (Sibson, 1994). A área de ocorrência de CO₂ mantélico na Bacia de Santos pode ser entendida como um sistema hiperestendido (Sutra e Manatschal, 2012), de modo que a formação de falhas profundas como, por exemplo, falhas de *detachment* extensionais, ocorre na fase final de extensão crustal (*i.e.*, rifte tardio) que antecede a ruptura litosférica. Evidências de migração

de fluidos profundos nesses sistemas, como veios na foliação tectônica e minerais hidratados sin-cinemáticos em rochas do manto e da crosta, indicam que o processo de migração ocorre, principalmente, durante a atividade tectônica das falhas de *detachment* (Pinto *et al.*, 2015). Na Bacia de Santos, é possível visualizar localmente sistemas de falhas profundas, incluindo as de *detachment*, a partir dos dados de sísmica de reflexão. Algumas dessas falhas deslocam a descontinuidade de Mohorovičić (Moho), chegando ao manto. No entanto, é difícil afirmar quais falhas teriam sido responsáveis pela migração do CO₂. Por isso, uma abordagem empírica pode ser feita modelando-se um determinado sistema de falhas abertas durante a migração de CO₂, e que parte desse fluido teria migrado para os reservatórios.

8.5. Acumulação de CO₂ em trapas estruturais

Existe uma certa correlação entre as áreas de acumulação de CO₂ com a ocorrência das rochas ígneas na Bacia de Santos. Porém, algumas observações empíricas sugerem que as rochas ígneas do evento extensional (fase rifte) são mais importantes no que tange aos volumes de CO₂ gerados e às características dos petróleos da bacia.

Em primeiro lugar, as rochas ígneas do Santoniano e do Eoceno ocorrem, principalmente, em setores distantes das áreas de acumulações de petróleo com altos teores de CO₂ como a do Campo de Lula ou, quando ocorrem nessas áreas, o volume constatado de

rochas magmáticas dessas idades e do CO₂ a elas associado é aparentemente incompatível com os volumes de CO₂ acumulados (exemplo: campos de Mero e Búzios).

Em segundo lugar, a comparação entre os experimentos laboratoriais de injeção de CO₂ em petróleo com as acumulações existentes, na maioria dos casos aponta para uma concentração de CO₂ constante na coluna de petróleo ou um aumento dessa concentração para o topo da estrutura (Figura 7.1.2), sugerindo que o CO₂ teria chegado antes do petróleo no reservatório (ver seção 9). Como se estima que a maior parte do petróleo tenha sido gerada e migrada para o reservatório antes do Santoniano, é improvável que o CO₂ esteja relacionado com o magmatismo do Santoniano ou do Eoceno.

No caso do magmatismo relacionado ao evento extensional da Bacia de Santos ser o responsável pelas acumulações de CO₂, há uma defasagem temporal entre a idade de formação do magma e o momento da acumulação de CO₂ no pré-sal, que deve ocorrer principalmente após a deposição das camadas de evaporitos aptianas, de modo que se impeça o escape gradual do CO₂ por meio de rochas sedimentares mais permoporosas para a atmosfera (Figura 8.5.1).

O modelo descrito acima tem sido aplicado para se estimar a quantidade de CO₂ gerada durante a fusão parcial do manto astenosférico, migrada em direção à superfície e eventualmente acumulada em trapas do pré-sal, de modo a compará-la com a quantidade presente nas acumulações de CO₂ conhecidas.

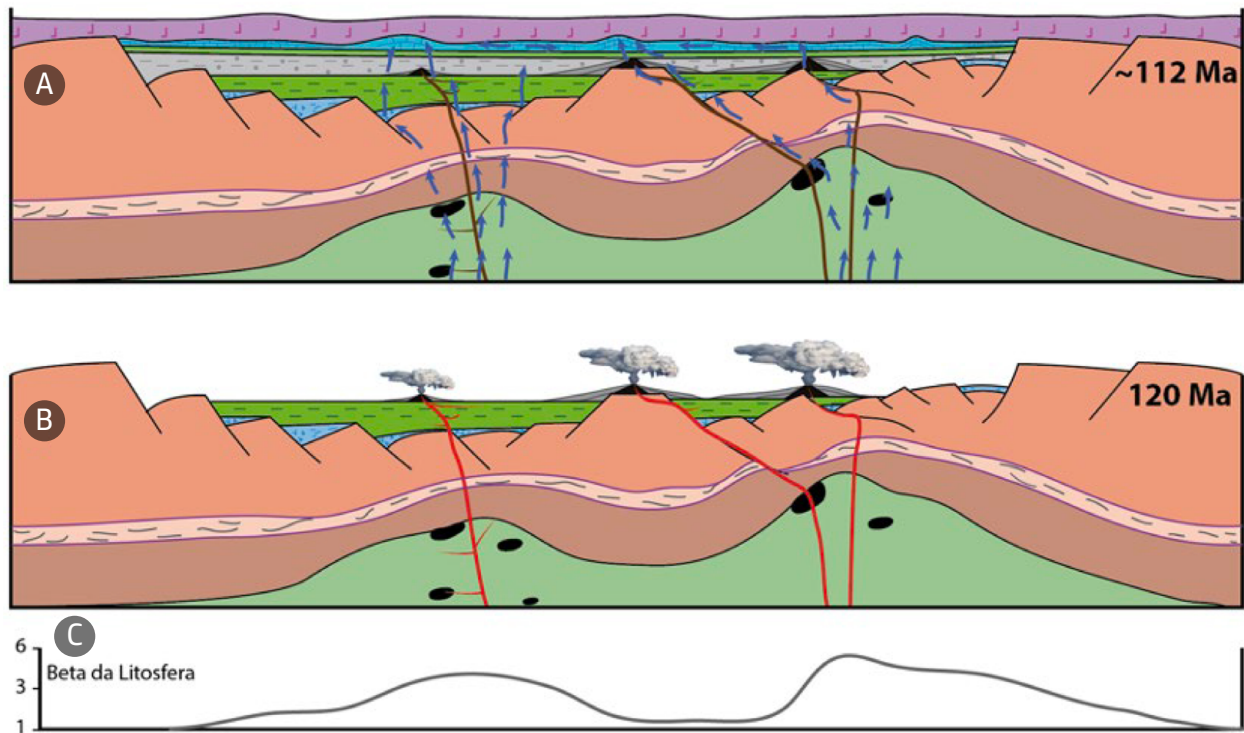


Figura 8.5.1: Modelo esquemático do timing de migração do CO_2 . O afinamento da litosfera, representado pela curva de beta (C) causa a fusão parcial do manto, magmatismo e a formação de CO_2 . Durante o magmatismo associado ao evento vulcânico com idade de cerca de 120Ma (B), o CO_2 migra verticalmente com o magma por meio de sistemas de falhas e fraturas, e pode se dispersar em sistemas subaquosos e para a atmosfera. A migração de CO_2 e o hidrotermalismo (setas azuis) continuam após a cessação da fase principal de atividade vulcânica, podendo este gás se acumular nas estruturas, em reservatórios do pré-sal, após a deposição do selo constituído por rochas evaporíticas há cerca de 112 Ma (A).

Dessa forma, é possível produzir mapas de riscos e de previsão de ocorrência de CO_2 na área do pré-sal da Bacia de Santos.

O CO_2 acumulado nas estruturas do pré-sal da Bacia de Santos tem origem mantélica (seção 7). No modelo proposto aqui, associa-se o CO_2 a processos de fusão parcial do manto astenosférico. De acordo com os dados de rochas ígneas e de petróleos disponíveis, e com as interpretações estruturais, o evento de afinamento litosférico ocorrido entre 130 e 113 Ma é o principal responsável pela fusão parcial do manto e consequente geração do CO_2 relacionado às acumulações do pré-sal da Bacia de Santos.

O avanço do conhecimento da quantidade de CO_2 gerado e migrado pode se dar por meio da pesquisa de inclusões fluidas em rochas ígneas nas bacias de Campos e Santos, como naquelas em áreas continentais adjacentes. Tais estudos trarão uma visão espacial das concentrações de CO_2 , da sua migração e, possivelmente, da idade dessas inclusões. Ainda existe a possibilidade de ocorrência de inclusões fluidas de CO_2 nas rochas mantélicas que podem ser liberadas conforme a ascensão e decompressão do manto, bem como por aumento de temperatura. Em ambos os casos, o afinamento litosférico será um fator importante para a formação desse CO_2 . Adicionalmente, estudos de inclusões

fluidas aquosas, de petróleo e de CO₂ em cimentos de rochas sedimentares, acoplados a datações radiométricas pelo método de U-Pb desses cimentos, abrirão a possibilidade de se estimar a idade e as condições de pressão e temperatura das inclusões.

9. ALTERAÇÕES DE PROPRIEDADES DO PETRÓLEO RELACIONADAS À INTERAÇÃO COM CO₂ EM DIFERENTES CENÁRIOS DE MISTURA

Os diferentes campos do pré-sal na Bacia de Santos apresentam teores de CO₂ variáveis, que chegam até quase 80% molar (Tabela 3.1.1). Em acumulações onde as concentrações de CO₂ são mais elevadas, como no caso da estrutura do PAD de Júpiter, constatou-se a coexistência de duas fases distintas de petróleo: uma coluna de gás condensado rico na parte superior com composição homogênea de CO₂ da ordem de 77% molar e uma coluna subjacente de óleo pesado apresentando um gradiente composicional com a concentração de CO₂ crescendo da base para topo, de 55% para 64% molar (Figura 7.1.2).

Para investigar o comportamento termodinâmico da interação entre o CO₂ com o petróleo e tentar entender o processo de mistura de fluidos que poderia resultar em um

petróleo como o do PAD de Júpiter, foram realizados diversos experimentos de laboratório em condições de temperatura e pressão similares às condições encontradas em reservatórios de alguns campos, alternando-se a sequência de preenchimento da célula PVT pelos fluidos misturados. Em alguns casos, a injeção do CO₂ foi anterior à do petróleo; em outros, a injeção de CO₂ foi posterior ao preenchimento inicial do reator por petróleo. Esses experimentos foram concebidos para investigar os possíveis cenários relacionados à migração, interação e equilíbrio entre o CO₂ e os componentes do petróleo originalmente presente em determinada região, em condições mantidas constantes de 62 MPa e 60°C. As simulações físicas foram realizadas em dois tipos de células PVT tradicionalmente empregadas nos ensaios de comportamento de fases, indicando que o histórico de preenchimento do reservatório pode produzir resultados bastante diversos em termos das composições e propriedades dos fluidos.

O fluido de reservatório (óleo vivo) usado neste estudo de misturas com CO₂ puro provém de uma acumulação do pré-sal da Bacia de Santos e contém, originalmente, um baixo teor de CO₂ (0,95% molar). Os valores de Razão Gás/Óleo (RGO) e grau API da amostra original de óleo vivo, respectivamente 233 m³/m³ e 26°, foram medidos no teste de liberação *flash* (Danesh, 1998). As composições das fases gasosa e líquida produzidas após as

despressurizações foram obtidas mediante técnicas de cromatografia gasosa (ABNT 14903, 2014; ASTM D7169, 2011) e crioscopia (ASTM D2224, 1983).

As células de equilíbrio usadas nos ensaios diferem em termos do volume máximo operacional e da capacidade de observar as fases presentes. A célula visual (Oilphase-Schlumberger) permite acompanhar o surgimento de diferentes fases e a separação ao longo do tempo, embora esteja limitada ao volume de 80 cm³. Por sua vez, a célula cega (um cilindro de amostragem de alta pressão) acomoda até 750 cm³, possibilitando a retirada de diversas alíquotas ao longo da altura para monitorar a distribuição de componentes, a RGO e o grau API.

O CO₂ (pureza 99,99%) foi injetado nas duas células segundo três modos distintos:

- a. adição de óleo vivo e, em seguida, CO₂ pela parte superior;
- b. adição de CO₂ e, em seguida, introdução de óleo vivo pela parte inferior;
- c. adição de óleo vivo seguida por CO₂ pela parte inferior da célula (somente célula cega).

Embora não tenha havido qualquer agitação forçada durante os experimentos de mistura de fluidos, constatou-se alguma turbulência

inicial devido à diferença de massas específicas, observada mesmo usando uma vazão de admissão baixa (5 a 50 cm³/h). Após um período de repouso entre 48 (célula visual) e 120 horas (célula cega), as alíquotas das fases presentes resultantes das diversas formas de mistura de óleo vivo com CO₂ puro foram recuperadas e submetidas ao ensaio de liberação *flash*.

Imediatamente após o contato do CO₂ puro com o óleo vivo, ocorrem interações por extração de componentes diversos, originando até três fases ao final dos experimentos: fase gasosa superior, fase líquida inferior e resíduo de óleo pesado na base (Figura 9.1a e b). As fases presentes nas simulações físicas apresentam modificações relevantes nos valores de RGO e grau API quando comparadas às do óleo vivo original, confirmando as mudanças de composição devido à interação com o CO₂. Além disso, os valores de RGO e grau API constatados nas fases gasosa e líquida resultantes da mistura experimental de óleo vivo com CO₂ puro são semelhantes aos existentes nas fases gasosa e líquida de acumulações de petróleo com teores elevados de CO₂ (PAD de Júpiter; Figura 9.1c), sugerindo que os fluidos observados nessa área resultam dos efeitos das interações de petróleos com o CO₂ puro ou correntes enriquecidas.

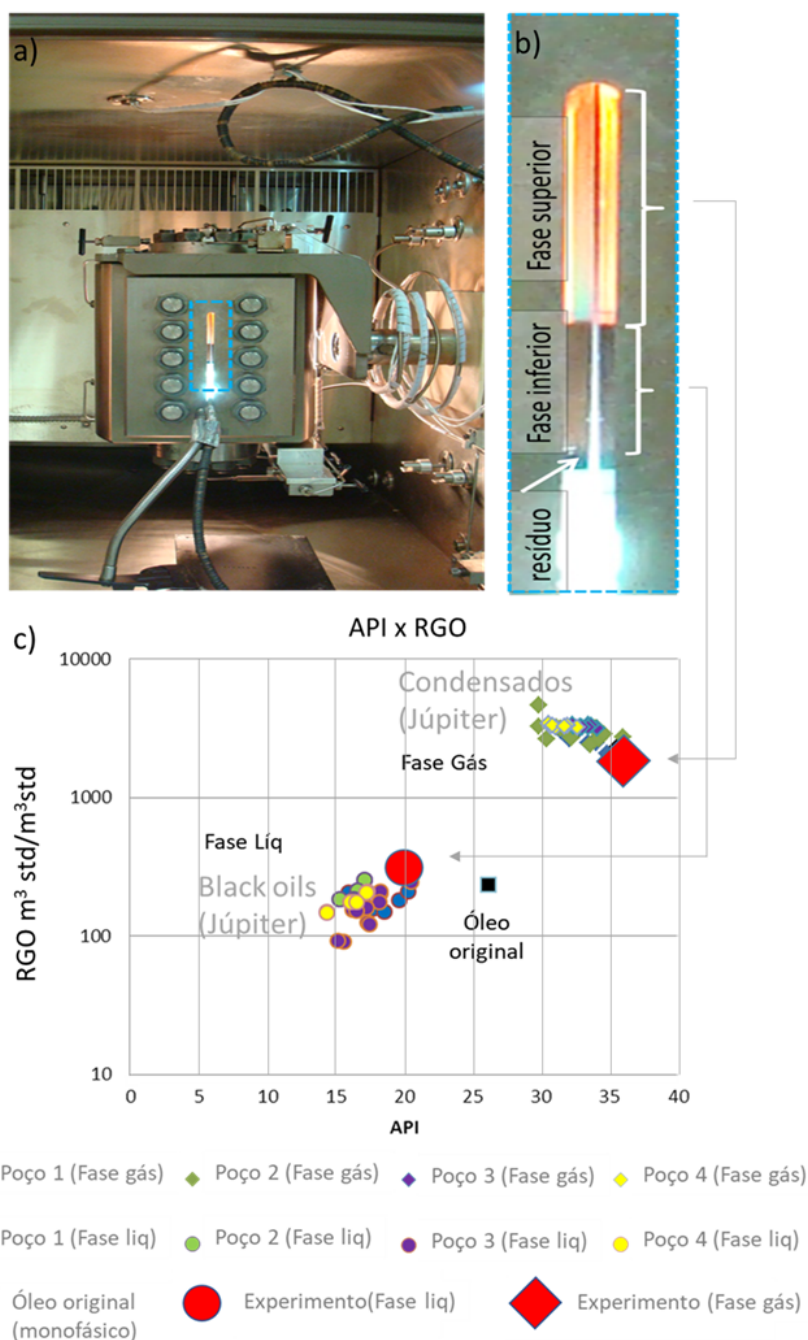


Figura 9.1: Experimentos laboratoriais de mistura de óleo vivo e CO_2 puro sob condições de pressão e temperatura de reservatórios características do pré-sal da Bacia de Santos. a) célula visual ao final do experimento; b) detalhe da célula visual mostrando a presença de três fases; c) gráfico mostrando os valores de grau API e RGO do óleo vivo original (antes do experimento de mistura com CO_2 ; quadrado preto) e das fases gasosa (losango vermelho) e líquida (círculo vermelho) formadas após o contato petróleo- CO_2 , comparados com os fluidos amostrados na área do PAD de Júpiter. Poços 1 a 4 do PAD de Júpiter com suas respectivas amostras de petróleo nas fases líquida (círculos) e gasosa (losangos).

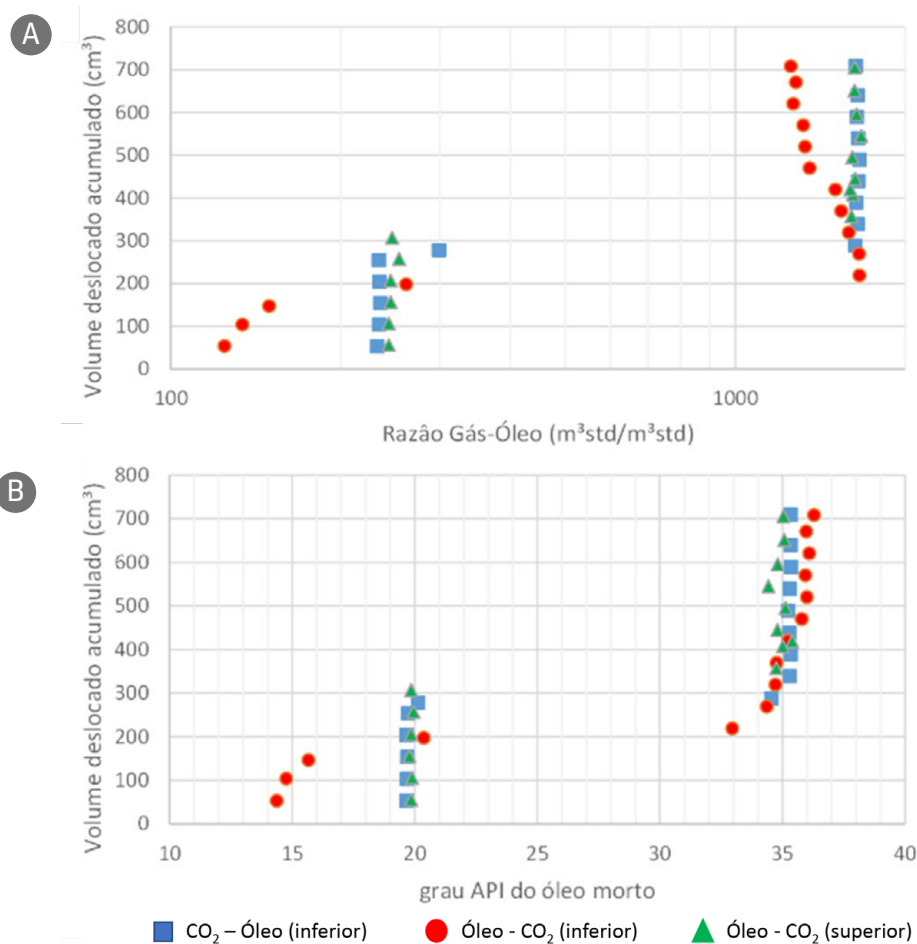


Figura 9.2: a) Distribuição vertical da RGO e b) distribuição vertical do grau API, originados conforme diferentes sequências e direções de injeções de fluidos para estudos do comportamento de misturas de CO₂ e petróleo vivo sob condições de pressão e temperatura de reservatório. CO₂ - Óleo (inferior): CO₂ na parte superior da célula, injeção posterior de óleo vivo por baixo; Óleo - CO₂ (inferior): óleo vivo na parte superior da célula, injeção posterior de CO₂ por baixo; Óleo - CO₂ (superior): óleo vivo inicialmente na célula, injeção posterior de CO₂ por cima.

Os resultados das análises físico-químicas de alíquotas obtidas dos experimentos a) e b) descritos acima apontam para a formação de uma coluna homogênea de fase gasosa quando o CO₂ resulta posicionado na parte superior da célula, de forma análoga a um preenchimento pela parte superior de um reservatório (Figura 9.2a e b). Os padrões de gradientes composicionais constatados nas fases gasosa e líquida por meio desses dois experimentos se assemelham àquele observado na acumulação do PAD de Júpiter

(Figura 7.1.2). Por outro lado, observa-se uma gradação composicional vertical na RGO e no grau API (Figura 9.2a e b) quando o CO₂ é introduzido pela parte de baixo da célula previamente preenchida com óleo vivo no topo (experimento c). A exemplo do observado em setores restritos do Campo de Lapa (Figura 7.1.2), gradações desse tipo foram associadas ao aumento acentuado da massa específica em direção à base da coluna de líquido, preservadas ao longo do tempo. No experimento realizado, uma vez que foi observada

gradação na ausência de um meio poroso, em comprimento relativamente pequeno e tempo de contato curto, assume-se que a segregação deva ocorrer também em escala de reservatório, onde a menor permeabilidade e a existência de estreitas gargantas de poros aumentam a dificuldade de homogeneização dos distintos fluidos.

O equilíbrio de fases em sistemas contendo CO₂ e petróleo pode ser bem complexo a altas pressões. Dependendo da proporção da mistura com CO₂ e da natureza do petróleo presente no reservatório, fenômenos relacionados ao surgimento de múltiplas fases podem ocorrer simultaneamente (precipitação de material asphaltênico, equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido, por exemplo). A Figura 9.3 ilustra o caso do reservatório do PAD de Júpiter, onde o excesso de CO₂ em relação à carga original de óleo vivo promoveu a extração de componentes mais leves, gerando uma coluna de gás condensado sobreposta a uma coluna de óleo pesado. Ao longo dessa coluna de líquido, a gradação composicional é intensa, apresentando o que se supõe ser a formação de uma segunda fase na base, líquida e viscosa, rica em asphaltenos (*tar mat*), embora contendo mais de 40% molar de CO₂. O aquífero existente logo abaixo também apresenta CO₂ dissolvido em função do aumento de sua solubilidade na água em altas pressões e temperaturas relativamente baixas (< 70°C).

Os resultados de modelagens termodinâmicas (Espósito *et al.*, 2017) confirmam que a gradação composicional intensificada pelo efeito de difusão térmica do CO₂ altera o envelope de fases do fluido resultante da mistura com petróleo, que sofre transformações consideráveis ao longo da vertical do reservatório. Considerando apenas o sistema CO₂-petróleo a partir do topo da estrutura, a capa de gás condensado tem cerca de 77% molar de CO₂ e um condensado essencialmente parafínico com grau API igual a 34°. Na região correspondente ao contato gás/óleo (G/O), a pressão de orvalho do gás condensado é igual à pressão de bolha do óleo pesado. Seguindo em direção à base da estrutura, a gradação na região de líquido é intensa, de tal forma que pouco abaixo do contato G/O as condições de pressão e temperatura do reservatório já se encontram acima da linha do ponto de bolha. Um pouco mais abaixo, à medida que a interface com a segunda fase líquida se aproxima, surge uma segunda linha no envelope de fases indicativa do início de precipitação de material rico em asphaltenos. Estes últimos, na realidade, não precipitam e não são modelados como sólidos, mas tão somente ocorrem em maior concentração na segunda fase líquida, aumentando ainda mais sua viscosidade e massa específica, mesmo na presença de quantidade apreciável de CO₂ (Figura 9.3).

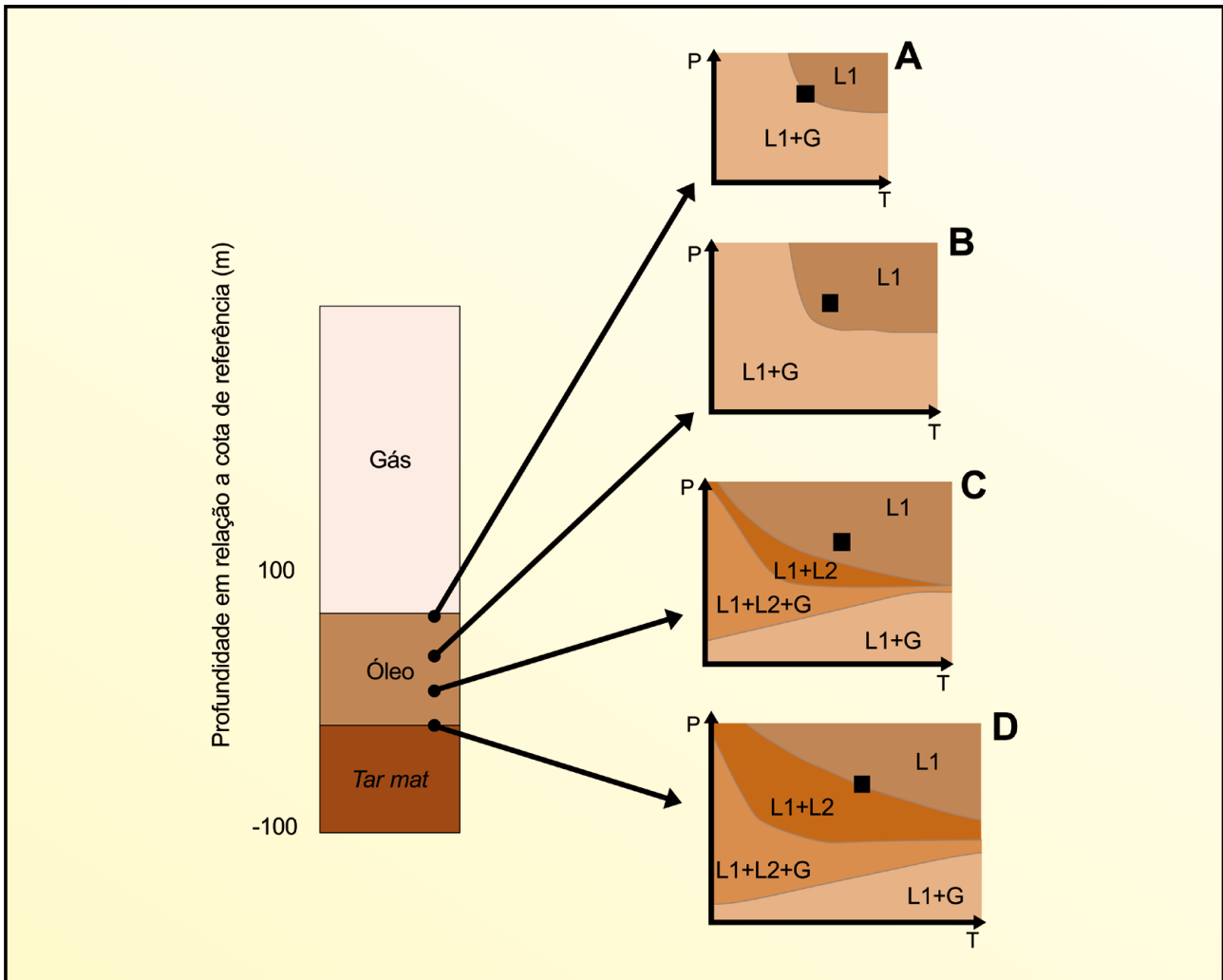


Figura 9.3: Modelagem termodinâmica da coluna de gás condensado e de óleo pesado da área de Júpiter, com envelopes de fases do fluido de reservatório ao longo da profundidade abaixo da capa de gás (Espósito *et al.*, 2017). Do topo para a base da estrutura verificam-se as três fases (capa de gás, óleo pesado e *tar mat*, coluna à esquerda), suas interfaces constituindo pontos notáveis do envelope de fases (por exemplo, o contato gás/óleo entre as fases L1 e L1+G sobre a curva de ponto de bolha do óleo pesado L1 em A). Um pouco abaixo da capa de gás (B), ainda não existe *onset* de asfaltenos, somente a linha de ponto de bolha do óleo pesado L1. A curva de *onset* de asfaltenos ocorre ao longo da zona de óleo (C), onde há uma região de coexistência entre o óleo pesado L1 e L2 (*tar mat* composto principalmente por asfaltenos). Na interface entre o óleo pesado L1 e *tar mat* L2 (D), as condições de P e T do reservatório encontram-se exatamente sobre a curva de *onset* superior dos asfaltenos. Os quadrados pretos nos diagramas de fase A a D representam as pressões e temperaturas dos pontos de fluidos ao longo da coluna da esquerda.

Os experimentos de simulação física do preenchimento do reservatório indicaram que a sequência, a proporção relativa e o local de admissão do CO₂ ou petróleo (pelo topo ou pela base da estrutura) durante o preenchimento do reservatório alteram significativamente não apenas a distribuição dos componentes, mas também a composição e as

propriedades das fases. A simulação termodinâmica corroborou as observações em laboratório. Assim, com base na comparação de dados experimentais, simulados e de campo, é possível sugerir uma história de preenchimento dos reservatórios na área do PAD de Júpiter com a chegada inicial do CO₂ e posterior do óleo. O conhecimento a respeito das

alterações composicionais devido à interação óleo-CO₂ fornece subsídios para o entendimento do sistema petrolífero atuante na área, permitindo a otimização das estratégias de exploração e exploração.

10. CONCLUSÕES

Ao longo deste capítulo, foi realizado um extenso percurso cujo ponto de partida foram as rochas potencial ou efetivamente geradoras de petróleo no pré-sal da Bacia de Santos. Intervalos de rochas da sequência K38 (Formação Itapema), em especial as posicionadas na biozona OS-1000 do Andar Jiquiá, são ricas em matéria orgânica (*mudstones*, margas e folhelhos), com teores de COT que podem chegar a 18%. A quantidade e, sobretudo, a qualidade da matéria orgânica, são fortemente associadas às rochas com as quais foi depositada, sendo os folhelhos as litologias que contêm os maiores teores de matéria orgânica amorfa, de tipo I, com forte fluorescência, decorrentes de excelentes condições de preservação sob anoxia em um ambiente deposicional lacustre de água salobra. Em termos de evolução térmica na Bacia de Santos, as rochas ricas em matéria orgânica da sequência K38 podem se encontrar, de acordo com o contexto estrutural e o soterramento, desde a zona imatura até a janela de geração de gás.

Os parâmetros moleculares dos petróleos descobertos nos reservatórios do pré-sal da Bacia de Santos, principalmente aqueles derivados de biomarcadores saturados indicativos de origem, se correlacionam bem com os dos extratos orgânicos de rochas ricas em

matéria orgânica da sequência K38 (Formação Itapema; biozona OS-1000). Os petróleos acumulados em trapas abaixo da sequência evaporítica da Bacia de Santos são, em sua maioria, monofásicos do tipo *black oils*, com graus API em geral superiores a 26° e razões Gás/Óleo (RGO) variáveis entre 50 e 500 m³/m³. Capas de gás estão restritas ao Campo de Tupi (crista leste da área principal do campo e na região de Cernambi) e aos PADs de Júpiter e de Libra. São petróleos de excelente qualidade, com baixos teores de enxofre e de asfaltenos, e baixa acidez. Observam-se variações composicionais (verticais e horizontais) internamente e entre as várias acumulações conhecidas, muitas delas associadas a diferenças nos teores em CO₂ nos petróleos.

Os estudos geoquímicos com base em parâmetros moleculares de várias classes de compostos, em diferentes faixas de pesos moleculares, proporcionaram um grande volume de informações e um amplo panorama sobre a origem e evolução térmica dos petróleos. Apesar de todos os óleos terem sido expulsos de rochas geradoras depositadas em ambiente lacustre em vários depocentros na Bacia de Santos, diferenças em parâmetros geoquímicos moleculares ligadas a variações nas condições deposicionais e, por consequência, nas características da matéria orgânica, puderam ser identificadas, de modo que foi possível classificar os petróleos do pré-sal da Bacia de Santos em sete famílias principais. Um exame detalhado de parâmetros moleculares de evolução térmica dos óleos permitiu constatar que esses petróleos abrangem uma larga faixa de maturação, resultante de um processo pelo qual cargas

petrolíferas progressivamente mais leves, geradas durante o gradual avanço do craqueamento térmico da matéria orgânica nos baixos deposicionais, convergiram e se acumularam continuamente nos reservatórios estudados.

Comparando-se os gases hidrocarbonetos das diversas acumulações do pré-sal, ficam evidentes as correlações da RGO_{HC} (descontada do conteúdo em CO_2) com a $secura$ ($\%C_1$ entre os gases hidrocarbonetos) e a isotopia do carbono estável dos gases. No caso do metano, o aumento em carbono isotopicamente pesado é acompanhado pelo aumento na isotopia do hidrogênio, ambos sugestivos de aporte de metano de alta evolução térmica e/ou, possivelmente, com alguma contribuição abiótica. Os dados composicionais e isotópicos dos gases hidrocarbonetos são indicativos de um amplo espectro de maturação (da janela inicial de geração de óleo até a de geração de gases condensados, úmidos e secos), segundo o qual gases de diferentes níveis de maturação puderam se acumular, misturando-se com óleos gerados sob taxas de transformação mais baixas das mesmas rochas geradoras.

Neste estudo, o quadro mais abrangente e dinâmico dos processos de geração do petróleo foi fornecido por simulações numéricas dos processos geológicos intervenientes nos sistemas petrolíferos da Bacia de Santos. A simulação integrada da geração, migração e acumulação do petróleo em escala de bacia permitiu reconhecer os depocentros dos baixos de Araruama e de Ilha Grande, bem como inferir outros de dimensões mais reduzidas,

como as áreas-fonte de onde provieram os petróleos das sete famílias identificadas.

As variações nos teores de CO_2 nos petróleos do pré-sal da Bacia de Santos são determinantes para suas variações composicionais laterais e verticais. Constatam-se campos onde os petróleos são bastante homogêneos e outros em que os gradientes laterais e verticais (ascendentes ou descendentes) são condicionados por teores variáveis em CO_2 . Estudos isotópicos nesse gás e, principalmente, nos gases nobres associados, foram decisivos para atribuir uma origem mantélica ao CO_2 . A formação desse gás está associada ao processo de estiramentos crustal e litosférico que se desenvolveram durante o rifteamento da Bacia de Santos e sua progressiva evolução até o *breakup* continental. Nas porções mais estiradas da litosfera, a ascensão passiva do manto astenosférico favoreceu a fusão parcial e a geração de magma, ao qual o CO_2 está originalmente associado. Posteriormente, esse gás ascendeu de grandes profundidades, com magmas ou em fase gasosa separada, até escapar para a superfície (atmosfera) ou ser bloqueado em sua trajetória por um selo efetivo como a seção evaporítica aptiana, que o impediu de continuar a ascender, acumulando-se assim em reservatórios do pré-sal.

Por fim, cabe mencionar que os efeitos das misturas de CO_2 com petróleos foram investigados por experimentos laboratoriais PVT que reproduzem as condições de pressão e temperatura dos reservatórios do pré-sal. Apesar de bastante curtos quanto à duração em relação aos tempos geológicos de

residência dos fluidos, os experimentos PVT podem esclarecer pontos importantes sobre os resultados das interações entre petróleo e CO₂, bem como sobre os possíveis efeitos de diferentes sequências e posicionamentos relativos durante o preenchimento dos reservatórios por esses fluidos.

AGRADECIMENTOS

A equipe de autores deste capítulo gostaria de agradecer inicialmente à Gerência Executiva de Exploração, da Diretoria de Exploração & Produção da Petrobras S.A., pela iniciativa de publicação deste volume e pela autorização para inclusão deste estudo. Versões iniciais deste capítulo se beneficiaram enormemente de correções, sugestões e aperfeiçoamentos propostos pela geóloga Valéria Cerqueira Condé (Petrobras) e pelos geólogos Luiz Antônio Freitas Trindade (pesquisador visitante no Instituto de Química e Observatório Nacional, UFRJ) e Félix Thadeu Teixeira Gonçalves (Solintec Consultoria e Serviços de Geologia Ltda). Igualmente importantes foram as minuciosas e positivas revisões feitas pelos colegas da Petrobras organizadores desta publicação, Carlos César de Araújo, Luiz Alberto Santos e Anderson Antônio Pinheiro Chagas, todos da Gerência Executiva de Exploração.

Cabe ressaltar que os autores se esforçaram por traduzir, neste capítulo, o estado da arte de todo um histórico de trabalhos anteriores, cobrindo um intervalo de tempo de várias décadas, que assentaram as bases do conhecimento geológico da Bacia de Santos. Merecem destaque na construção coletiva de

conhecimento as inúmeras e valiosas contribuições dos colegas geólogos, geofísicos e engenheiros das áreas de Exploração e Reservatório, bem como as dos colegas geoquímicos, químicos, geólogos e engenheiros atuantes no Centro de Pesquisa Leopoldo A. M. de Mello (CENPES) da Petrobras. Fundamental para a consecução deste estudo foi todo o vasto e precioso acervo de informações analíticas de rochas geradoras e petróleos, dados de alta qualidade produzidos por gerações de técnicos, químicos, geólogos e engenheiros de diversas gerências do CENPES, em especial por aqueles da Gerência de Geoquímica (CENPES/PDIEP/GEOQ). Por fim, expressamos nossos agradecimentos a Fabrício da Silva Ormond pelo apoio na confecção de figuras.

REFERÊNCIAS

AL-HAJERI, M. M.; AL SAEED, M.; DERKS, J.; FUCHS, T.; HANTSCH, T.; KAUERAUF, A.; NEUMAIER, M.; SCHENK, O.; SWIENTEK, O.; TESSEN, N.; WELTE, D.; WYGRALA, B.; KORNPIHL, D.; PETERS, K. Basin and petroleum system modeling. **Oilfield Review**, Chester, v. 21, n. 2, p. 14-29, June 2009.

ALLARD, P. Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 24, n. 17, p. 2219-2222, Sept. 1997.

ALLARD, P.; CARBONNELLE, J.; DAJLEVIC, D.; BRONEC, J.; MOREL, P.; ROBE, M.; MAURENAS, J.; FAIVRE-PIERRET, R.; MARTIN, D.; SABROUX,

J-C.; ZETTWOOG, P. Eruptive and diffuse emissions of CO₂ from Mount Etna. **Nature**, London, v. 351, p. 387–391, May 1991.

ALMEIDA, A. S.; LIMA, S. T. C.; ROCHA, P. S.; ANDRADE, A. M.; BRANCO, C. C.; PINTO, A. C. CCGS opportunities in the Santos Basin pre-salt development. *In*: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION, 10, 2010, Rio de Janeiro. **Proceedings** [...]. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Method of test for mean molecular weight of mineral insulating oils by the cryoscopic method**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1983. ASTM D2224-78.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2011. ASTM D7169.

ARAUJO, C. V.; CONDÉ, V. C.; BOTELHO NETO, J.; FERREIRA, E. P. Palynofacies in a sequence stratigraphy context: an example of Almada Basin, Brazil. *In*: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31., 2000, Rio de Janeiro. [**Proceedings**]. Rio de Janeiro: Geological Survey of Brazil, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT 14903**: gás natural - determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

BALLENTINE, C. J.; SCHOELL, M.; COLEMAN, D.; CAIN, B. A. 300-Myr-old magmatic CO₂ in natural gas reservoirs of the West Texas Permian Basin. **Nature**, London, v. 409, p. 327–330, Jan. 2001.

BARNARD, P. C.; COOPER, B. S.; FISHER, M. Organic maturation and hydrocarbon generation in the Mesozoic of the Svedrup Basin, Arctic Canada. *In*: INTERNATIONAL PALYNOLOGICAL CONFERENCE, 4., 1976, Lucknow. **Extended abstracts** [...]. Lucknow: India Birbal Sahni Institute of Palaeobotany, 1976. v. 2, p. 581–588.

BAUR, F.; LITTKE, R.; WIELENS, H.; LAMPE, C.; FUCHS, T. Basin modeling meets rift analysis: a numerical modeling study from the Jeanne d'Arc basin, offshore Newfoundland, Canada. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 27, n. 3, p. 585–599, Mar. 2010.

BAUR, F.; SCHEIRER, A. H.; PETERS, K. E. Past, present, and future of basin and petroleum system modeling. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 102, n. 4, p. 549–561, Apr. 2018.

BEHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TANG, Y.; MARQUIS, F.; ESPITALIÉ, J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas

generation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 5/6, p. 321–339, Mar./Apr. 1997.

BEHAR, F.; BEAUMONT, V.; PENTEADO, H. L. B. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. **Oil and Gas Science and Technology**: Revue de l'Institut Français du Pétrole, Paris, v. 56, n. 2, p. 111–134, Mar./Apr. 2001.

BERNARD, B. B.; BROOKS, J. M.; SACKETT, W. M. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 31, n. 1, p. 48–54, June 1976.

BERNARD, B. B.; BROOKS, J. M.; SACKETT, W. M. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas source. *In*: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 9, 1977, Houston. **Proceedings** [...]. Dallas: Offshore Technology Conference, 1977. v. 3, p. 435–438.

CAETANO, C. M. **Estudo integrado de parâmetros físico-químicos e geoquímicos de petróleos do Campo de Cexis, da Bacia do Recôncavo**. 2018. 326 f. Dissertação (Mestrado em Análise de Bacias; Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

CHANG, H.K.; ASSINE, M.L.; CORREA, F.S.; TINEN, J.S.; VIDAL, A.C.; KOIKE, L. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38 (2 – suplemento), p. 29–46, Jun. 2008.

CHEN, J.; FU, J.; SHENG, G.; LIU, D.; ZHANG, J. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel

maturity indices for highly mature crude oils. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 25, n. 3/4, p. 179–190, Dec. 1996.

CHUNG, H. M.; GORMLY, J. R.; SQUIRES, R. M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 71, p. 97–104, Jul. 1988.

COMBAZ, A. Les kérogènes vus au microscope. *In*: DURAND, D. (ed.). **Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks**. Paris: Technip, 1980. p. 55–111.

COUTINHO, L. F. C. **Análise do balanço material do petróleo em uma região em fase de exploração madura – Bacia do Recôncavo, Brasil**. 2008. 431 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

CURRY, D. J. Future directions in basin and petroleum systems modeling: a survey of the community. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 103, n. 10, p. 2285–2293, Oct. 2019.

D'ALESSANDRO, W.; GIAMMANCO, S.; PARELLO, F.; VALENZA, M. CO₂ output and $\delta^{13}\text{C}$ (CO₂) from Mount Etna as indicators of degassing of shallow asthenosphere. **Bulletin of Volcanology**, New York, v. 58, p. 455–458, April 1997.

DANESH, A. **PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. (Developments in Petroleum Science, 47).

DIAS, J. L. Tectônica, estratigrafia e sedimentação no Andar Aptiano da margem leste brasileira. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 7-25, nov. 2004 / maio 2005.

DIAS, J. L.; VIEIRA, J. C.; CATTO, A. J.; OLIVEIRA, J. Q.; GUAZELLI, W.; TRINDADE, L. A. F.; KOWSMANN, R. O.; CHANG, H. K.; MELLO, U. T.; MIZUSAKI, A. M. P.; MOURA, J. A. **Estudo regional da Formação Lagoa Feia**: DEPEX – CENPES. Rio de Janeiro: PETROBRAS. DEPEX, 1987. Relatório interno.

DIECKMANN, V; KEYM, M. A new approach to bridge the effect of organofacies variations on kinetic modeling and geological extrapolations. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 37, n. 6, p. 728-739, June 2006.

ERBA, E.; DUNCAN, R. A.; BOTTINI, C.; TIRABOSCHI, D.; WEISSERT, H.; JENKYNS, H. C.; MALINVERNO, A. Environmental consequences of Ontong Java Plateau and Kerguelen Plateau volcanism. *In*: NEAL, C. R.; SAGER, W. W.; SANO, T.; ERBA, E. (ed.). **The origin, evolution and environmental impact of oceanic large igneous provinces**. Boulder: Geological Society of America, 2015. p. 271-303. (Geological Society of America. Special paper, 511).

ESPÓSITO, R. O; ALIJÓ, P. H. R.; SCILIPOTI, J. A.; TAVARES, F. W. **Compositional grading in oil and gas reservoirs**. Cambridge: Elsevier, 2017.

FABER, E.; GERLING, P.; DUMKE, I. Gaseous hydrocarbons of unknown origin found while

drilling. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 13, p. 875-879, 1988.

FERRAZ, A.; GAMBOA, L.; SANTOS NETO, E. V.; BAPTISTA, R. Crustal structure and CO₂ occurrences in Brazilian basins. **Interpretation**, Tulsa, v. 7, n. 4, p. 37-45, Nov. 2019.

FONSECA, C.; MENDONCA FILHO, J. G.; DUARTE, L. V.; LÉZIN, C. Relationship between bituminite and solid bitumen and their correlation with the kerogen group components. *In*: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY, 71, 2019, The Hague, Netherlands. **Abstracts book**. The Hague: International Committee for Coal and Organic Petrology, International, 2019, v. 1, p. 9-10.

FONTIJN, K.; ERNST, G. G. J.; ELBURG, M. A.; WILLIAMSON, D.; ABDALLAH, E.; KWELWA, S.; MBEDE, E.; JACOBS, P. Holocene explosive eruptions in the Rungwe Volcanic Province, Tanzania. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, Amsterdam, v. 196, n. 1/2, p. 91-110, Sept. 2010.

GAMBOA, L.; FERRAZ, A.; BAPTISTA, R.; SANTOS NETO, E. V. Geotectonic controls on CO₂ formation and distribution processes in the pre-salt Brazilian basins. **Geosciences**, Seoul, v. 9, n. 6, 252, 2019.

GILFILLAN, S. M. V.; LOLLAR, B. S.; HOLLAND, G.; BLAGBURN, D.; STEVENS, S.; SCHOELL, M.; CASSIDY, M.; DING, Z.; ZHOU, Z.; LACRAMPE-COLOUME, G.; BALLENTINE, C. J. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂

- sink in natural gas fields. **Nature**, London, v. 458, p. 614-618, Apr. 2009.
- GUZZO, J. V. P.; SANTOS NETO, E. V.; FERREIRA, A. A. Improved genetic characterization of Brazilian oils using combined molecular (biomarkers) and isotope geochemistry. *In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 25., 2011, Interlaken. [Proceedings]. Interlaken: European Association of Organic Geochemists, 2011.
- HACKLEY, P. C.; ARAUJO, C. V.; BORREGO, A. G.; BOUZINOS, A.; CARDOTT, B. J.; COOK, A. C.; EBLE, C.; FLORES, D.; GENTZIS, T.; GONÇALVES, P. A.; MENDONÇA FILHO, J. G.; HÁMOR-VIDÓ, M.; JELONEK, I.; KOMMEREN, K.; KNOWLES, W.; KUS, J.; MASTALERZ, M.; MENEZES, T. R.; NEWMAN, J.; OIKONOMOPOULOS, I. K.; PAWLEWICZ, M.; PICKEL, W.; POTTER, J.; RANASINGHE, P.; READ, H. Standardization of reflectance measurements in dispersed organic matter: results of an exercise to improve interlaboratory agreement. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 59, p. 22-34, Jan. 2015.
- HANTSCHHEL, T.; KAUERAUF, A. I. **Fundamentals of basin and petroleum systems modeling**. Berlin: Springer, 2009.
- HE, M.; GRAHAM, S.; SCHEIRER, A. H.; PETERS, K. E. A basin modeling and organic geochemistry study in the Vallecitos Syncline, San Joaquin Basin, California. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 49, p. 15-34, Jan. 2014.
- HORITA, J.; BERNDT, M. E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. **Science**, Washington, v. 285, n. 5430, p. 1055-1057, Aug. 1999.
- HUC, A.-Y. **Geochemistry of fossil fuels: from conventional to unconventional hydrocarbon systems**. Paris: Technip, 2013. 254 p.
- ISAKSEN, G. H. Central North Sea hydrocarbon systems: generation, migration, entrapment, and thermal degradation of oil and gas. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 88, n. 11, p. 1545-1572, Nov. 2004.
- JUNHONG, C.; SUMMONS, R. E. Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biayang Basin, China. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 32, n. 1, p. 115-120, Jan. 2001.
- KELLEY, D.S.; SHANK, T.M. Hydrothermal systems: a decade of discovery in slow spreading environments. *In: RONA, P.A.; DEVEY, C.W.; DYMENT, J.; MURTON, B.J. (ed.). Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges*. Washington: American Geophysical Union, 2010. p. 369-407 (Geophysical Monograph Series 188).
- KUS, J.; ARAUJO, C.V.; BORREGO, A. G.; FLORES, D.; HACKLEY, P. C.; HÁMOR-VIDÓ, M.; KALAITZIDIS, S.; KOMMEREN, C. J.; KWIECINSKA, B.; MASTALERZ, M.; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R.; MISZ-KENNAN, M.; NOWAK, G. J.; PETERSEN, H. I.; RALLAKIS, D.; SUÁREZ-RUIZ, I.; SÝKOROVÁ, I.; ZIVOTIC, D. Identification of alginite and bituminite in

rocks other than coal. 2006, 2009, and 2011 round robin exercises of the ICCP Identification of Dispersed Organic Matter Working Group. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 178, p. 26–38, June 2017.

LAVIER, L.; MANATSCHAL, G. A mechanism to thin the continental lithosphere at magma-poor margins. **Nature**, London, v. 440, p. 324–328, Mar. 2006.

LISTER, G.; ETHERIDGE, M.; SYMONDS, P. Detachment faulting and the evolution of passive continental margins. **Geology**, Boulder, v. 14, n. 3, p. 246, Mar. 1986.

LIU, Q.; JIN, Z.; WANG, X.; YI, J.; MENG, Q.; WU, X.; GAO, B.; NIE, H.; ZHU, D. Distinguishing kerogen and oil cracked shale gas using H, C-isotopic fractionation of alkane gases. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 91, p. 350–362, Mar. 2018.

MAGOON, L. B.; DOW, W. G. The petroleum system. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (ed.). **The petroleum system: from source to trap**. Tulsa: American Association Petroleum Geologists, 1994. cap. 3, p. 1–34. (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 60).

MAGOON, L. B.; SCHMOKER, J. W. The total petroleum system: the natural fluid network that constrains the assessment unit. In: UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY WORLD ENERGY ASSESSMENT TEAM (ed.). **U.S. Geological Survey world petroleum assessment 2000: description and results**. U.S.: Geological

Survey, 2000. Chapter PS, 31 p. (United States Geological Survey Digital Data Series DDS, 60).

MASINI, E.; MANATSCHAL, G.; TUGEND, J.; MOHN, G.; FLAMENT, J.-M. The tectono-sedimentary evolution of a hyper-extended rift basin: the example of the Arzacq–Mauléon rift system (Western Pyrenees, SW France). **International Journal of Earth Sciences**, Berlin, v. 103, n. 6, p. 1569–1596, Apr. 2014.

MCCAIN JR., W. D.; BRIDGES, B. Volatile oils and retrograde gases – what’s the difference? **Petroleum Engineer International**, Houston, v. 66, n. 1, p. 35–36, 1994.

MCKENZIE, D. Some remarks on the development of sedimentary basins. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 40, n. 1, p. 25–32, June 1978.

MCKENZIE, D.; BICKLE, M. J. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. **Journal of Petrology**, Oxford, v. 29, n. 3, p. 625–679, June 1988.

MENDONÇA FILHO, J. G.; BORREGO, A. G. **ICCP training course on dispersed integrating transmitted and reflected light microscopy organic matter**. Potsdam: International Committee for Coal and Organic Petrology, 2017.

MENDONÇA FILHO, J. G.; CHAGAS, R. B. A.; MENEZES, T. R.; MENDONÇA, J. O.; SILVA, F. S.; SABADINI-SANTOS, E. Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté Basin, Southern Brazil. **International**

Journal of Coal Geology, Amsterdam, v. 84, n. 4, p.166-178, Dec. 2010.

MENEZES, T. R. **Fácies orgânicas de seções sedimentares mesozoicas e cenozoicas da porção offshore da Bacia Lusitânica, Portugal: poços Mo-1, 14A-1 E 14A-2**. 2015. 249 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MENEZES, T. R.; MENDONÇA FILHO, J. G.; ARAUJO, C. V.; SOUZA, I. V. A. F.; MENDONÇA, J. **Fácies orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo**. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 80-96, jun. 2008. Supl. 2.

MILKOV, A. V. **Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs**. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 42, n. 2, p. 184-207, Feb. 2011.

MILKOV, A. V.; ETIOPE, G. **Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples**. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 125, p.109-120, Nov. 2018.

MOHN, G.; MANATSCHAL, G.; MÜNTENER, O.; BELTRANDO, M.; MASINI, E. **Unravelling the interaction between tectonic and sedimentary processes during lithospheric thinning in the Alpine Tethys margins**. **International Journal of Earth Sciences**, Berlin, v. 99, p. 75-101, June 2010.

MORAIS, E. T. **A stable isotopes and noble gas perspective on the understanding of multiple origins of the various fluids in Brazilian petroleum systems**. 2018. 257 f. Tese (Doutorado) – Institut de Physique du Globe de Paris, Université Sorbonne, Paris, 2018.

MORAIS, E.T.; ROUCHON, V.; MOREIRA, M. **Variable contributions of mantle volatiles to the petroleum systems across the Brazilian South Atlantic margin**. *In*: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 28, 2017, Florence. **Proceedings [...]**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p.17-22.

O'NIONS, R. K.; OXBURGH, E. R. **Helium, volatile fluxes and the development of continental crust**. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 331-347, Nov. 1988.

OZIMA, M.; PODOSEK, F. A. **Noble gas geochemistry**. New York: Cambridge University Press, 1983.

PENTEADO, H. L. B. **Caracterização por geoquímica orgânica das camadas Ponta do Tubarão na porção noroeste da Bacia Potiguar**. 1995. 176 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

PENTEADO, H. L. B. **Modélisation compositionnelle 2D de la genèse, expulsion et migration du pétrole dans le compartiment sud du Bassin de Recôncavo, Brésil**. 1999. 233 f. Tese (Doutorado) – Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 1999.

PEREIRA, M.J.; MACEDO, J.M. A Bacia de Santos: perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira. **Boletim Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v.4, p. 3-11, 1990.

PÉRON-PINVIDIC, G.; MANATSCHAL, G.; MINSHULL, T.; SAWYER, D. Tectonosedimentary evolution of the deep Iberia-Newfoundland margins: evidence for a complex breakup history. **Tectonics**, Washington, v. 26, n. 2, TC2011, Apr. 2007.

PETERS, K.E.; CASSA, M.R. Applied source rock geochemistry. *In*: MAGOON, L. B; DOW, W. G. (ed.). **The petroleum system: from source to trap**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1994. p. 93-120, (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 60).

PETERS, K. M.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1993. 363 p.

PETERS, K. E.; SCHENK, O.; SCHEIRER, A. H.; WYGRALA, B.; HANTSCHHEL, T. Basin and petroleum system modeling. *In*: HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. (ed.). **Springer Handbook of Petroleum Technology**. Cham: Springer, 2017. p. 318-417.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MANKIEWICZ, P. J. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 90, n. 3, p. 387-403, Mar. 2006.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide**. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2005. v. 2.

PICKEL, W.; KUS, J.; FLORES, D.; KALAITZIDIS, S.; CHRISTANIS, K.; CARDOTT, B. J.; MISZ-KENNAN, M.; RODRIGUES, S; HENTSCHHEL, A.; HAMOR-VIDÓ, M.; CROSDALE, P.; WAGNER, N.; ICCP. Classification of liptinite – ICCP system 1994. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 169, p. 40-61, Jan. 2017.

PINTO, V. H. G.; COELHO, D. F. S.; ALVES, E. C.; GUIGON, J. M. B. Two-layer lithospheric stretching model applied on the source rock maturity prediction: a 2D BPSM example in Central Santos Basin. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE BRAZILIAN GEOPHYSICAL SOCIETY & EXPOGEF L, 11, 2009, Salvador. **Expanded abstracts** [...]. Rio de Janeiro: Society of Exploration Geophysicists, 2009. p. 1863-1868.

PINTO, V. H. G.; MANATSCHAL, G.; KARPOFF, A. M.; VIANA, A. Tracing mantle-reacted fluids in magma-poor rifted margins: the example of Alpine Tethyan rifted margins. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, Washington, v. 16, n. 9, p. 3271-3308, Sept. 2015.

PIZARRO, J. O. S.; BRANCO, C. C. M. Challenges in implementing an EOR project in the pre-salt province in deep offshore Brazil. *In*: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE AT OIL AND GAS WEST ASIA, 2018, Muscat. **[Conference papers]**. [Richardson]: Society of Petroleum Engineers, 2018.

RADKE, M.; WELTE, D. H. The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *In*: Bjoroy, M. (ed.). **Advances in Organic Geochemistry 1981**: proceedings of the 10th International Meeting on Organic Geochemistry. Chichester: J. Wiley, 1983, p. 504-512.

RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H. Geochemical study on a well in Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 46, n. 1, p. 1-10, Jan. 1982.

RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 10, n. 1/3, p. 51-63, 1986.

ROYDEN, L.; KEEN, C. E. Rifting process and thermal evolution of the continental margin of eastern Canada determined from subsidence curves. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 343-361, Dec. 1980.

SAGE, B. H.; LACEY, W. N. Gravitational concentration gradients in static columns of hydrocarbon fluids. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, New York, v. 132, n. 1, p. 120-131, 1938.

SANEI, H. Genesis of solid bitumen. **Scientific Reports**, London, v.10, 15595, 2020.

SANTOS NETO, E. V.; HAYES, J. M.; TAKAKI, T. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 28, n. 6, p. 361-381, Apr. 1998.

SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; PRINZHOFER, A. Origin of CO₂ in Brazilian basins. *In*: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. CONVENTION & EXHIBITION, 2012, Long Beach. [**Proceedings**]. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2012.

SCHENK, H. J.; HORSFIELD, B.; KROOSS, B.; SCHAEFER, R. G.; SCHWOCHAU, K. Kinetics of petroleum formation and cracking. *In*: WELTE, D. H.; HORSFIELD, B.; BAKER, D. R. (ed.). **Petroleum and basin evolution**: insights from petroleum geochemistry, geology and basin modeling. Berlin: Springer-Verlag, 1997. p. 233-269.

SCHLANGER, S. O.; JENKYNS, H. C. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. **Geologie en Mijnbouw**, Dordrecht, v. 55, n. 3/4, p. 179-184, 1976.

SCHOELL, M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 44, n. 5, p. 649-661, May 1980.

SCHOELL, M. Genetic characterization of natural gases. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 67, n. 12, p. 2225-2238, Dec. 1983.

- SCHOELL, M. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 6, p. 645-663. 1984.
- SENGÖR, A. M. C.; BURKE, K. Relative timing of rifting and volcanism on Earth and its tectonic implications. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 5, n. 6, p. 419-421, June 1978.
- SIBSON, R. H. Crustal stress, faulting and fluid flow. *In*: PARNELL, J. (ed.). **Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins**. London: Geological Society of London, 1994. p. 69-84. (Geological Society of London. Special publication, 78).
- SILVA-TELLES JUNIOR, A. C. Novo zoneamento das coquinas da Formação Lagoa Feia (Neojiquiá da Bacia de Campos) com base em ostracodes - aspectos evolutivos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992, São Paulo. **Boletim de resumos expandidos [...]**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1992. v. 2, p. 489.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENING, F.; KOO-PANS, M. P.; KOSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J.M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 59, n. 9, p. 1895-1900, May 1995.
- SOUZA JÚNIOR, G. R.; SANTOS, A. L. S.; LIMA, S. G.; LOPES, J. A. D.; REIS, F. A. M.; SANTOS NETO, E. V.; CHANG, H. K. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 63, p. 93-104, Oct. 2013.
- STAGNO, V.; OJWANG, D. O.; MCCAMMON, C. A.; FROST, D. J. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. **Nature**, London, v. 493, n. 7430, p. 84-88, Jan. 2013.
- STECKLER, M. S.; WATTS, A. B. Subsidence of the Atlantic-type continental margin off New York. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 1-13, Sept. 1978.
- SUTRA, E.; MANATSCHAL, G. How does the continental crust thin in a hyperextended rifted margin? Insights from the Iberia margin. **Geology**, Boulder, v. 40, n. 2, p. 139-142, Feb. 2012.
- SVARTMAN DIAS, A. E. S.; LAVIER, L. L.; HAYMAN, N. W. Conjugate rifted margins width and asymmetry: the interplay between lithospheric strength and thermomechanical processes. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, Washington, v. 120, n. 12, p. 8672-8700, Dec. 2015.
- SWEENEY, J. J.; BURNHAM, A. K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. **AAPG Bulletin**, Tulsa, v. 74, n. 10, p. 1559-1570, Oct. 1990.
- TANG, Y.; PERRY, J. K.; JENDEN, P. D.; SCHOELL, M. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 64, n. 15, p. 2673-2687, Aug. 2000.

- TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 67, p 460-467, Nov. 2015.
- TAYLOR, G. H.; TEICHMÜLLER, M.; DAVIS, A.; DIESEL, C. F. K.; LITTKER, R.; ROBERT, P. **Organic Petrology**: a new handbook incorporating some revised parts of Stach's textbook of coal petrology. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1998.
- THOMPSON, K. F. M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 47, n. 2, p. 303-316, Feb. 1983.
- THOMPSON, K. F. M. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 11, n. 6, p. 573-590, 1987.
- TISSOT, B. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments: simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. **Revue de L'Institut Français du Pétrole**, Paris, v. 24, p. 470-501, 1969.
- TISSOT, B.; ESPITALIÉ, J. L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: application d'une simulation mathématique. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, Paris, v. 30, p. 743-777, 1975.
- TRIGÜIS, J. A. **An organic geochemical investigation of heat-effected sediments in the Paraná Basin**. 1986. 203 f. Tese (Doutorado) – University of Newcastle Upon Tyne, United Kingdom, 1986.
- TYSON, R. V. **Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies analysis**. London: Chapman & Hall, 1995.
- UNGERER, P.; ESPITALIÉ, J.; MARQUIS, F.; DURAND, B. Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures: application to the Gironville well (France). *In*: BURRUS, J. (ed.). **Thermal modelling in sedimentary basins**. Paris: Technip, 1986, p. 531-546. (Collection colloques et séminaires, 44).
- UNGERER, P.; PELET, R. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. **Nature**, London, v. 327, p. 52-54, May 1987.
- WALLACE, P. J. From mantle to atmosphere: magma degassing, explosive eruptions, and volcanic volatile budgets. *In*: DE VIVO, B.; BODNAR, R. J. (ed.). **Melt inclusions in volcanic systems: methods, applications and problems**. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 105-127. (Developments in Volcanology, 5).
- WANG, P.; XU, G.; ZHANG, D.; XIAO, T.; REN, D. Problems with the application of heptane and isoheptane values as light hydrocarbon parameters. **Petroleum Exploration and Development**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 121-128, Feb. 2010.
- WELTE, D. H.; HORSFIELD, B.; BAKER, D. R. **Basin and petroleum evolution: insights from**

petroleum geochemistry, geology and basin modeling. New York: Springer, 1997.

WERNICKE, B. Uniform-sense normal simple shear of the continental lithosphere. **Canadian Journal of Earth Sciences**, Ottawa, v. 22, n. 1, p. 108-125, Jan. 1985.

WHITE, R.; MCKENZIE, D. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 96 (B6), p. 7685-7729, June 1989.

WHITICAR, M. J. Correlation of natural gases with their sources. *In*: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (ed.). **The petroleum system: from source to trap**. Tulsa: American Association Petroleum Geologists, 1994. p. 261-284. (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 60).

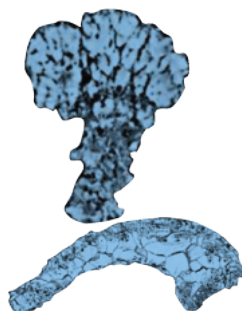
WHITICAR, M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. **Chemical Geology**,

Amsterdam, v. 161, n. 1/3, p. 291-314, Sept. 1999.

WHITICAR, M. J.; FABER, E.; SCHOELL, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction versus acetate fermentation - isotope evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 50, n. 5, p. 693-709, May 1986.

WILHELMS, A.; LARTER, S. Shaken but not always stirred. Impact of petroleum charge mixing on reservoir geochemistry. *In*: CUBITT, J. M.; ENGLAND, W. A.; LARTER, S. R. (ed.). **Understanding petroleum reservoirs: towards an integrated reservoir engineering and geochemical approach**. London: Geological Society, 2004. p. 27-35. (Geological Society of London. Special Publication, 237).

WYCHERLEY, H.; FLEET, A.; SHAW, H. Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v.16, n. 6, p. 489-494, Oct. 1999.



APÊNDICE: NOMENCLATURA DE COMPOSTOS

Cromatografia Gasosa do Óleo Total (CG-Whole oil)	
NOMENCLATURA	ABREVIATURA
Isoprenoides	
Pristano (2,6,10,14-Tetrametilpentadecano)	PRI
Fitano (2,6,10,14-Tetrametilhexadecano)	FIT
n-Alcanos	
Octano (C ₈ H ₁₈)	n-C ₈
Nonano (C ₉ H ₂₀)	n-C ₉
Decano (C ₁₀ H ₂₂)	n-C ₁₀
Undodecano (C ₁₁ H ₂₄)	n-C ₁₁
Dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	n-C ₁₂
Tridecano (C ₁₃ H ₂₈)	n-C ₁₃
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	n-C ₁₄
Pentadecano (C ₁₅ H ₃₂)	n-C ₁₅
Hexadecano (C ₁₆ H ₃₄)	n-C ₁₆
Heptadecano (C ₁₇ H ₃₆)	n-C ₁₇
Octadecano (C ₁₈ H ₃₈)	n-C ₁₈
Nonadecano (C ₁₉ H ₄₀)	n-C ₁₉
Eicosano (C ₂₀ H ₄₂)	n-C ₂₀
Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	n-C ₂₁
Docosano (C ₂₂ H ₄₆)	n-C ₂₂
Ticosano (C ₂₃ H ₄₈)	n-C ₂₃
Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	n-C ₂₄
Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂)	n-C ₂₅
Hexacosano (C ₂₆ H ₅₄)	n-C ₂₆
Heptacosano (C ₂₇ H ₅₆)	n-C ₂₇
Octacosano (C ₂₈ H ₅₈)	n-C ₂₈
Nonacosano (C ₂₉ H ₆₀)	n-C ₂₉
Triacotano (C ₃₀ H ₆₂)	n-C ₃₀
Hentriacotano (C ₃₂ H ₆₄)	n-C ₃₁
Dotriacotano (C ₃₃ H ₆₆)	n-C ₃₂
Tritriacotano (C ₃₄ H ₆₈)	n-C ₃₃
Tetratriacotano (C ₃₅ H ₇₀)	n-C ₃₄
Pentatriacotano (C ₃₅ H ₇₂)	n-C ₃₅
Hexatriacotano (C ₃₆ H ₇₄)	n-C ₃₆

NOMENCLATURA	ABREVIATURA
Diamantoides (m/z 187; m/z 188)	
4-Metildiamantano	4-MDIA
1-Metildiamantano	1-MDIA
3-Metildiamantano	3-MDIA
Índice Metildiamantano	MDI = 4-MDIA/(4-MDIA+1-MDIA+3-MDIA)
Biomarcadores Saturados Terpanos (m/z 191)	
Tricíclicos	TRI
C ₁₉ terpano tricíclico	TRI19
C ₂₀ terpano tricíclico	TRI20
C ₂₁ terpano tricíclico	TRI21
C ₂₂ terpano tricíclico	TRI22
C ₂₃ terpano tricíclico	TRI23
C ₂₄ terpano tricíclico	TRI24
C ₂₅ terpano tricíclico (α) e C ₂₅ terpano tricíclico (β)	TRI25A e TRI25B
C ₂₄ terpano tetracíclico	TET24
C ₂₆ terpano tricíclico (α) e C ₂₆ terpano tricíclico (β)	TRI26A e TRI26B
C ₂₈ terpano tricíclico (α) e C ₂₈ terpano tricíclico (β)	TRI28A e TRI28B
C ₂₉ terpano tricíclico (α) e C ₂₉ terpano tricíclico (β)	TRI29A e TRI29B
Hopanos	HOP
18α(H),21β(H)-22,29,30-trisnorneohopano	Ts
17α(H),21β(H)-22,29,30-trisnorhopano	Tm
C ₃₀ terpano tricíclico (α), C ₃₀ terpano tricíclico (β)	TRI30A, TRI30B
17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-bisnorhopano	H28
17α(H),21β(H)-25-norhopano	NOR25H
17α(H),21β(H)-norhopano	H29
17α(H),21β(H)-hopano	H30
18α(H),21β(H)-30-norneohopano	C29Ts
15α-Metil-17α(H)-27-norhopano (C ₃₀ diahopano)	DIAH30
17α(H),21β(H)-30-norhopano (normoretano)	M29
17β(H),21α(H)-hopano (moretano)	M30
17α(H),21β(H)-30-homohopano(22S)	H31S
17α(H),21β(H)-30-homohopano(22R)	H31R
Gamacerano	GAM
17α(H),21β(H) - 30,31,32-trishomohopano(22S)	H33S
17α(H),21β(H) - 30,31,32-trishomohopano(22R)	H33R
17α(H),21β(H) - 30,31,32,33-tetrakishomohopano(22S)	H34S
17α(H),21β(H) - 30,31,32,33-tetrakishomohopano(22R)	H34R
17α(H),21β(H) - 30,31,32,33,34-pentakishomohopano(22S)	H35S
17α(H),21β(H) - 30,31,32,33,34-pentakishomohopano(22R)	H35R

NOMENCLATURA	ABREVIATURA
Biomarcadores Saturados Esteranos (m/z 217)	
Esteranos	EST
C ₂₀ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-esterano	S20
C ₂₁ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-esterano	S21
C ₂₂ 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-esterano	S22
13 β (H),17 α (H)20R-colestano (diasterano)	DIA27R
13 α (H),17 β (H)20R-colestano (diasterano)	DIA27R2
13 β (H),17 α (H)20S-colestano (diasterano)	DIA27S
13 α (H),17 β (H)20S-colestano (diasterano)	DIA27S2
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20S)	C27S
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20R)	C27BBR
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20S)	C27BBS
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20R)	C27R
13 β (H),17 α (H)-diaergostano (20S)	DIA28S
13 β (H),17 α (H)-diaergostano (20R)	DIA28R
13 α (H),17 β (H)-diaergostano (20S)	DIA28SS
13 α (H),17 β (H)-diaergostano (20R)	DIA28RR
C ₂₈ 20S-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-ergostano	C28S
C ₂₈ 20R-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- ergostano	C28BBR
C ₂₈ 20S-5 α (H), 14 β (H),17 β (H)- ergostano	C28BBS
C ₂₈ 20R-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- ergostano	C28R
13 β (H),17 α (H)-diaestigmastano (20S)	DIA29S
13 β (H),17 α (H)-diaestigmastano (20R)	DIA29R
13 α (H),17 β (H)-diaestigmastano (20S)	DIA29SS
13 α (H),17 β (H)-diaestigmastano (20R)	DIA29RR
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-estigmastano (20S)	C29S
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-estigmastano (20R)	C29BBR
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-estigmastano (20S)	C29BBS
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-estigmastano (20R)	C29R
Naftalenos e Fenantrenos (Hidrocarbonetos Poliaromáticos – HPA's)	
3-Metilfenantreno (m/z192)	3MP
2-Metilfenantreno (m/z192)	2MP
9-Metilfenantreno (m/z192)	9MP
1-Metilfenantreno (m/z192)	1MP
Índice de Metilfenantreno	(MPI-1) = 1,5 (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)