

GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO APLICADA AOS CAMPOS
DE FAZENDA SÃO RAFAEL E FAZENDA SANTA LUZIA
BACIA DO ESPÍRITO SANTO, BRASIL.

Mário Duncan Rangel

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Dr. Luiz Antonio Freitas Trindade, Ph.D.

Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, Ph.D.

Prof. Nelson Francisco Favilla Ebecken, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2003

RANGEL, MÁRIO DUNCAN
Geoquímica de Reservatório
Aplicada aos Campos de Fazenda São
Rafael e Fazenda Santa Luzia, Bacia do
Espírito Santo, Brasil. [Rio de Janeiro]
2003.

XX, 159 p. 29,7 cm
(COPPE/UFRJ/CENPES/PETROBRAS,
M.Sc., Engenharia Civil, Sistemas
Petrolíferos, 2003)

Tese – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Aplicação da Geoquímica de
reservatório na caracterização de
reservatórios e sistemas petrolíferos, na
Bacia de do Espírito Santo.

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

*À meus pais, Amilton e Maria Virgínia que
serviram de exemplo e sempre me
incentivaram a alçar vôos cada vez mais
altos. A meus irmãos, Hamilton, Paulo e
Luís Alberto, meus grandes amigos.
A meus filhos Rafael e Mariana que me
dão forças e otimismo para vencer os
obstáculos da vida.*

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de explicitar meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram nesta empreitada, em especial:

- a Petrobras pela permissão para utilização e publicação dos dados e pelo apoio técnico-analítico;
- a Maria Bernadete Silva Lopes, minha companheira nestes anos de luta, por sua dedicação, paciência e carinho;
- a COPPE/UFRJ por cumprir com seu propósito na formação acadêmica;
- ao Dr. Luiz Antonio Freitas Trindade pela atenciosa orientação;
- ao Dr. Márcio Rocha Mello que me incentivou a realizar este mestrado;
- aos técnicos do CEGEQ que colaboraram direta ou indiretamente com meu trabalho na preparação das amostras e na execução das análises, em especial a Elizabeth Marchuk do Nascimento Goyer;
- a química Ana Cristina de Oliveira Macedo pelo suporte técnico em cromatografia gasosa, e no apoio na preparação de gráficos e revisão técnica, além de me privilegiar com sua amizade;
- a engenheira química Joelma Pimentel Lopes pela amizade e apoio durante a organização da dissertação, e por sua incansável paciência durante as longas discussões técnicas;
- aos geólogos da UN-ES Josemar Santos Pereira Filho, Rosilene Lamounier França, Carlos Alberto Cosmo e João Bekman Alves pelas proveitosas discussões técnicas;
- ao técnico de geologia da UN-ES Geraldo João Bosco de Carvalho pelo suporte na confecção de mapas e seções;
- aos colegas Ricardo M. P. da Silva, Ralph L. L. Peixoto, e Ronaldo do Carmo Silva Gonçalves pela confecção de figuras e mapas;
- Ao prof. Dr. Luiz Landau, que primeiramente me permitiu a realização do curso de mestrado em Sistemas Petrolíferos, e pelo empenho em garantir a excelente qualidade e infra-estrutura oferecida neste curso.
- A todos os professores que ministraram aulas, compartilhando os conhecimentos e experiências profissionais obtidos em vários anos de trabalho e pesquisa.
- Ao Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, agradeço pelas valiosas conversas técnicas e pela leitura crítica desta dissertação.

- Ao geólogo José Roberto Cerqueira pelos conselhos e por sua agradável companhia.
- Aos funcionários do LAMCE/COPPE/UFRJ.
- Aos colegas de turma que me premiaram durante 2 anos com sua companhia.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO APLICADA AOS CAMPOS
DE FAZENDA SÃO RAFAEL E FAZENDA SANTA LUZIA,
BACIA DO ESPÍRITO SANTO, BRASIL

Mário Duncan Rangel

Abril/2003

Orientadores: Luiz Antonio Freitas Trindade

Luiz Landau

Programa: Engenharia Civil. Sistemas Petrolíferos.

O completo conhecimento sobre compartimentação no reservatório é uma importante tarefa para diminuir incertezas durante o desenvolvimento de campos de petróleo. Esta tese descreve como informações deterministas sobre compartimentação dos reservatórios pode ser derivada do estudo da variação composicional dos fluídos.

O presente estudo aplica geoquímica orgânica para caracterizar variações composicionais em vinte e seis amostras de óleos recuperados em poços exploratórios, localizados nos campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia, Bacia do Espírito Santo, Brasil, pretendendo comprovar a condição de compartimentação do reservatório. Adicionalmente, propriedades geoquímicas, maturação, biodegradação e direção de preenchimento foram corroboradas ou estabelecidas.

Utilizando cromatografia gasosa foi possível definir diferenças composicionais entre os óleos dos dois campos estudados, além de fornecer indicação de sobre heterogeneidades de cada campo. A utilização de biomarcadores permitiu indicar o principal processo causador das diferenças composicionais, que é a mistura de óleos com diferentes níveis de biodegradação e evolução térmica distintos. Além disso, foi possível inferir o principal sentido de preenchimento dos reservatórios como sendo ENE/SSW.

O método proposto é simples, produz resultados confiáveis e pode ser desenvolvido rotineiramente a um custo relativamente baixo em qualquer bom laboratório geoquímico.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

APPLIED RESERVOIR GEOCHEMISTRY TO THE FAZENDA SÃO
RAFAEL AND FAZENDA SANTA LUZIA FIELDS
ESPÍRITO SANTO BASIN , BRAZIL

Mário Duncan Rangel

Abril/2003

Advisores: Luiz Antonio Freitas Trindade

Luiz Landau

Departament: Civil Engineering. Petroleum Systems

Complete knowledge about compartmentalization is an important task to decrease uncertainty during an oil field development. This thesis describes how deterministic information about reservoir compartmentalization, can be derived from the study of variation in fluid composition.

The present study applies organic geochemistry to characterize the petroleum composition variation from twenty six crude oils sampled from exploited wells, in the Fazenda São Rafael and Fazenda Santa Luzia fields, Espírito Santo basin, Brazil, in order to provide information about reservoir compartmentalization. In addition, the bulk parameters, thermal evolution, biodegradation, the direction of reservoir filling were corroborated or established.

Using gas chromatography it was possible to define compositional differences between the fields and within each one. Based on biomarker data was possible to determine the main process that causes compositional variation – the mixture between oils from different levels of maturation and biodegradation. It was also establish the main filling direction of the fields – ENE/SSW.

The method proposed is simple, and gives reliable result. It can be performed routinely in any good geochemical laboratory at low cost.

ÍNDICE

<u>PÁGINA DE ASSINATURAS</u>	i
<u>FICHA CATALOGRÁFICA</u>	ii
<u>DEDICATÓRIA</u>	iii
<u>AGRADECIMENTOS</u>	iv
<u>RESUMO</u>	vi
<u>ABSTRACT</u>	vii
<u>ÍNDICE</u>	viii
LISTA DE FIGURAS	xii
Capítulo 1:	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO.....	2
1.2 SISTEMAS PETROLÍFEROS DA BACIA DO ESPÍRITO SANTO.....	3
1.2.1 Óleos Lacustres	6
1.2.2 Óleos Marinho Carbonáticos	6
1.2.3 Óleos Marinho Deltáicos	7
1.3 OBJETIVOS	8
1.4 BASE DE DADOS	9
Capítulo 2:	9
2 GEOLOGIA REGIONAL	9
2.1 INTRODUÇÃO	9
2.2 EVOLUÇÃO ESTRATIGRÁFICA.....	10

2.3	EVOLUÇÃO TECTONO-SEDIMENTAR.....	13
2.4	GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA	16
2.4.1	Introdução	16
2.4.2	O Campo de Fazenda Santa Luzia.....	18
2.4.3	O Campo de Fazenda São Rafael	20
2.5	TRABALHOS ANTERIORES.....	23
2.5.1	Arcabouço Geológico	23
2.5.2	Geoquímica Orgânica	24
Capítulo 3:.....		26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	COLETA E SELEÇÃO DE AMOSTRAS	26
3.2	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	26
3.2.1	Lavagem das amostras de testemunho.....	27
3.2.2	Cromatografia líquida	28
3.2.2.1	Separação por coluna gravimétrica.....	28
3.2.2.2	Separação por MPLC	28
3.2.3	Cromatografia gasosa (CG)	29
3.2.4	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	31
3.2.5	Isótopos estáveis de carbono	32
Capítulo 4:.....		34
4	PETRÓLEOS – COMPOSIÇÃO E ALTERAÇÕES	34
4.1	INTRODUÇÃO	34
4.2	A DENSIDADE DOS ÓLEOS (GRAU API)	36

4.3	COMPOSIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS PETRÓLEOS.....	36
4.4	CONTROLE GEOLÓGICO DO TIPO DE ÓLEO	38
4.5	ALTERAÇÃO DO PETRÓLEO	41
4.5.1	Alteração térmica.....	41
4.5.2	Desasfaltamento	43
4.5.3	Biodegradação, <i>Water Washing</i> e Oxidação-evaporação	45
4.5.4	Segregação gravitacional	49
4.5.5	Outros tipos de alteração.....	50
Capítulo 5:.....		52
5	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ÓLEOS.....	52
5.1	INTRODUÇÃO	52
5.2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	54
5.3	PARÂMETROS GLOBAIS	56
5.4	CROMATOGRAFIA GASOSA DO ÓLEO TOTAL (<i>WHOLE OIL</i>).....	61
5.5	CROMATOGRAFIA GASOSA DA FRAÇÃO LEVE.....	68
5.6	CARACTERIZAÇÃO POR BIOMARCADORES	73
Capítulo 6:.....		81
6	COMPARTIMENTAÇÃO E DIREÇÃO DE PREENCHIMENTO DOS RESERVATÓRIOS.....	81
6.1	INTRODUÇÃO	81
6.2	COMPARTIMENTAÇÃO	81
6.3	DIREÇÃO DE PREENCHIMENTO	97

Capítulo 7:	103
--------------------------	------------

7 HIDROCARBONETOS GASOSOS	103
---	------------

7.1 INTRODUÇÃO	103
-------------------------	-----

7.2 GASES BIOGÊNICOS	105
-------------------------------	-----

7.3 HIDROCARBONETOS GASOSOS TERMOGÊNICOS	107
---	-----

7.4 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES.....	108
--	-----

7.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	112
--------------------------------------	-----

7.5.1 Diagrama de estrela tipo “Gastar”	121
--	-----

7.5.2 Análise multicomponentes.....	129
--	-----

Capítulo 8:	131
--------------------------	------------

8 CONCLUSÕES	131
------------------------------	------------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS

Lista de figuras

Figura 1.1: Mapa de localização da área estudada (Modificado de Frota, 1996)

Figura 1.2: Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo-Mucuri (Modificada de Vieira *et al.*, 1994)

Figura 1.3: Seção geológica NW-SE na plataforma de regência (modificada de Vieira *et al.*, 1992)

Figura 2.1: Mapa de Localização da área estudada, mostrando os campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia.

Figura 2.2: Mapa de localização dos poços do campo de Fazenda Santa Luzia.

Figura 2.3: Mapa estrutural sísmico de um horizonte interno a Formação São Mateus com as principais acumulações e poços perfurados do campo de Fazenda São Rafael.

Figura 3.1: Fluxograma das técnicas analíticas utilizadas.

Figura 4.1: Possível estrutura miscelar dos asfaltenos e resinas em óleos (modificado de TISSOT e WELTE, 1984) (a) Os asfaltenos estão dispersos em óleos que contém suficiente quantidade de resinas e hidrocarbonetos aromáticos. (b) A ligação asfaleno-asfaleno ocorre em óleos quando existe uma pequena quantidade de resinas e hidrocarbonetos aromáticos, comparada a abundância de asfaltenos; este caso é observado em óleos intensamente degradados.

Figura 4.2: Representação esquemática dos principais fatores e processos que influenciam a composição do óleo. Setas indicadas para cima indicam um aumento; setas indicadas para baixo indicam, um decréscimo (modificado de BLANC e CONNAN, 1993)

Figura 4.3: Correlação entre a razão gás-óleo (RGO) e a densidade específica para os óleos de Keg River e Beaverhill Lake (modificado de EVANS *et al.*, 1971)

Figura 4.4: Efeitos progressivos da biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de PETERS e MOLDOWAN, 1993)

Figura 4.5: Principais estágios consecutivos dos efeitos de migração-separação na composição química de petróleos. Neste esquema a acumulação original era uma única fase fluída (modificado de SILVERMAN, 1965)

Figura 5.1: Limites dos campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia com principais falhas ao nível do Embasamento

Figura 5.2: Distribuição das frações obtidas por cromatografia líquida.

Figura 5.3: Gráfico de barras com resultados dos parâmetros globais.

Figura 5.4: Aumento do teor de saturados com incremento do API.

Figura 5.5: Diminuição da concentração de níquel e vanádio com aumento do API.

Figura 5.6: Tendência de diminuição do teor de enxofre com aumento do API.

Figura 5.7: Correlação entre a razão isotópica do carbono do óleo total e o °API.

Figura 5.8: Exemplos de cromatogramas gasosos com destaque para alguns elementos característicos.

Figura 5.9: Exemplos de cromatogramas gasosos de amostras de óleo do Campo de Fazenda São Rafael. Observar uma maior abundância relativa de parafinas normais menor que C_{17} , predomínio das parafinas normais C_{17} e C_{18} , em relação as isoparafinas PRI e FIT e linha base plana. O decréscimo das parafinas normais menores que C_{11} indica perdas de compostos mais leves.

Figura 5.10: Exemplos de cromatogramas gasosos de amostras de óleo do Campo de Fazenda Santa Luzia. As amostras do poços FSL-1A e 3 apresentam: indicação de perda por evaporação de compostos menores que a parafina $n-C_{13}$, linha base relativamente plana e as parafinas $n-C_{17}$ e $n-C_{18}$ maiores que as isoparafinas PRI e FIT, respectivamente. As outras duas amostras apresentam características cromatográficas de biodegradação mais acentuada.

Figura 5.11: Exemplo de biodegradação incipiente constatada pela diminuição das parafinas normais menores que C_{12} .

Figura 5.12: Correlação da densidade API e a razão entre o pristano e a n -parafina C_{17} .

Figura 5.13: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-06 entre as parafinas normais C_{16} e C_{20} . Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

Figura 5.14: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-18D entre as parafinas normais C_{16} e C_{20} . Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

Figura 5.15: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-27 entre as parafinas normais C_{16} e C_{20} . Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

Figura 5.16: Envoltórias das amplitudes máximas das parafinas normais obtidas da cromatografia gasosa.

Figura 5.17: Detalhe do cromatograma gasoso da fração leve (PONA) da amostra do poço FSL-1A. NC6 = *n*-hexano; DMP22 = 2,2-dimetilpentano; DMP24 = 2,4-dimetilpentano; MP33 = 3,3-dimetilpentano; DMCP11 = 1,1-dimetilciclopentano; NC7 = *n*-heptano; padrão interno = 2,2,4-trimetilpentano-*d*18; MCH = metilciclohexano; ECP = etilciclopentano.

Figura 5.18: Gráfico mostrando os parâmetros relacionados ao fracionamento evaporativo.

Figura 5.19: Indicação de origem única para os óleos analisados segundo os parâmetros definidos por MANGO, 1990.

Figura 5.20: Alta correlação entre parâmetro de maturação obtida com biomarcador e a medida direta de densidade do óleo ($R^2 = 75\%$).

Figura 5.21: Boa correlação entre parâmetro de maturação obtida com biomarcador e a medida direta de densidade do óleo ($R^2 = 67\%$).

Figura 5.22: Mapa da distribuição do 25-norhopano/hopano na área estudada.

Figura 5.23: Correlação entre parâmetro de evolução térmica e de biodegradação.

Figura 6.1: Diagrama de estrela com doze razões entre compostos inter *n*-parafinas. A heterogeneidade na distribuição reflete provável descontinuidade entre os reservatórios amostrados.

Figura 6.2: Agrupamento obtido com as razões calculadas pelo método “fingerprint”. Individualização entre amostras estudadas.

Figura 6.3a: Diagrama de estrela obtido com amostras do Campo de Fazenda São Rafael. Maior distinção entre as amostras dos poços IP-4 e FSR-2.

Figura 6.3b: Dendograma obtido com as amostras do Campo de Fazenda São Rafael mostrando que as amostras do poço FSR-2 e IP-4 estão agrupadas separadamente entre elas e entre as demais

Figura 6.3c: Diagrama de estrela entre amostras dos poços FSR-2 e IP-4, indicando alguma heterogeneidade composicional que pode indicar descontinuidade entre os reservatórios.

Figura 6.4: Dentre as amostras de Fazenda São Rafael, estas são as que apresentam a maior semelhança composicional, sugerindo comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.5: Diagrama de estrela ressaltando a grande semelhança composicional entre as amostras, sugerindo também comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.6: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método ““fingerprint”” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia.

Figura 6.7: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia.

Figura 6.8: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para 4 amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia que apresentam as maiores heterogeneidades.

Figura 6.9: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.10: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.11: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.12: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

Figura 6.13: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Uma vez que somente em seis das quatorze razões calculadas a diferença encontrada é maior que o limite de 5% a comunicação entre os reservatórios pode ser sugerida.

Figura 6.14: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “fingerprint” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. A amostra referente ao poço FSL-10, que está situado no mesmo bloco que os FSL-1A, 2, e 5, e apresenta uma distribuição relativamente distinta em relação às outras. Esta diversidade sugere, mas não prova, que os reservatórios produtores, neste poço, não devem se comunicar com os dos outros poços do mesmo bloco.

Figura 6.15: A variação composicional observada neste diagrama de estrela é, para a maioria das razões, menor que 5%, deste modo não podemos concluir sobre barreira ou comunicação entre os reservatórios drenados.

Figura 6.16: Discrepância entre diferentes reservatórios de um mesmo poço, o que indica não comunicação entre eles, ao menos pela zona de óleo.

Figura 6.17: Gráfico $H_{29}/C_{29}T_s$ *versus* $T_s/(T_s+T_m)$ mostrando uma boa correlação entre estes dois parâmetros.

Figura 6.18: Gráfico $H_{29}/C_{29}T_s$ *versus* $T_s/(T_s+T_m)$ mostrando os diferentes níveis de evolução térmica entre os blocos

Figura 6.19: Mapa de contorno com o parâmetro de grau API

Figura 6.20: Mapa de contorno com o parâmetro de maturação ($C_{29}/C_{29}T_s$)

Figura 6.21: Mapa de contorno com o parâmetro de maturação ($T_s/(T_s+T_m)$)

Figura 7.1: Proporção relativa de tipos de gases naturais gerados por rochas geradoras sapropélicas ou húmicas com o aumento da maturação térmica (modificado de HUNT, 1979)

Figura 7.2: Comparação entre as configurações de prótons, elétrons e nêutrons em isótopos estáveis do carbono. O átomo (^{12}C) contém seis prótons e seis nêutrons no núcleo (indicado pelo círculo cinza). O átomo (^{13}C) contém seis prótons e um neutron adicional comparado ao (^{12}C)

Figura 7.3: Esquema geral da gênese dos hidrocarbonetos na rocha geradora, e os processos físico-químicos que atuam sobre eles. Modificado de PRINZHOFER *et al.* (1998).

Figura 7.4: Diferença isotópica entre etano e propano versus razão etano/propano em indícios de gás das amostras estudadas. (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998).

Figura 7.5: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do bloco Fazenda Santa Luzia (FSL-norte)

Figura 7.6: Isobutano/butano versus etano/propano mostrando a provável direção do aumento da biodegradação das amostras de gás estudadas (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

Figura 7.7: Diagrama relacionando a assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}_1$ do metano versus a relação C_2/C_1 , mostrando as tendências de migração dos gases (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998).

Figura 7.8: Etano/propano versus etano/isobutano definindo os campos de maturação e biodegradação de hidrocarbonetos gasosos (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

Figura 7.9: Parâmetros usados no diagrama tipo “Gastar”, que refletem processos de maturação, migração segregativa e eficiência de acumulação), e como cada processo afeta os 11 parâmetros geoquímicos.

Figura 7.10a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-norte)

Figura 7.10b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia Norte (FSL-NORTE)

Figura 7.11a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-CENTRO)

Figura 7.11b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-centro)

Figura 7.12a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia Sul (FSL-sul)

Figura 7.12b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-sul)

Figura 7.13a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços dos blocos Fazenda Juerana (FAJ) e Fazenda São Rafael (FSR)

Figura 7.13b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços dos blocos Fazenda Juerana (FAJ) e Fazenda São Rafael (FSR).

Figura 7.14a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos de todos os hidrocarbonetos estudados.

Figura 7.14b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos de todas as amostras estudadas.

Figura 7.15: Representação da análise dos componentes principais (PCA) dos hidrocarbonetos gasosos de todas as amostras (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998).

CAPÍTULO 1:

1. INTRODUÇÃO

O presente estudo foi realizado com suporte da Petrobras- Petróleo Brasileiro S.A., através de convênio entre a empresa e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por intermédio da Coordenação de Programas de Pós-graduação em Engenharia (COPPE). Foi cumprido inicialmente o programa estabelecido pela universidade executora do convênio, através da COPPE, e está sendo apresentada esta tese como parte dos requisitos à obtenção do Grau de Mestre em Ciências com especialidade em Sistemas Petrolíferos.

A geoquímica orgânica de reservatório será aplicada como ferramenta à caracterização de reservatórios de petróleo em dois campos situados na Plataforma de Regência na Bacia do Espírito Santo (Figura 1.1).

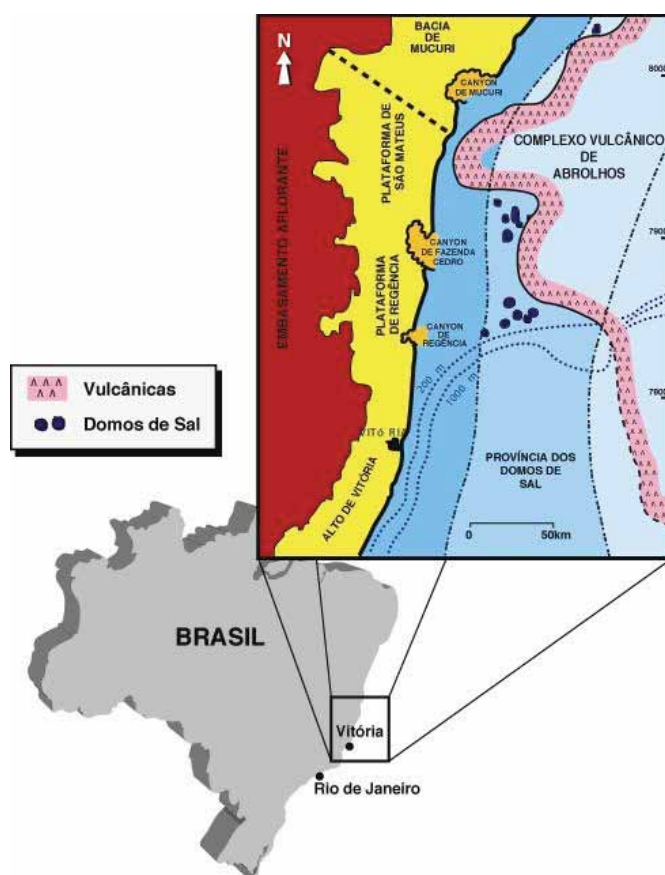


Figura 1.1: Mapa de localização da área estudada (Modificado de Frota, 1996)

1.1 GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO

Os reservatórios de petróleo geralmente contêm petróleo, água e algumas vezes colunas de gás, com heterogeneidades composicionais que podem ser interpretadas de maneira muito útil à geologia. Heterogeneidades composicionais em escala lateral quilométrica sugere direção de preenchimento, direções do fluxo de água em campos de óleo biodegradado, e a presença de grandes barreiras ao fluxo de fluidos dentro dos reservatórios. Heterogeneidades verticais na coluna de fluido, na escala de 10 m indica que os reservatórios são verticalmente compartimentalizados (LARTER e APLIN, 1995). Estes dados, podem ser usados como ferramenta adicional na descrição dos reservatórios, e portanto, são relevantes em muitos aspectos para o desenvolvimento de campos de petróleo, a um custo razoável.

Durante a exploração os estudos da geoquímica de reservatórios direcionam os futuros poços, ao indicar a direção de preenchimento do reservatório e, durante a produção, pode-se realizar estudos sobre as variações na composição dos hidrocarbonetos com relação ao tempo (KAUFMAN e AHMED, 1990).

Um dos principais objetivos da geoquímica de reservatório é entender a origem das heterogeneidades e usá-las para subsidiar a exploração e a produção, sendo importante na definição da estratégia de desenvolvimento do campo. Uma outra aplicação da geoquímica de reservatório é utilizar o conhecimento da química do petróleo para entender a maneira na qual o petróleo, a rocha e a água interagem, e, portanto influenciam a molhabilidade, a viscosidade, e a formação de feições no reservatório, tal como *tar mats* (LARTER e APLIN, 1995).

Embora a geoquímica de reservatório possa ser, por si só, uma sub-disciplina dentro da ciência do petróleo é útil entendê-la também como uma ligação entre a geologia e a engenharia de reservatório, e deste modo obter os maiores benefícios do estudo (LARTER e APLIN, 1995).

Em se tratando do desenvolvimento de campos de petróleo, a geoquímica de reservatório trás, além dos subsídios acima mencionados (determinação do contato entre

fluidos; continuidade do reservatório; estabelecimento da qualidade da coluna de óleo, indicação da direção de preenchimento do reservatório, e a localização de *tar mats*¹), informações importantes de apoio à produção a partir do monitoramento da qualidade do fluido produzido ao longo do tempo de produção, e da ocorrência de perfuração, ou entupimento, nos tubos de produção.

Além dos parâmetros convencionais, obtidos a partir dos biomarcadores, que permitem estabelecer a evolução térmica dos óleos, a intensidade de biodegradação, e a direção de preenchimento, outras ferramentas são também empregadas na geoquímica de reservatório, como por exemplo à cromatografia gasosa dos hidrocarbonetos leves.

1.2 SISTEMAS PETROLÍFEROS DA BACIA DO ESPÍRITO SANTO

Como definido por MAGOON e DOW (1994), um sistema petrolífero é um sistema natural que engloba uma área de rocha geradora ativa e todas as manifestações de petróleo e gás a ela relacionada. Ele reúne os elementos e processos essenciais para a formação de uma acumulação de petróleo. Os elementos incluem as rochas geradoras, reservatórios e selantes, e as trapas, enquanto que os processos compreendem a formação da trapa, a geração, migração e acumulação do petróleo. A simples existência dos elementos e atuação dos processos não garante a formação de uma acumulação de petróleo. Também são fundamentais as relações espacial e temporal adequada entre geradores e trapas, bem como um balanço de massas positivo entre o volume de hidrocarbonetos gerado e o volume perdido durante a migração.

A Bacia do Espírito Santo foi alvo de vários trabalhos de avaliação geoquímica envolvendo a identificação de rochas geradoras e potencialmente geradoras, assim como da caracterização da origem, evolução térmica e grau de biodegradação dos hidrocarbonetos (ESTRELLA *et al.*, 1984; TRINDADE, 1988; RODRIGUES, 1992; FROTA, 1996b).

¹ - *Tar mat* – é o intervalo do reservatório impregnado com óleo mais pesado, mais rico em asfalteno, que o óleo presente em intervalos adjacentes (McCaffrey, M. A., 2003).

À integração de dados geológicos, geofísicos e geoquímicos permitiram a identificação de três sistemas petrolíferos, a saber: Cricaré-Mucuri(!), Regência-Urucutuca(!) e Urucutuca/Urucutuca(?).

O sistema Cricaré-Mucuri é definido por óleos gerados pelos folhelhos negros da seção *rift* pertencentes à Formação Cricaré, de idade neobarremiana/eo-aptiana (Andar Jiquiá), depositados em grandes lagos com salinidade variável desde água doce a salobra/salina. Os principais reservatórios são arenitos flúvio-deltáicos do Membro Mucuri da Formação Mariricu, de idade Alagoas. Secundariamente, ocorrem os arenitos turbidíticos da Formação Urucutuca, do Cretáceo Superior, e os arenitos fluviais/transicionais e de plataforma da Formação São Mateus de idade eo-alagoas (MELLO *et al.* 1996) (Figuras, 1.2 e 1.3).

O sistema Regência/Urucutuca (!) é caracterizado por óleos marinhos carbonáticos, gerados por folhelhos calcíferos e calcilutitos da Formação Regência, de idade Albiano/Cenomaniano depositados durante a fase *drift*, em ambiente anóxico, marinho semi-restrito, carbonático e com variável aporte siliciclástico. Os reservatórios são arenitos turbidíticos da Formação Urucutuca de idade Cretáceo Superior e Paleoceno (Figuras, 1.2 e 1.3) (MELLO *et al.* 1996).

O último sistema denomina-se Urucutuca-Urucutuca(?). É definido por óleos gerados por folhelhos cinza escuros da Formação Urucutuca, de provável idade terciária, depositados em ambientes marinhos anaeróbicos distais (FROTA *et al.* 1997). Embora não tenha ainda sido amostrada nenhuma geradora desta idade, sua presença pode ser inferida pela ocorrência de óleos com a presença de um biomarcador diagnóstico de plantas superiores em abundâncias relativamente altas (18 α (H)-oleanano). Os reservatórios são arenitos turbidíticos terciários da Formação Urucutuca (Figuras, 1.2 e 1.3) (MELLO *et al.* 1996; D'AVILA *et al.* 1998).

No trabalho de FROTA *et al.*, 1997 foram caracterizados geoquimicamente os hidrocarbonetos da bacia. Com respeito a sua origem os óleos foram individualizados em três grandes famílias: lacustres, marinhos carbonáticos e marinhos deltáicos. Óleos originados da mistura dos tipos precedentes também ocorrem.

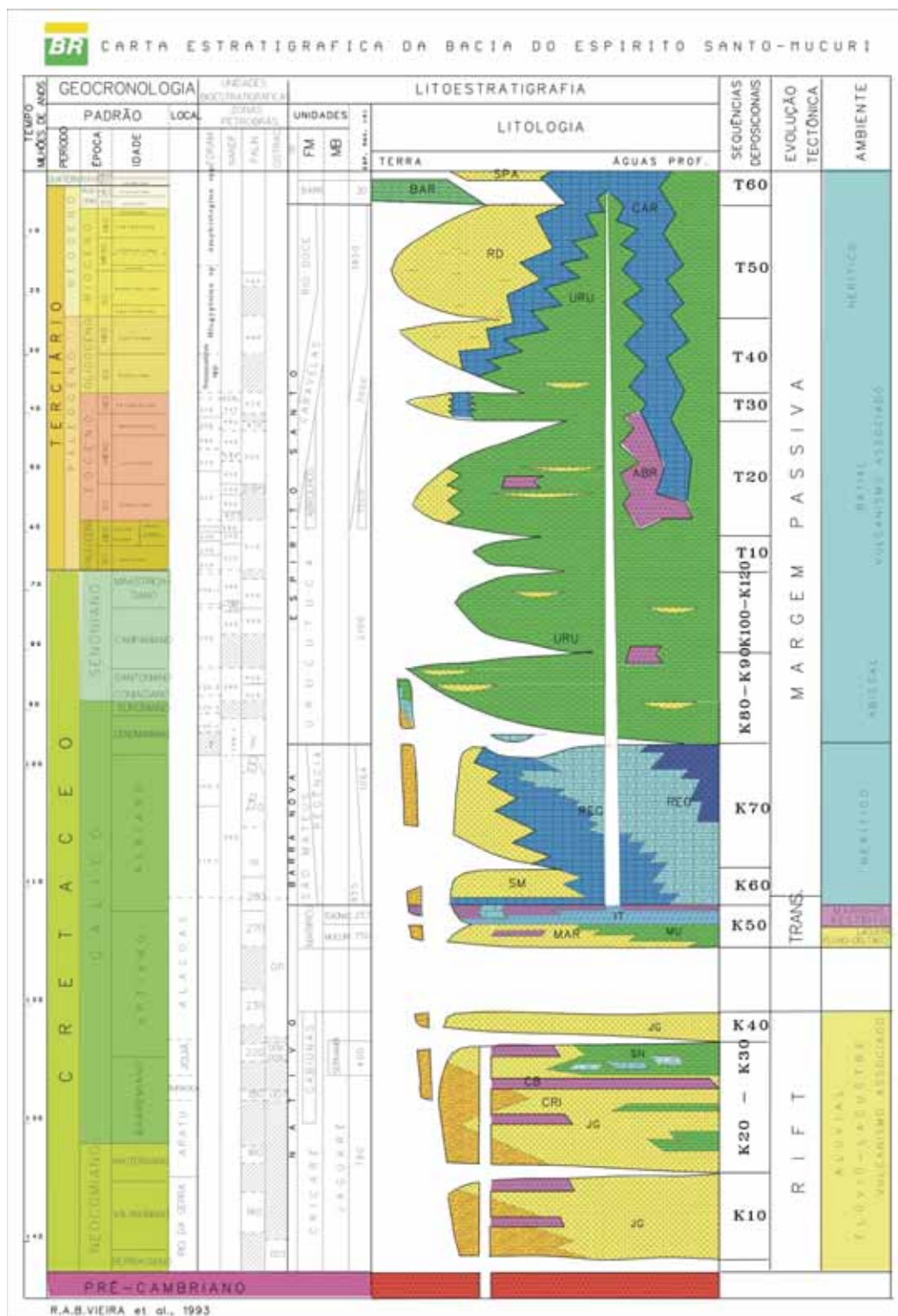


Figura 1.2: Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo-Mucuri (Modificada de Vieira *et al.*, 1994)

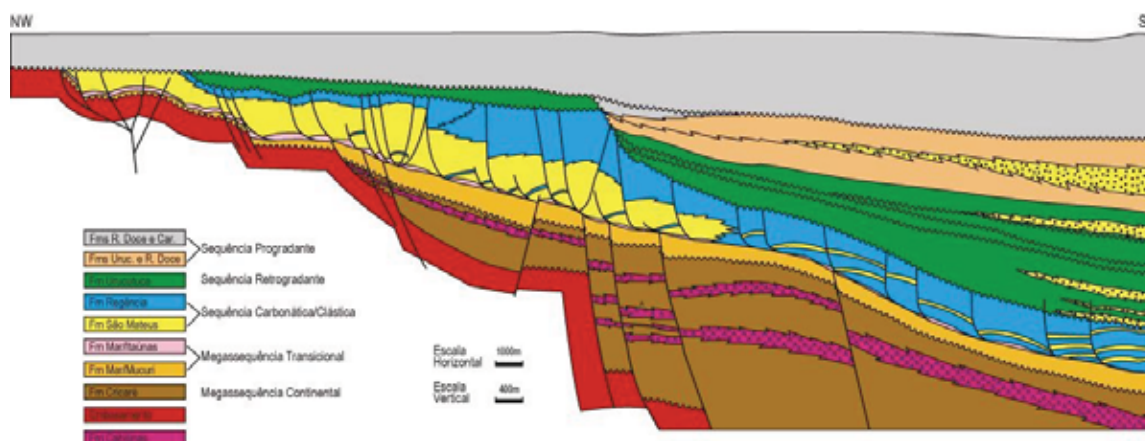


Figura 1.3: Seção geológica NW-SE na plataforma de regência (modificada de Vieira *et al.*, 1992).

1.2.1 Óleos Lacustres

Os óleos desta família pertencem ao sistema petrolífero Cricaré-Mucuri(!), têm ampla distribuição na bacia ocorrendo por toda porção terrestre, na porção *offshore* e na região da antiga Bacia de Mucuri (FROTA *et al.* 1997).

Durante a fase *rift* (idade pré-Alagoas) as bacias do sudeste brasileiro possuíam condições para a deposição de folhelhos pretos calcíferos de ambientes lacustres de água doce a salgada. Posteriormente ocorreram esporádicas transgressões marinhas (FROTA, 1996a; MELLO *et al.*, 1996).

Dois subgrupos de óleos lacustres podem ser individualizados, com base em diferenças baseadas em biomarcadores, um salobro e outro salino. Esses dois subtipos representam diferentes fácies deposicionais da rocha geradora (FROTA *et al.* 1997).

1.2.2 Óleos Marinho-Carbonáticos

Os óleos deste tipo pertencem ao sistema petrolífero Regência-Urucutuca(!), e ocorrem distribuídos em quase toda a porção terrestre da bacia. Este sistema confirma a presença de rocha geradora marinha carbonática de idade albo-turoniana na bacia (FROTA *et al.* 1997).

A diferença entre os óleos lacustres e marinhos é feita tomando-se por base diversos parâmetros de biomarcadores, que serão detalhadas nos capítulos seguintes.

1.2.3 Óleos Marinho Deltáicos

Os óleos desta família pertencem ao sistema petrolífero Urucutuca-Urucutuca(?), sendo os de menor expressão na bacia. Ocorrem na porção *offshore* ao sul da bacia (MELLO *et al.* 1996).

Durante a fase *rift* da Bacia do Espírito Santo-Mucuri predominaram condições adequadas à deposição de grandes espessuras de sedimentos siliciclásticos (folhelhos e arenitos) em ambiente marinho deltáico. Localmente foram depositados folhelhos ricos em matéria orgânica com uma forte contribuição significativa de material continental (vegetais superiores). Os grandes baixos tectônicos concomitantes a esta fase da bacia contribuíram para a acumulação de grande espessura da seqüência terciária, que em certos locais ultrapassa os 5000m. A fase subsequente, de resfriamento térmico, permitiu que o soterramento fosse suficiente para maturar termicamente a fácies rica em matéria orgânica levando a geração, e posterior expulsão do hidrocarboneto gerado (MELLO *et al.* 1996).

Os óleos deste grupo apresentam os mais elevados valores de grau API (> 40) e fração saturada ($> 80\%$), fatores estes controlados pela maturação térmica, uma vez que independem da profundidade do reservatório (FROTA *et al.* 1997). Dois importantes biomarcadores diferenciam os óleos deste grupo dos marinhos carbonáticos: presença do 18α (H)-oleanano e quantidades relativas maiores de diasteranos. O primeiro identifica a entrada no sistema de restos de vegetais superiores (angiospermas), permitindo datar a geradora como mais jovem que Neocretáceo (EKWEOZOR *et al.*, 1981; GRANTHAM *et al.*, 1983; MOLDOWAN *et al.*, 1994). O segundo indica entrada de argila no sistema sugerindo influência deltáica (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

1.3 OBJETIVOS

Os propósitos principais deste projeto consistem em:

- Empregar a geoquímica orgânica para investigar a compartimentação entre os diversos reservatórios produtores de hidrocarbonetos nos campos de Fazenda Santa Luzia e Fazenda São Rafael.
- Analisar os processos de alteração que acarretam diferenças composicionais nos óleos, principalmente a biodegradação, que é uma característica comum aos óleos produzidos nos campos estudados.
- Determinar a direção de preenchimento dos reservatórios e propor uma história evolutiva a respeito de como se processou este preenchimento.
- Investigar a relação entre as características permo-porosas e a variação de qualidade do óleo dentro de um reservatório siliciclástico.

1.4 BASE DE DADOS

Para cumprir com os objetivos deste trabalho foram coletadas 26 amostras de óleo e 25 de gás associado em 25 poços em produção na data da coleta (Tabela 1). Também foram retiradas 19 amostras de reservatórios testemunhados no poço Fazenda Juerana-4D (Tabela 2) visando: (a) determinar a existência, ou não, de variação na qualidade do óleo, (b) buscar correlação entre as variações nos parâmetros petrofísicos e os parâmetros geoquímicos inerentes a cada intervalo do reservatório testemunhado.

Todas as análises químicas foram efetuadas nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (Cegeq) da Área de Pesquisa e Desenvolvimento de Exploração (PDEXP) do Centro de Pesquisa Leopoldo A. Miguez de Melo (Cenpes).

CAPÍTULO 2:

2 GEOLOGIA REGIONAL

2.1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Espírito Santo está situada na costa leste brasileira entre os paralelos 18 e 21 sul aproximadamente (Figura 2.1). O limite norte se dá com a Bacia de Mucuri, da qual foi individualizada mais por critérios geográficos que geológicos, uma vez que a denominação Mucuri é aplicada a partir da divisa dos estados do Espírito Santo e Bahia. Os demais limites são: a sul com a Bacia de Campos através do Alto de Vitória, a leste com o Complexo Vulcânico de Abrolhos, constituído por basalto cinza esverdeado a preto, diabásio, tufo verde claro, brecha e sedimentos intercalados e a oeste com o embasamento. Este é composto por uma complexa associação de rochas ígneas e metamórficas pertencentes à Província Mantiqueira (VIEIRA *et al.*, 1993).

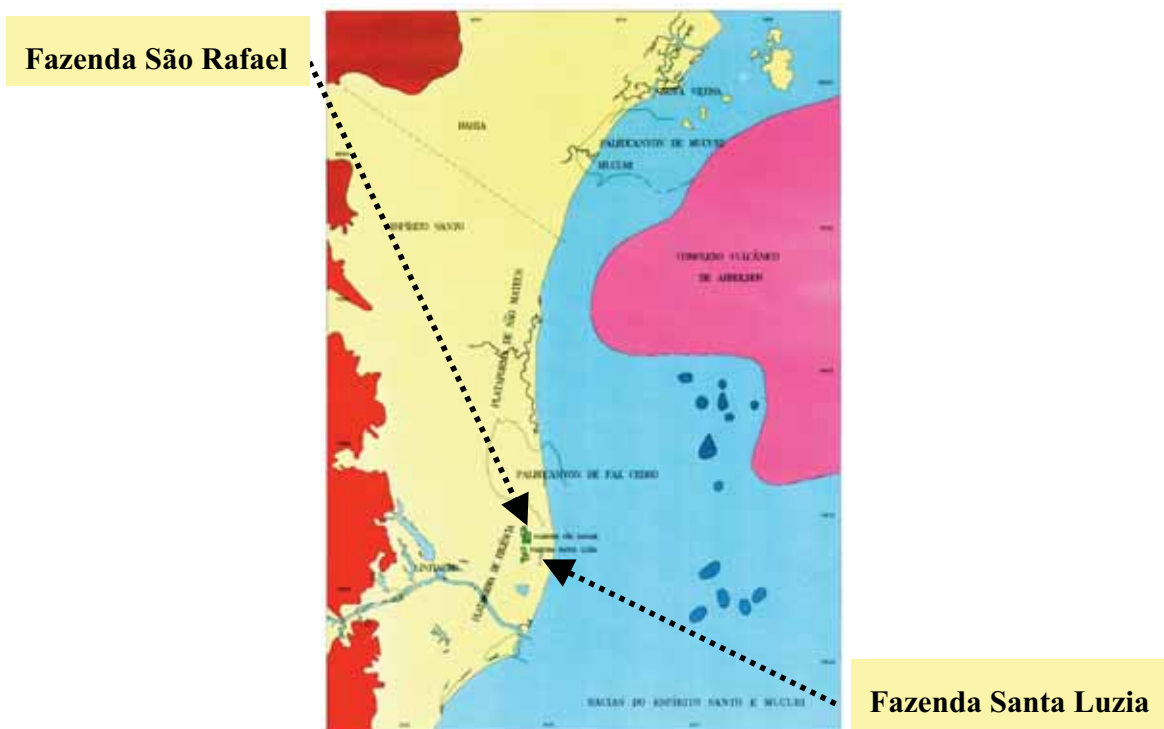


Figura 2.1: Mapa de Localização da área estudada, mostrando os campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia.

As duas bacias emersa e submersa abrangem uma área de aproximadamente 218000 km², estando 18000 km² na parte emersa. A espessura do pacote sedimentar, de idade eocretácica a quaternária, está estimada em torno de 9000m, mas segundo GOMES *et al.* (1988) pode atingir 11000 m nos depocentros.

A nomenclatura litoestratigráfica adotada obedeceu à precedência das definições de ASMUS *et al.* (1971), BACCOCOLI e MORALES (1973), OJEDA (1977) e RANGEL *et al.* (1990). A maioria das unidades litoestratigráficas da bacia não aflora, com exceção da Formação Urucutuca, originalmente descrita e caracterizada na Bacia de Almada, situada mais ao norte, no estado da Bahia, e do Grupo Barreiras. A Figura 1.2 apresenta a carta estratigráfica atualizada da Bacia do Espírito Santo-Mucuri proposta por VIEIRA *et al.*, 1994.

2.2 EVOLUÇÃO ESTRATIGRÁFICA

Considerando somente a Bacia do Espírito Santo, os sedimentos aflorantes restringem-se aos arenitos da Formação Rio Doce, aos sedimentos continentais do Grupo Barreiras e aos sedimentos da cobertura quaternária. Logo, pouco se conhecia de sua estratigrafia anteriormente à perfuração de poços por parte da Petrobrás. As primeiras referências a unidades estratigráficas anteriores a perfuração dos poços foram feitas por HARTT, em 1870, quando denominou a seqüência de arenitos, folhelhos e calcários de "camadas dos Abrolhos", no arquipélago de mesmo nome. Posteriormente, esta mesma seqüência de sedimentos associados às rochas vulcânicas, foi denominada de Formação Abrolhos por OLIVEIRA e LEONARDOS (1943) (Figuras 1.2 e 1.3).

O primeiro trabalho que abrangeu a estratigrafia de toda a bacia foi o de ASMUS *et al.* (1971). Nele foram consideradas as informações obtidas nas perfurações efetuadas pela Petrobrás ao longo da década de 60.

Posteriormente vários autores sugeriram modificações à coluna estratigráfica anteriormente proposta por ASMUS *et al.* (1971). BACOCOLI e MORALES (1973) tratam suas unidades estratigráficas em termos de modelos deposicionais levando a reconstrução de sua evolução tectônica. OJEDA (1977) incorporou novas informações obtidas pelo avanço da atividade exploratória na bacia, a Formação Urucutuca foi integrada

ao Grupo Espírito Santo, uma vez que ele considerou que esta formação, juntamente com as formações Rio Doce e Caravelas, fariam parte de sistemas deposicionais interligados. RANGEL *et al.* (1990) introduz a Formação Cricaré para designar grande parte do pacote sedimentar descrito por ASMUS *et al.* (1971) como Formação Mariricu/Membro Mucuri.

VIEIRA *et al.* (1993) fizeram um trabalho de revisão estratigráfica das bacias do Espírito Santo e Mucuri no qual subdividem a Formação Cricaré nos membros Sernambi e Jaguaré, representando a porção inferior da Formação Mariricu/Membro Mucuri, que passou a identificar apenas os sedimentos depositados acima da discordância regional pré-Nealagoas. Posteriormente, em trabalho de revisão estratigráfica das bacias brasileiras, à luz da estratigrafia de seqüências, as proposições acima foram integradas às demais bacias brasileiras (Figura 1.2)(VIEIRA *et al.*, 1994).

Dois grupos de rochas são identificados no preenchimento da bacia: ígneas e sedimentares. Do primeiro grupo fazem parte (Figura 1.2 e 1.3):

Formação Cabiúnas- composta por basaltos toleíticos, de idade variando entre 118 e 136 M.a., determinada pelo método K/Ar (CONCEIÇÃO *et al.*, 1994). Datações palinológicas nas rochas sedimentares intercaladas nos derrames apontam para idades Neo Rio da Serra a Jiquiá (REGALLI, 1992).

Formação Abrolhos- constituída por basaltos, diabásios, tufos vulcânicos, brechas, material piroclástico e sedimentos intercalados. Datações pelo método K/Ar (CONCEIÇÃO *et al.*, 1994) indicam tratar-se de rochas de idade terciária, com maior incidência entre o Neopaleoceno e o Eoceno, 40 a 60 M.a..

As seguintes rochas sedimentares fazem parte do arcabouço estratigráfico da bacia.

Grupo Nativo- designação proposta por ASMUS *et al.* (1971) para abarcar os sedimentos compreendidos entre o embasamento e os folhelhos Urucutuca. VIEIRA *et al.* (1993) limitaram sua extensão até os sedimentos da Formação Mariricu a ele sobreposta. Compreende rochas de idade Rio da Serra a Alagoas.

Formação Cricaré- subdividida no Membro Jaguaré, caracterizado pela predominância de arenitos e conglomerados intercalados com vulcânicas da Formação

Cabiúnas, e no Membro Sernambi, onde há o predomínio de folhelho, carbonato e marga. Com base em palinomorfos e ostracodes a idade atribuída é Rio da Serra a Eoalagoas.

Formação Mariricu- Esta unidade representa a transição do ambiente continental para o marinho ainda restrito (VIEIRA *et al.*, 1993). Subdividida no Membro Mucuri inferior composto por arcóseos, conglomerados arcoseanos e líticos intercalados a folhelhos e siltitos, e Membro Itaúnas que compreende camadas de anidrita e halita com finas intercalações de folhelho. A idade Neoalagoas atribuída por REGALLI (1992) e VIANA (1986) foi obtida com base em palinomorfos e ostracodes.

Grupo Barra Nova- originalmente ASMUS *et al.* (1971) propuseram a designação de Formação Barra Nova para designar as rochas situadas entre os evaporitos do Membro Itaúnas e os folhelhos da Formação Urucutuca. Posteriormente VIEIRA *et al.* (1993) a elevaram a categoria de grupo.

Formação São Mateus- é composta por arenitos continentais (fluviais), transicionais (estuarinos) e marinhos (de plataforma), secundariamente ocorrem siltitos carbonáticos em parte dolomitizados (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000). Idade albiana definida com base em foraminíferos planctônicos, nanofósseis calcários e palinomorfos.

Formação Regência- constituída por calcarenitos e calcilutitos, de idade albiana com base também em foraminíferos planctônicos, nanofósseis calcários e palinomorfos.

Grupo Espírito Santo- também definido por ASMUS *et al.* (1971), sendo composto pelas formações Rio Doce e Caravelas. OJEDA (1977) propôs a inclusão da Formação Urucutuca por considerar que esta formação, juntamente com as outras duas, compõem o mesmo sistema deposicional. Compreende rochas de idade entre o Cenomaniano e o Mioceno.

Formação Urucutuca- composta por folhelhos com intercalações de conglomerado, calcário e arenito de idade neoeocênica a miocênica. Os clásticos mais grosseiros são trazidos por correntes de turbidez (VIEIRA *et al.*, 1993).

Formação Caravelas- constituída por calcários bioclásticos e calcilutitos depositados entre o Mesoeoceno e o Holoceno com base em foraminíferos bentônicos.

Formação Rio Doce- constituída predominantemente por arcóseos intercalados a folhelhos e argilitos de idade eocênica a miocênica com base em palinomorfos e foraminíferos bentônicos.

Grupo Barreiras- composta por conglomerados, arcóseos e, secundariamente, por argilitos e folhelhos. A idade pliocênica é dada por fósseis vegetais (CARVALHO e GARRIDO, 1966).

2.3 EVOLUÇÃO TECTONO-SEDIMENTAR

A Bacia do Espírito Santo faz parte do extenso *rift* gerado durante a fragmentação do Gondwana (tectonismos pré-Nealagoas), com a separação da América do Sul e África. Sua evolução geológica se assemelha as demais bacias da costa leste brasileira, podendo ser subdividida em três seqüências: uma continental, uma transicional e uma marinha (PONTE *et al.*, 1978). VIEIRA *et al.* (1992) definem a história de sedimentação da bacia segundo os eventos compreendidos em três megasseqüências: uma continental, uma transicional e uma terceira marinha.

Megasseqüência Continental: Compreende o período de tempo entre o andar Rio da Serra e o Eoalagoas, durante o qual se desenvolveu a fase *rift* da bacia. O regime tectônico puramente extensional atuante sobre o embasamento gerou esforços de direção preferencial ESE-WNW, falhamentos normais de grande rejeito vertical, com direção geral N/S a N20E, além de zonas de transferência com direções N30 -40 E e N50 -60 W. Estes falhamentos compõem os principais elementos do atual arcabouço estrutural do embasamento (VIEIRA *et al.*, 1992). A Zona de Charneira é a principal feição estrutural formada neste período, sendo constituída por um feixe de falhas normais com padrão "zig-zag" sendo segmentada pelas falhas de transferência.

A base desta megasseqüência é definida por uma discordância erosiva definida pelo contato de rochas do Cretáceo Inferior com o embasamento pré-Cambriano. O topo corresponde a uma discordância erosiva e angular (VIEIRA *et al.*, 1992) responsável pela remoção dos sedimentos do topo dessa seqüência em grandes áreas da bacia.

A sedimentação se deu principalmente em ambiente lacustre, com influência fluvial e de leques aluviais nas bordas dos grandes falhamentos. Secundariamente, nos altos não

influenciados pelos terrígenos, depositaram-se coquinas e margas. O ambiente lacustre de água inicialmente doce foi tornando-se cada vez mais salino, a partir de dados geoquímicos (ESTRELLA *et al.*, 1984; RODRIGUES e TAKAKI, 1987; RODRIGUES *et al.*, 1988; e TRINDADE, 1988). Segundo VIANA (1986) a extinção em massa da fauna neobarremiana teria sido causada pelo aumento de salinidade decorrente de ingressão marinha naquela idade. A Formação Cricaré e as vulcânicas da Formação Cabiúnas compõem os sedimentos da seqüência.

Megasseqüência transicional: Como um todo representa um amplo sistema transgressivo, formada por depósitos de ambiente continental, *sabka* litorânea e ambiente marinho restrito (VIEIRA *et al.*, 1992). Esse ambiente gradou para marinho cada vez menos restrito, com a implantação de uma plataforma carbonática rasa associada a um sistema de leques costeiros correspondendo aos carbonatos da Formação Regência intercalados aos arenitos basais da Formação São Mateus (MOSMAN e PEREIRA, 1971; GOMES *et al.*, 1988; LEITE, 1991).

A sedimentação se desenvolveu durante o Neoalagoas, tempo durante o qual a bacia esteve submetida a uma fase de estabilidade tectônica. Ela é essencialmente carbonática e evaporítica (clima mais árido). A Formação Mariricu/Membro Mucuri, que compõe a base da seqüência é composta por arenitos arcoseanos, folhelhos e carbonatos. O Membro Itaúnas, no topo, é constituído por evaporitos, na base, e folhelhos e carbonatos no topo.

No final do Alagoas ocorreu um novo pulso tectônico resultante da ruptura definitiva da crosta continental (VIEIRA *et al.*, 1992). Este novo pulso possui componente essencialmente horizontal, sendo responsável pela geração de estruturas compressivas, como falhas normais de pequeno rejeito, dobras e enrugamentos, pequenas falhas reversas, estruturas em flor, e reativações das zonas de transferência geradas na fase precedente (VIEIRA *et al.*, 1992).

Megasseqüência marinha: Compreende um grande ciclo de sedimentação que foi iniciado no Albiano e prolonga-se até os dias atuais. A partir do Albiano, foram desfeitas as condições de restrição, pela progressiva dispersão do assoalho oceânico e continuada subsidência decorrente do estiramento litosférico (TAGLIARI, 1993). O início desta megasseqüência corresponde a separação definitiva dos continentes Sul Americano e

Africano, com o rompimento da barreira a sul, que impedia a livre circulação do mar (VIEIRA *et al.*, 1992). A subsidência térmica resultante do processo de resfriamento litosférico, associada à sobrecarga sedimentar, causou o basculamento progressivo da plataforma continental para leste. Este basculamento provocou o deslizamento gravitacional do pacote sedimentar sobreposto aos evaporitos do Membro Itaúnas e a própria movimentação do sal. A estruturação pós-*rift* decorrente deste processo é marcada pelas seguintes formas: falhamentos lítricos com superfície de descolamento na base do sal, anticlinais de compensação, almofadas e domos de sal (TAGLIARI, 1993). Estes últimos chegam a perfurar os sedimentos sobrepostos aos evaporitos. Este processo perdurou até o Santoniano, na parte emersa da bacia, e ocorre até os dias de hoje na plataforma, fato constatado pela presença de domos aflorantes no fundo do mar. A megassequência marinha subdivide-se nas seqüências carbonática-clástica, retrogradante e progradante.

Seqüência carbonática-clástica constituída pela porção média/superior do Grupo Barra Nova, formações São Mateus (arenitos e conglomerados) e Regência (carbonatos), depositados durante o Albiano. O topo da unidade é representado pela discordância erosiva pré-Eoceno Superior (DPES), a oeste da bacia, e pela discordância pré-Urucutuca, a leste (VIEIRA *et al.*, 1992). A base é representada pelo topo da Formação Mariricu.

Seqüência retrogradante- composta por três subseqüências: uma cenomaniana-maastrichtiana, outra paleocênica e uma terceira de idade eocênica inferior (VIEIRA, *et al.*, 1992). A Formação Urucutuca, com folhelhos, margas, arenitos, e subordinadamente brechas carbonática intercaladas aos folhelhos, é a representação litoestratigráfica desta seqüência. A base da unidade corresponde à discordância pré-Urucutuca, e o topo é marcado por terminações em *downlap* da seqüência progradante subsequente (VIEIRA *et al.*, 1992).

Seqüência progradante- toda coluna sedimentar entre o Mesoeoceno e o Recente compõe esta seqüência. Ocorre uma mudança marcante no padrão de sedimentação causado pela alteração na relação suprimento-subsidência-nível do mar a partir do final do Eoceno (VIEIRA *et al.*, 1992). O pacote sedimentar é representado pelos sedimentos das formações Rio Doce (clásticos grosseiros provenientes de leques costeiros), Caravelas (calcários de

plataforma carbonática) e Urucutuca (folhelhos e margas com intercalação de turbiditos arenosos). As vulcânicas da Formação Abrolhos também compõem esta unidade.

2.4 GEOLOGIA DA ÁREA ESTUDADA

2.4.1 Introdução

Os campos Fazenda Santa Luzia e Fazenda São Rafael, objetos deste estudo, produzem hidrocarbonetos em arenitos da Formação São Mateus. Estão situados na porção centro-norte da Plataforma de Regência (Figura 2.1), que é uma das províncias da Bacia do Espírito Santo. A instalação desta plataforma se deu no Albiano, durante o processo de subsidência térmica. Como consequência houve o basculamento da bacia para leste, permitindo o desenvolvimento de ampla plataforma carbonática, principalmente a partir do eoalbiano. Seus limites são os seguintes: a norte e sul pelos paleocânions de Fazenda Cedro e Regência, respectivamente, a oeste pelo embasamento cristalino e a leste pela linha de costa (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000).

A Formação São Mateus é predominantemente siliciclástica, composta por arenitos continentais (fluviais), transicionais (estuarinos) e marinhos (de plataforma), que compõem os fácies reservatórios, interdigitações pouco espessas, mas abundantes, de carbonatos ocorrem disseminadas ao longo da seção clástica (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000).

A complexidade estratigráfica na área é evidenciada pela alta frequência na intercalação entre carbonatos e siliciclásticos, o que dificulta, entre outras coisas, o correto posicionamento do topo da Formação São Mateus em grande parte da área.

TAGLIARI (1993) mostrou que esta ciclicidade na sedimentação é o resultado da oscilação eustática do nível do mar e os ciclos de MILANKOVITCH associados aos movimentos de rotação, translação e excentricidade da Terra em relação ao Sol. Ele identificou três seqüências deposicionais de terceira ordem, inseridos em uma de segunda, estendendo-se do Aptiano ao Turoniano.

PEREIRA FILHO *et al.* (2000) conseguiram fatiar a Formação São Mateus em seis eletrofácies que informalmente foram individualizadas como seções, com base em distintas assinaturas de perfis elétricos (radioatividade, resistividade e tempo de trânsito). Da base

para o topo o intervalo foi individualizado nas seguintes seções: Guarany, Tamoios, Tupy, Aymorés, Goytacazes e Caetés. Estas seções seriam o resultado da sedimentação resultante de variações do nível do mar na escala de 4ª ordem, e o arranjo estratigráfico interno de cada seção seria o resultado de ciclos de 5ª ordem.

Em termos exploratórios as seções Tupy e Aymorés são as mais importantes pois nelas são encontrados os reservatórios com as melhores condições permoporosas. Aí também são encontradas as maiores espessuras de arenito fluvial/transicional, bem como a melhor relação destes com os selos de natureza carbonática (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000).

A principal feição estrutural da área é o Sistema de Falhas Cedro/Rio Doce que subdivide a plataforma em dois blocos: alto e baixo. Este sistema de falhas apresenta direção preferencial N-S ao longo da bacia. Na área da Plataforma de Regência se desenvolve de sul para norte como uma falha única que vai gradativamente dando lugar a múltiplas falhas normais (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000).

A grande estruturação na área é o resultado da tectônica pós-*rift* causada pela movimentação do sal devido ao processo de basculamento térmico da bacia para leste. Esta tectônica salífera (halocinese) mais atuante durante o eoalagoas, tempo da deposição principal da Formação São Mateus, gerou um complexo padrão de falhamentos lístricos, que também apresentam feições de crescimento do pacote sinsedimentar, associado a anticlinais de compensação (*roll-overs*).

Ocorrem também na área pelo menos três direções preferenciais de lineamentos, gerados por esforços transferentes: NW de alto e baixo ângulo, que está relacionado à direção estrutural do embasamento cristalino adjacente e oeste da bacia; N45 E também herdado do embasamento pela constância que aparece no cristalino adjacente e EW, que está associado aos grandes falhamentos do assoalho oceânico. Estes lineamentos podem ter ocasionado uma intensa compartimentação nos reservatórios influenciando a exploração na área (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000), assim como são importantes para a migração de hidrocarbonetos a partir do *pod* de geração, situado na porção *offshore* adjacente ao bloco baixo da Charneira Cedro/Rio Doce.

2.4.2 O Campo de Fazenda Santa Luzia

O poço descobridor da área foi o 1-FSL-1A perfurado em 1992 com objetivo de pesquisar a presença de óleo nos arenitos permeáveis da Formação São Mateus. Este prospecto foi resultado da melhoria da qualidade sísmica, que permitiu rastrear horizontes internos nesta formação, o que anteriormente não era possível face a complexidade estratigráfica e estrutural aliada a baixa qualidade da sísmica "2D" (TAGLIARI *et al.*, 1996).

O pioneiro constatou óleo em arenitos permeáveis da Formação São Mateus ciclicamente intercalados a carbonatos e arenitos impermeáveis, que lhe servem de selo.

Todos os poços foram perfurados no bloco alto do Sistema de Falhas Cedro/Rio Doce, que se configura como zona de charneira. Os poços situados mais próximos à charneira (p.ex. FSL-1A, FSL-2, FSL-6, FSL-10) mostraram-se portadores de óleo. Já os situados mais a oeste, FSL-7 e FSL-8, portanto mais próximos a área fonte de siliciclásticos, foram secos (Figura 2.2).

As principais fácies reservatórios são: arenito grosseiro/granuloso fluvial, arenito grosso flúvio-deltaico, arenito de frente deltaica proximal e arenito grosso e fino de plataforma, onde as condições permoporosas pioram do primeiro até o último. Em termos de eletrofácies, as seções: Tupy e Aymorés contêm a maior quantidade das melhores fácies reservatórios. Nestas seções também são encontradas as melhores relações entre fácies reservatório com os selos de natureza carbonática (PEREIRA FILHO *et al.*, 2000).

A sísmica "3D" permitiu constatar que, em geral, a Formação São Mateus apresenta-se mais estruturada que a Formação Regência, resultado da maior halocinese durante o Eoalbiano. Localmente a base da Formação Regência também acompanha a estruturação da Formação São Mateus. As diferenças abruptas nas espessuras entre estas formações, mesmo em áreas adjacentes, se devem tanto a halocinese, que ora cria, ora subtrai espaço de sedimentação, como a existência de uma superfície de caráter erosional entre as formações (TAGLIARI *et al.*, 1996).

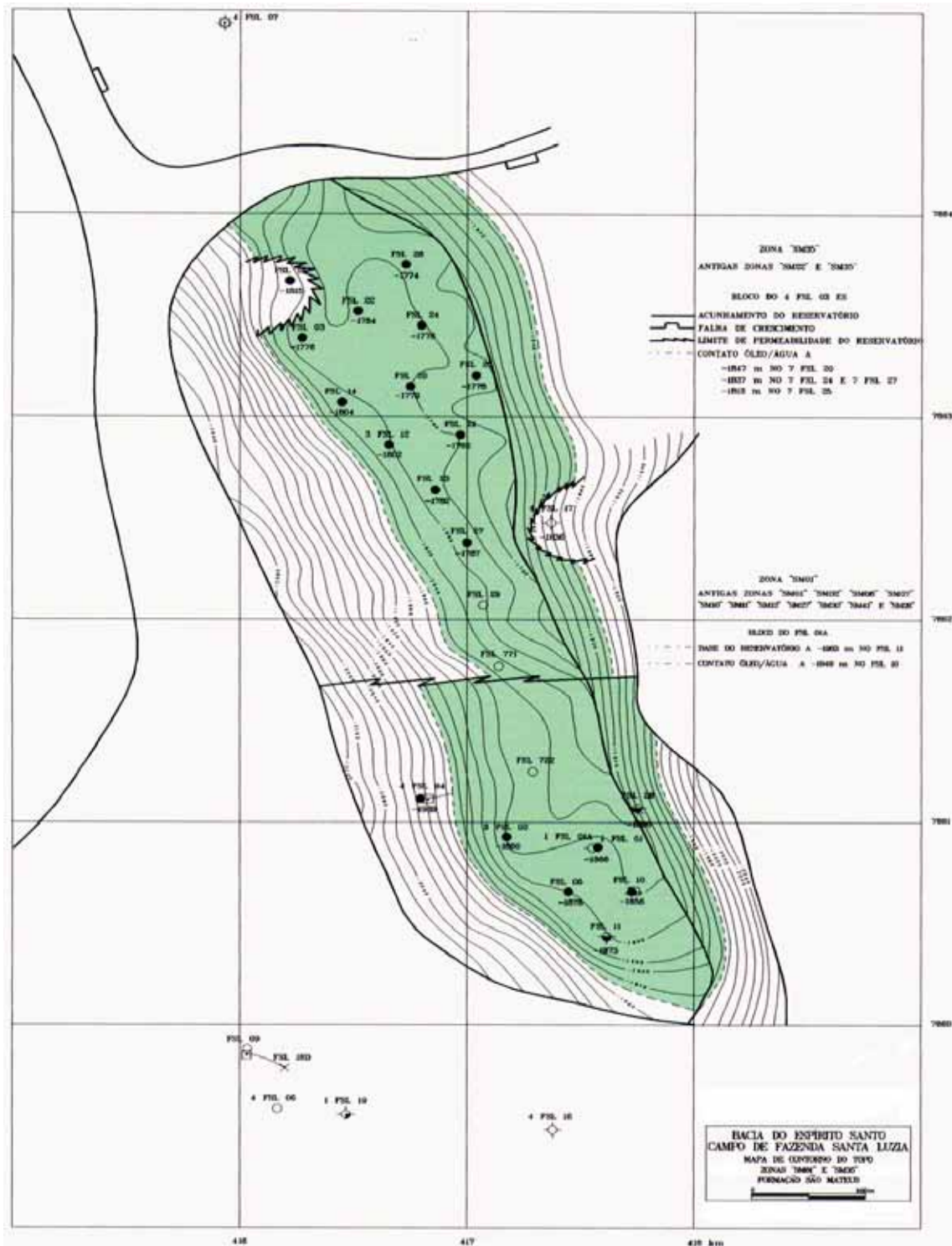


Figura 2.2: Mapa de localização dos poços do campo de Fazenda Santa Luzia.

As estruturas mapeadas pela sísmica têm forma dômica, e variam em extensão entre 2,3 e 0,5 km². O principal falhamento lítrico tem direção preferencial NW-SE e rejeito vertical de até 300m. Todas as estruturas apresentam-se falhadas internamente, dividindo-se em blocos distintos, a coluna de óleo não atinge o *spill-point*.

A estratégia adotada para a produção deve-se ao fato de que para blocos com pequenos volumes agregados não se justificaria a produção seletiva das diversas zonas produtoras, tendo-se optado pela completação multizona visando um ganho antecipado da produção.

O zoneamento utilizado pelos geólogos de desenvolvimento e engenheiros de produção vem desde o início da exploração do campo, quando as complexidades estratigráfica e estrutural já se tornavam fatores complicadores ao seu desenvolvimento. Poços adjacentes apresentavam comportamentos de pressão diferentes, logo eles passaram a denominar cada intervalo de reservatório como uma unidade independente.

As heterogeneidades presentes nas fácies reservatórios são de natureza microscópica, local e regional. As do tipo microscópicas são constituídas por ilhas de cimento, argilosidade, presença de micas e baixo selecionamento dos grãos. Estes tipos ocasionam o isolamento dos poros, diminuindo sensivelmente a permoporosidade do reservatório. As heterogeneidades locais são as bioturbações, laminações de pelitos, cisalhamentos e fraturas, que constituem barreiras efetivas ao fluxo horizontal e vertical, podendo alcançar diversas camadas. As de cunho regional são basicamente compostas por falhas e variações faciológicas. A efetividade destas últimas como agente isolador do fluxo ainda não está muito clara (TAGLIARI *et al.*, 1996).

2.4.3 O Campo de Fazenda São Rafael

Este campo, localizado no município de Linhares, foi descoberto com a perfuração do pioneiro 1-FAJ-1-ES em dezembro de 1986. Os poços de delimitação foram perfurados entre dezembro de 1996 e abril de 1999 a partir de interpretação geológica baseada em levantamento sísmico "3D". O grande intervalo de tempo decorrente entre a perfuração do pioneiro e dos poços de delimitação foi causado pelo resultado daquele primeiro, que se

mostrou fortemente depletivo no melhor intervalo testado. A partir da melhor qualidade da sísmica "3D" a continuidade do projeto exploratório foi incrementada.

A produção do campo em dezembro de 1999 era de 691,2 m³/dia de óleo e 103,5 m³/dia de água. A grande parte da produção de gás associado 105,1 Mm³ era queimada após a separação.

A interpretação do levantamento sísmico "3D" específico para o campo mostrou um complexo padrão estrutural em virtude da combinação de dobramentos (*roll-overs*) e falhamentos, afetando principalmente a seção albiana correspondente a Formação São Mateus. As estruturas identificadas possuem forma dômica e estão alongadas na direção norte-sul.

Como este campo está situado na mesma província que o de Fazenda Santa Luzia, as principais feições estruturais são as mesmas. Como no campo anterior, o complexo padrão de falhamentos listricos associado a anticlinais de compensação (*roll-overs*) constituem nos principais condicionantes estruturais para a formação de acumulações de hidrocarbonetos.

O Campo de São Rafael situa-se no bloco alto da Charneira Cedro-Rio Doce, e as estruturas mapeadas pela sísmica têm forma dômica com área entre 2,3 e 0,5 km². A figura 2.3 apresenta o mapa estrutural sísmico de um horizonte interno a Formação São Mateus com as principais acumulações e poços perfurados.

Também como ocorre no Campo de Santa Luzia, a alternância entre fácies reservatório (principalmente arenito grosseiro de origem fluvial), e não reservatório (principalmete carbonatos fechados) é uma característica da Formação São Mateus no Campo de São Rafael. As fácies reservatórios são também as mesmas definidas para o campo anterior, assim como a alta frequência na ciclicidade também tem a mesma explicação.

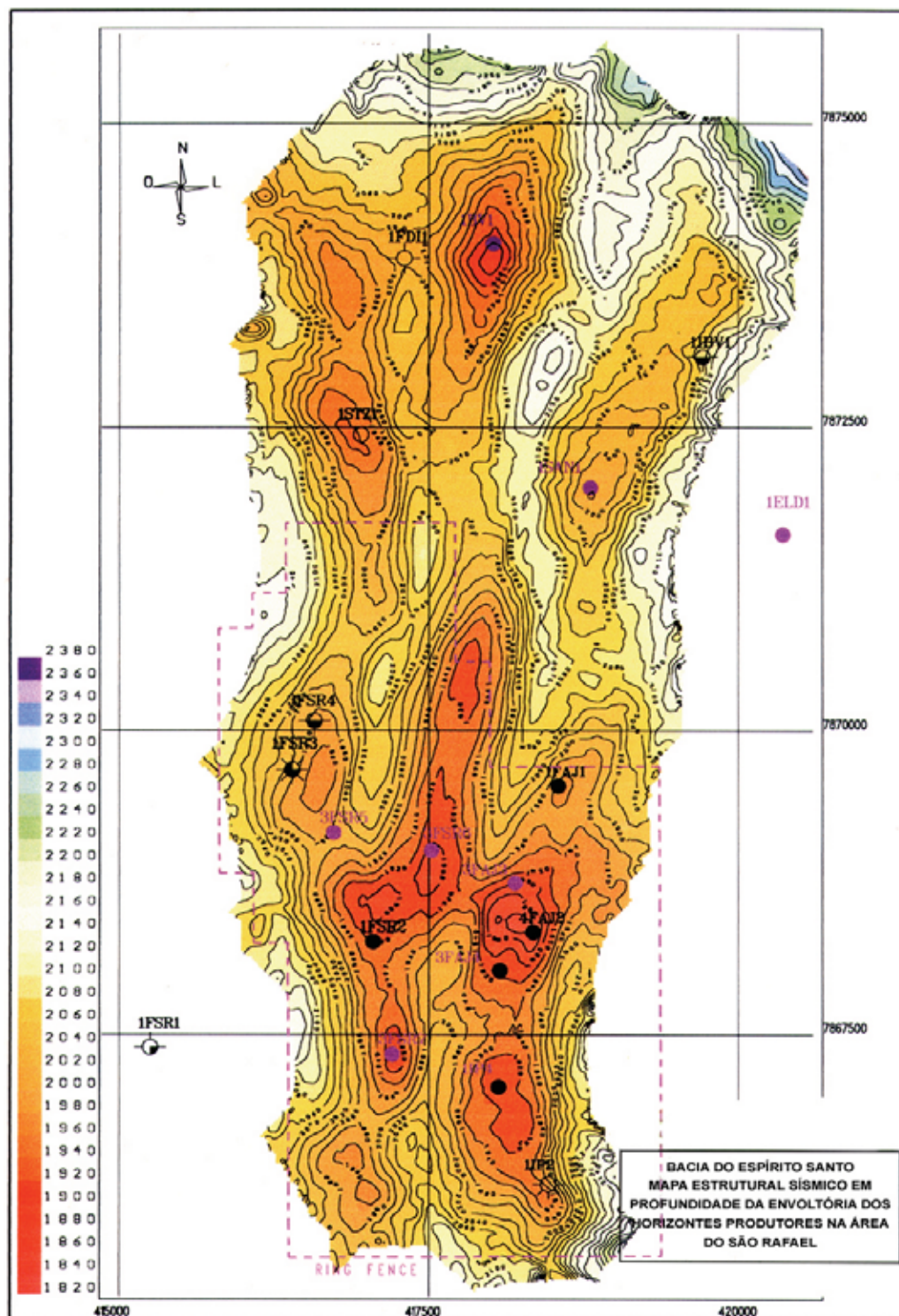


Figura 2.3: Mapa estrutural sísmico de um horizonte interno a Formação São Mateus com as principais acumulações e poços perfurados do campo de Fazenda São Rafael.

O comportamento da produção é caracterizado por uma forte tendência de declínio de produção e pressão dos reservatórios na fase inicial de produção e, posteriormente, estabilização das pressões, indicando reservatórios de excelente qualidade próximos aos poços, conectados a reservatórios de pior qualidade. Isto se deve ao fato de que os melhores reservatórios (arenitos de canal) estão encaixados estratigraficamente em areias de plataforma com dimensões muito maiores formando uma mesma unidade hidráulica.

As heterogeneidades são as mesmas existentes nos reservatórios do Campo de Fazenda Santa Luzia. As variações faciológicas (arenitos/carbonatos) e/ou falhamentos adiastróficos e diastróficos seriam as causas para as descontinuidades hidráulicas dos reservatórios.

2.5 TRABALHOS ANTERIORES

2.5.1 Arcabouço Geológico

Um dos primeiros trabalhos a respeito da Plataforma de Regência foi o de MOSMANN e PEREIRA (1971) que tratava do Albiano da Plataforma de Regência, onde os autores enfatizaram a tectônica como processo predominante para explicar a alternância de carbonatos e siliciclásticos a partir do Aptiano (TAGLIARI, 1993).

A gênese e distribuição das microfácies carbonáticas da Formação Regência foi feita por TIBANA e ALVES (1973).

Outros trabalhos mais antigos são os de HEINERICI *et al.* (1983), que propõem um modelo deposicional para a sedimentação dos carbonatos da Plataforma, o de GOMES *et al.* (1988), no qual foram definidas dez seqüências deposicionais individualizadas por refletores sísmicos bem definidos ao longo de toda bacia, e o de OLIVEIRA (1989), que estudando o Campo de Lagoa Piabanha constatou a evidência de rebaixamento do nível do mar.

TAGLIARI (1993) trata em detalhe da evolução das seqüências siliciclástica-carbonáticas durante o Albo-Aptiano da Plataforma de Regência à luz da estratigrafia de seqüências. Neste estudo ele mostra a influência que os ciclos de variação do nível do mar

de quarta e quinta ordem têm na alta frequência de intercalação entre os carbonatos e os siliciclásticos.

No mais recente trabalho, PEREIRA FILHO *et al.* (2000) propõem, com base na estratigrafia de seqüências, e com apoio de perfis elétricos, a subdivisão da Formação São Mateus em seis seções separadas entre si por contatos bruscos, e identificadas da base para o topo em: Guarany, Tamoyos, Tupy, Aymorés, Goytacazes e Caetés.

2.5.2 Geoquímica Orgânica

Ao longo do processo exploratório da Bacia do Espírito Santo foram realizados vários trabalhos de avaliação geoquímica envolvendo a identificação de rochas geradoras ou potencialmente geradoras, assim como investigaram a origem, evolução térmica e os processos de alteração do petróleo na bacia (ESTRELLA *et al.*, 1984; WOLF *et al.*, 1986; TRINDADE, 1988; RODRIGUES, 1992; FROTA, 1996b).

ESTRELLA *et al.*, (1984) consideraram três seções sedimentares com rochas potencialmente geradoras: a) pré-Jiquiá atribuiu-se a esta seção bom potencial gerador de hidrocarbonetos, querogênio tipo I, e uma origem continental lacustre; b) Jiquiá atribui-se a esta seção de folhelhos pretos potencial gerador muito alto, querogênio tipo I/II, e uma origem continental lacustre variando de água salobra a salina; c) Alagoas, a seção de margas cinza escura possui potencial gerador moderado a alto, querogênio tipo II e um ambiente deposicional lagunar de alta salinidade, estratificado por densidade e pobre em oxigênio (FROTA *et al.*, 1997)

WOLF *et al.* (1986) e TRINDADE (1987) classificaram os óleos da bacia terrestre do Espírito Santo em três tipos lacustres: tipo "A" leve, muito maturo, encontrado preferencialmente em turbiditos cretáceos-terciários e reservatórios albianos, gerado por folhelhos Jiquiá; tipo "B" menos evoluído, geralmente muito biodegradado, de ocorrência restrita aos reservatórios Alagoas da Plataforma de São Mateus, gerados por folhelhos Jiquiá e Alagoas; tipo "C" misto, restrito aos reservatórios Alagoas, gerado por folhelho Jiquiá e pré-Jiquiá (FROTA *et al.*, 1997)

TRINDADE (1988) subdividiu a seção lacustre em quatro seqüências segundo uma transição ambiental partindo inicialmente de um lago de água doce, passando a salobro e salino em sua fase final.

RODRIGUES *et al.* (1992) identificaram as direções preferenciais de migração e os processos de biodegradação, que se processaram em mais de um pulso de migração e mais de uma fase de biodegradação.

RODRIGUES (1995) constatou evidências geoquímicas de possíveis ingressões marinhas na seção pré-Alagoas.

FROTA (1996a) caracterizou geoquimicamente o ambiente de deposição de intervalos geradores da porção superior da seção *rift* na área sul da bacia. Neste estudo ficou evidenciada a gradação do ambiente lacustre típico para o marinho franco.

FROTA (1996b) fez uma revisão dos óleos da bacia em relação aos paleoambientes das geradoras, ficando definidos os tipos lacustre salobro e salino, marinho com ou sem a presença de oleanano, e óleos mistos.

CAPÍTULO 3:

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA E SELEÇÃO DE AMOSTRAS

Como o tema do trabalho aborda a geoquímica de reservatório, foram obtidas basicamente amostras de óleo e gás dos poços que estavam em produção na data da coleta, abril de 1999.

Ao todo são 25 poços, sendo 18 do Campo Fazenda Santa Luzia e 7 do Campo Fazenda São Rafael. Os poços 3-FAJ-03-ES e 1-IP-04-ES produzem com completção dupla, mas a produção de óleo nos intervalos superiores de ambos era, na época da coleta, insignificante (produção por "golfadas"), sendo coletadas somente amostras de gás. Do poço 7-FSL-27-ES foi obtida amostra de um intervalo inferior não produtor, que havia sido testado a poço aberto poucos dias antes da data de coleta.

Os óleos foram coletados em frascos de vidro de 250 mL com tampas plásticas forradas internamente com *teflon*, e as amostras de gás, em tubos de vidro fechados a vácuo (*vacutainer* de 20cc) com tampa de borracha vedadas com fita de *teflon*. Nos poços em produção de óleo com alto BSW, foram sacadas amostras adicionais em recipientes de vidro âmbar de 2,0L de capacidade, fechados com tampas plásticas.

Foram cortados 19 *plugs* de arenitos do intervalo testemunhado continuamente no poço 3-FAJ-04D-ES. Estas amostras foram obtidas com a finalidade de se verificar a correlação das propriedades petrofísicas do reservatório com a qualidade do óleo contido no respectivo intervalo.

3.2 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Diferentes métodos analíticos são empregados pela geoquímica orgânica com o objetivo de caracterizar o fácies sedimentar, o grau de evolução térmica e os processos de alteração dos hidrocarbonetos presentes nos reservatórios. A seguir são descritas, e discutidas sucintamente as técnicas analíticas utilizadas no presente estudo, conforme a

rotina de trabalho desenvolvida nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do CENPES/PETROBRAS. A Figura 3.1 traz o fluxograma das diversas amostras analisadas.

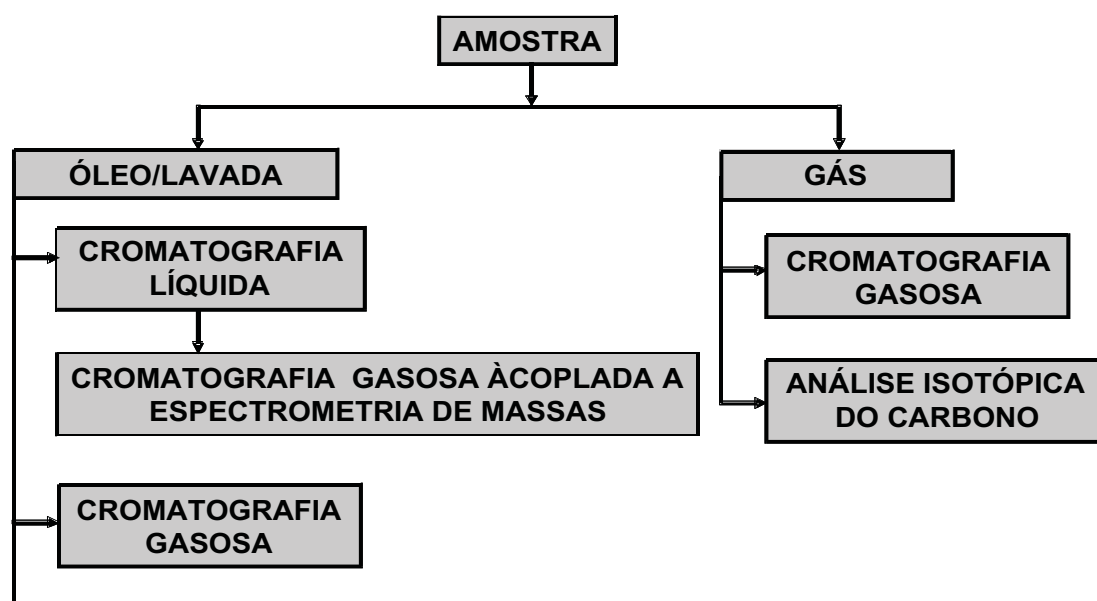


Figura 3.1: Fluxograma das técnicas analíticas utilizadas.

3.2.1 Lavagem das amostras de testemunho

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Preparação de Amostras (LPA) para fragmentação e acondicionamento em recipientes apropriados. Como se tratam de *plugs* de arenitos permeáveis, as amostras foram fragmentadas e peneiradas sendo selecionados os fragmentos maiores que 4,76 mm. Cada amostra é colocada em um becher, sendo, em seguida, adicionado diclorometano durante dez minutos. Desta forma são eliminados os hidrocarbonetos contaminantes que estejam presentes sobre a superfície do fragmento. A quantidade de hidrocarboneto recuperado, que necessariamente deve ser maior que 15 mg, é armazenada e posteriormente enviada para análises cromatográficas.

3.2.2 Cromatografia líquida

O princípio da análise por cromatografia líquida é o de que, num meio mineral (fase estacionária), os compostos orgânicos com determinadas propriedades polares são eluídos por solventes (fase móvel) com polaridades similares às suas. Esse método permite separar as frações constituintes de óleos e extratos, podendo-se isolar as frações de hidrocarbonetos alifáticos ou saturados (parafinas normais, ramificadas ou cíclicas), de aromáticos e dos compostos polares ou heteroatômicos (resinas e asfaltenos).

3.2.2.1 Separação por coluna gravimétrica

A separação das frações foi realizada em uma coluna de vidro com 1 cm de cobre coloidal na base e 10 cm de sílica gel ativada (230-400 *mesh*) no topo ao qual é acoplado um balão de 50mL no topo. Na base da coluna capilar é colocado outro balão de vidro, com capacidade de 250mL, que é freqüentemente substituído. Parte do betume (material obtido da lavagem da amostra) é solubilizado com diclorometano e em seguida é adicionado sílica até formar um granulado. Deixa-se evaporar o solvente a temperatura ambiente e transfere-se a amostra granulada para a coluna cromatográfica. Para a separação de cada uma das frações a coluna é seqüencialmente percolada por 30mL de *n*-hexano, 22,5mL de solução de *n*-hexano e 7,5 mL de diclorometano e, finalmente, por 30ml de metanol. Cada uma das frações obtidas é armazenada em balões diferentes seqüencialmente acoplados à base. A concentração das parafinas e aromáticos é obtida por um “turbovap”, a 57 °C. A fração dos compostos polares (NSO) é efetuada por um rotovaporizador a temperatura ambiente. A evaporação dos solventes é feita em banho-maria. Por fim, as frações são colocadas em pequenos vidros previamente pesados, pois a massa de cada fração é obtida pela diferença entre as massas do vidro mais amostra da massa do vidro vazio. É calculada então a proporção da massa (em porcentagem) de cada fração em relação a massa total do betume analisado.

3.2.2.2 Separação por MPLC

A separação das frações é realizada através do sistema *Medium Pressure Liquid Chromatograph* (MPLC), no qual é utilizada uma combinação de sílica termicamente desativada e *n*-hexano como eluente. São obtidas frações bem definidas e com alto grau de

repetibilidade. O sistema é constituído de uma bomba para fornecimento da fase líquida, um módulo para injeção de até 15 amostras, um detetor ultravioleta (UV) e um detetor por índice de refração (IR) para monitoramento da eluição das frações, um coletor automático para a coleta das frações e um controlador. Na primeira etapa da separação cromatográfica, os compostos polares, resinas e asfaltenos, são retirados com a ajuda de uma pré-coluna. Os alifáticos e aromáticos que atravessam esta pré-coluna são concentrados na coluna principal. Primeiramente, é feito um fluxo com solvente de baixo para cima com baixa velocidade (8mL/min), que retira as parafinas, em seguida é feito um fluxo reverso, com maior velocidade (12mL/min), para retirar a fração de aromáticos.

O registro das frações acusadas pelos detetores sai sob a forma de um gráfico. Os hidrocarbonetos saturados que são carregados pelo solvente são registrados pelo detetor IR e coletados em um recipiente próprio. A fração detectada aparece como um pico no gráfico gerado pelo detetor IR. Após a queda de intensidade do registro (final do pico) que indica a saída completa dos saturados, o fluxo de hexano pela coluna é invertido, e o balão para coleta é trocado. Os aromáticos são então arrastados para fora da coluna e coletados, sendo acusados por ambos os detetores (IR e UV) e registrados sob a forma de dois picos concomitantes. A retirada da fração de compostos polares (NSO) da pré-coluna é efetuada manualmente, utilizando-se etanol sob pressão.

3.2.3 Cromatografia gasosa (CG)

Através da cromatografia gasosa é possível separar uma mistura de compostos orgânicos de modo mais refinado que a cromatografia líquida. Seus resultados são apresentados sob a forma de gráfico (cromatograma) onde é observada a distribuição dos compostos orgânicos presentes. No eixo das ordenadas é registrada a abundância relativa de cada composto, e no das abscissas é representado o tempo. Ambos os eixos estão em escala linear e com valores crescentes.

No cromatógrafo a gás da Hewlett-Packard, modelo HP 6890, equipado com FID (*Flame Ionization Detector*), injetor *on-column* e coluna capilar de dimetilsiloxane J&W DB1 de 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno, 1µL da fração de saturados diluída com hexano na proporção de 1mg de amostra por 250µL de solvente. Cada família

de moléculas é então vaporizada e misturada com um gás de arraste, como por exemplo o hidrogênio, num fluxo de 40cm/s. Essa mistura gasosa percola a coluna capilar cuja superfície interna é revestida com um filme (0,25µm de espessura) de um líquido não volátil (fase estacionária). À medida que as moléculas dos compostos orgânicos se movem dentro da coluna capilar, são repetidamente retidas e liberadas pelo líquido com diferentes eficiências. As moléculas com maior peso molecular são retidas por mais tempo, por serem menos voláteis. Assim, a temperatura da coluna capilar deve ser gradualmente aumentada para permitir a retirada também das moléculas maiores. A programação automatizada de temperatura compreende o intervalo de 40°C a 320°C, com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min. À saída da coluna capilar as moléculas são detectadas pelo detector por ionização em chama de hidrogênio, mantido aquecido a 320°C. A magnitude da corrente iônica resultante é então graficada num cromatograma, onde cada pico indica a proporção de moléculas com determinado número de átomos de carbono. O sinal analógico gerado pelo cromatógrafo é processado pelo sistema HPChem.

A cromatografia gasosa de amostra de óleo cru é feita com a fração total (*whole oil*). No cromatograma, ou *fingerprint*, as parafinas normais são geralmente os picos predominantes. As isoparafinas ocorrem como numerosos picos entre as parafinas normais, sendo o pristano e fitano as mais importantes do ponto de vista geoquímico. As cicloparafinas também podem ocorrer como picos entre as parafinas normais.

Para analisar os hidrocarbonetos leves (fração $n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_{20}$), são injetados de 50mg de óleo diluído em 1,5ml de diclorometano em uma coluna capilar de alta resolução HP-PONA com 50m de comprimento, revestida por uma película de 0,5µm e diâmetro interno de 0,2mm, conectada a um cromatógrafo de gases HP6890 com FID. O gás hélio é empregado como fluido carreador. A programação de temperatura é a seguinte: início a 40°C, com incremento de 1°C/min até alcançar 100°C, a partir daí o incremento de temperatura se dá a uma taxa de 6°C/min até alcançar 270°C. O tempo de análise para cada amostra é de 2h. Ao final é possível quantificar cada pico identificado como a relação da porcentagem em peso do composto, com respeito ao óleo total. Os cromatogramas dos óleos podem ser comparados através das relações entre picos adjacentes, que são lançadas em gráficos do tipo estrela, para ressaltar semelhanças ou diferenças.

3.2.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

A cromatografia gasosa por si só não é capaz de revelar a estrutura ou a massa de uma molécula. Para tal finalidade é necessário recorrer a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM). A abundância relativa e a proporção entre seus diferentes grupos, ou mesmo sua ausência, são utilizados como parâmetros indicadores de origem, maturação e biodegradação dos extratos orgânicos e óleos.

O conjunto de aparelhos utilizados consiste de um cromatógrafo a gás HP 6890 acoplado a um espectrômetro de massa HP 5973 MSD, com a temperatura da interface mantida a 310°C. Para a análise CG-EM injeta-se no cromatógrafo 1mg da fração de hidrocarbonetos saturados diluída em cerca de 100µl de *n*-hexano. O injetor deve ser mantido a 300°C. A coluna capilar do tipo DB5 com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno revestida internamente por uma película líquida de fenil-metilsiloxano de 0,25µm de espessura. O gás de arraste empregado é o He, mantido a 40°C, e com velocidade de fluxo de 33cm/s. Inicialmente a programação de temperatura aplicada vai de 55-150°C, com taxa de crescimento de 20°C/min, e de 150-320°C, com taxa de 1,5°C/min. Após a passagem e separação das moléculas pelo cromatógrafo, que dura cerca de 140min, elas são introduzidas numa fonte iônica, onde são submetidas à ionização por impacto de elétrons (energia de 70eV), de modo a serem quebradas formando íons de diferentes massas. A seguir, esses íons entram no analisador de massas (quadropolo), onde são fragmentados, com diferentes massas e separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z) e, finalmente detectados através de um multiplicador de elétrons. Esta mistura de íons passa através de um campo magnético que separa os íons de diferentes massas, passando em seguida por um detetor. O registro com os íons presentes, e suas concentrações relativas, correspondem ao que se denomina fragmentograma. O monitoramento seletivo de íons é efetuado a uma velocidade de varredura de 0,5 scan/s.

Cada composto separado no cromatógrafo possui um espectro de massas característico. Idealmente, cada pico e cada espectro de massas, correspondem a um único composto. Porém, por vezes um pico representa a superposição de compostos de estruturas semelhantes, o que pode dificultar a interpretação (OURISSON *et al.*, 1984). Os espectros

de massas são utilizados na identificação dos compostos orgânicos porque estes possuem fragmentações típicas, rompendo-se em suas ligações químicas mais fracas. Assim, é possível monitorar seletivamente os compostos, sendo obtidos perfis de distribuição para o íon de uma determinada razão massa/carga (m/z), os chamados fragmentogramas ou cromatogramas de massa. As classes de compostos mais estudadas em geoquímica de petróleo são os hopanos (m/z 191), os esteranos (m/z 217) e os metil-esteranos (m/z 231). As informações foram processadas por um computador HP Chemstation. A identificação dos picos foi efetuada por interpretação do espectro de massas e do tempo de retenção. As razões entre os compostos foram calculadas de acordo com as áreas dos picos dos fragmentogramas.

3.2.5 Isótopos estáveis de carbono

A razão isotópica do betume presente nas rochas ou do óleo é utilizada na caracterização de paleoambientes deposicionais. Ela reflete a composição isotópica original do CO_2 utilizado na fotossíntese, depende do tipo de organismo fotossintetizador, da produtividade e preservação da matéria orgânica, e dos processos sin- e pós-deposicionais. A fotossíntese concentra preferencialmente ^{12}C na matéria orgânica, pois é o isótopo mais leve, de modo que sua razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ é menor do que a do CO_2 empregado em suas reações.

A razão isotópica do carbono é expressa na notação delta (δ) em partes por mil, sendo usado como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (*Pee Dee Belemnites Formation* do Estado da Carolina do Sul). Esta notação é expressa pela seguinte relação: $\delta^{13}\text{C} = [(R_a - R_p) / R_p] \times 10^3$, onde R_a e R_p referem-se as relações $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão, respectivamente. Logo, os valores medidos representam um desvio em relação a um padrão secundário calibrado ao padrão internacional PDB.

Na determinação da composição isotópica do extrato orgânico, ou óleo, foi empregado uma alíquota para ser transformada em CO_2 . Inicialmente as amostras foram oxidadas em uma linha de vácuo com fluxo contínuo de oxigênio a 800 C. Em seguida, os gases obtidos (CO e CO_2) são purificados através da oxidação completa efetuada em um forno, na presença de óxido de cobre catalítico a 400 C. A retirada do vapor d'água é

obtida através da passagem dos gases por um retentor de umidade contendo gelo seco e álcool. Caso haja enxofre presente na amostra, sua remoção é efetuada pela adição de dióxido de manganês. Sequencialmente é efetuada a análise da composição isotópica injetando-se o CO₂ obtido em um espectrômetro de massa, no caso um Finnigan MAT 252.

As amostras de gás são analisadas através da técnica *Gas Chromatography/Mass Spectrometry/Ion Ratio System* (GCMS-IRMS), que consiste no acoplamento *on line* de um cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas, permitindo a medida da composição isotópica do carbono em compostos gasosos específicos, com uma repetibilidade maior do que 0,10%. Nesta análise os hidrocarbonetos gasosos (C₁-C₄) que eluem do cromatógrafo são convertidos em dióxido de carbono e água num forno contendo cobre e platina. A água é removida por difusão através duma membrana capilar, e o dióxido de carbono é ionizado no espectrômetro de massas. Os íons resultantes são coletados em detetores tipo *Faraday cup* e quantificados, obtendo-se a razão ¹³C/¹²C versus padrão PDB no caso do carbono.

CAPÍTULO 4:

4 PETRÓLEOS – COMPOSIÇÃO E ALTERAÇÕES

4.1 INTRODUÇÃO

O petróleo é composto quase que inteiramente pelos elementos hidrogênio e carbono. Os elementos menos abundantes – enxofre, nitrogênio e oxigênio constituem menos de 3% do volume. Traços de metais pesados, tais como níquel e vanádio geralmente estão presentes (HUNT, 1996).

Os principais grupos de componentes dos petróleos são os hidrocarbonetos saturados (ligação simples entre átomos de carbono, fórmula geral C_nH_{2n+2}), os hidrocarbonetos aromáticos (onde a unidade básica é o anel aromático, apresentam fórmula geral C_nH_{2n-6}), as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem normalmente o maior grupo, exceto em óleos degradados. Dividem-se em alcanos normais, também denominados *n*-parafinas, isoalcanos, ou isoparafinas, e os cicloalcanos, ou cicloparafinas ou naftenos

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos cíclicos planares. Entre eles destacam-se o benzeno, o tolueno, os xilenos, e os cicloalcanos aromáticos (naftenoaromáticos). Como acontece com os saturados, os aromáticos de maior peso molecular são craqueados formando compostos mais leves. Por sua alta solubilidade, os aromáticos com baixo peso molecular (p ex.: benzeno e tolueno) são solubilizados (*water washing*) rapidamente do petróleo pelas águas circulantes (PALMER, 1984; e LAFARGUE e BARKER, 1988).

As resinas e asfaltenos designam genericamente os compostos que contém heteroátomos (qualquer átomo que não seja de carbono e hidrogênio). Os asfaltenos são moléculas policíclicas (Figura 4.1), geralmente de alto peso molecular, que também contém átomos de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). A unidade básica da estrutura de um asfaleno é um poliaromático condensado. Esta estrutura aromática condensada apresenta porções altamente reativas capazes de se ligarem a metais, principalmente Ni e V. Quando

se comparam óleos biodegradados e não-biodegradados, os primeiros apresentam um aumento nesta fração (PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996).

Normalmente os óleos ricos em aromáticos, resinas e asfaltenos também apresentam elevado teor de enxofre (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1996). Óleos de origem lacustre, ou seja, gerados a partir de matéria orgânica depositada em lagos, tendem a apresentar baixos teores de enxofre (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT 1996). Os óleos brasileiros, que são preponderantemente de origem lacustre, apresentam baixos teores de enxofre.

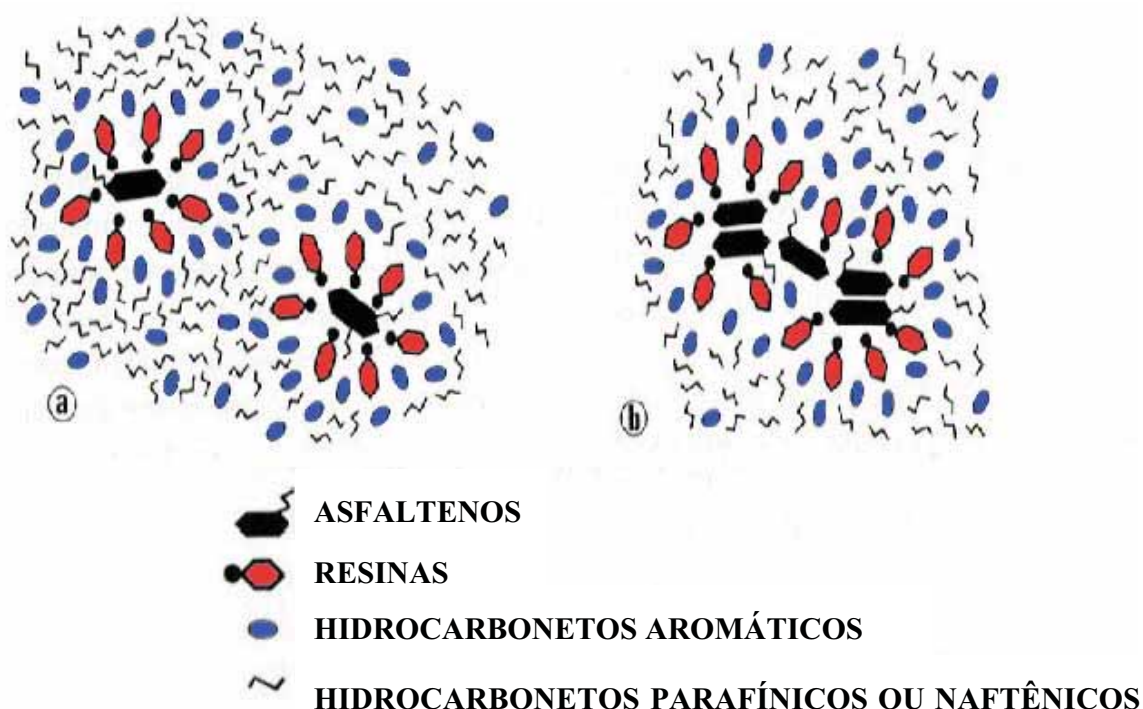


Figura 4.1: Possível estrutura miscelar dos asfaltenos e resinas em óleos (modificado de TISSOT e WELTE, 1984) (a) Os asfaltenos estão dispersos em óleos que contém suficiente quantidade de resinas e hidrocarbonetos aromáticos. (b) A ligação asfaleno-asfaleno ocorre em óleos quando existe uma pequena quantidade de resinas e hidrocarbonetos aromáticos, comparada a abundância de asfaltenos; este caso é observado em óleos intensamente degradados.

4.2 A DENSIDADE DOS ÓLEOS (GRAU API)

A densidade específica dos óleos apresenta valores entre 0,73-1,0. Óleos parafínicos são comumente leves, enquanto os asfálticos são pesados. A densidade é por convenção expressa pela letra grega ρ (rho). O *American Petroleum Institute* (API) desenvolveu uma escala padrão de medida da densidade do óleo segundo a seguinte equação (1).

$$(1) \quad API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5$$

Onde ρ é a densidade específica do óleo a 60°F comparada com a da água na mesma temperatura.

Segundo HUNT (1996) as designações: “leve” e “pesado” são comumente empregadas na indústria do petróleo. O termo “leve” é aplicado a óleos com API maiores que 31,1°API, “médio” entre 22,3 e 31,1°API, e “pesado” entre 10 e 22,3°API. Óleos com densidades menores que 10°API são tidos como extra-pesados. Logo, este parâmetro é um indicador direto da evolução térmica a que esteve submetida à rocha geradora do petróleo. A tabela 4.1 exemplifica os valores dos parâmetros físicos comumente utilizados para a caracterização de petróleos.

Tabela 4.1: Valores de densidade para diversas frações do petróleo em comparação com a água.

Composto	°API	Gravidade Específica	Viscosidade (millipoise)
Gasolina	60	0,74	6
Querosene	50	0,78	20
Óleo Diesel	45	0,79	100
Óleo Lubrificante	30	0,85	500
Água	10	1	10

4.3 COMPOSIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS PETRÓLEOS

Os petróleos são enriquecidos em compostos saturados durante o processo de craqueamento térmico do querogênio (rompimento das ligações entre elementos químicos

pela ação da temperatura). Uma das primeiras etapas da transformação da matéria orgânica durante a diagênese é a quebra das duplas ligações carbono-carbono, presente nos compostos insaturados existentes nos sedimentos. À medida que a temperatura aumenta, com o incremento da profundidade de soterramento do sedimento, as moléculas de compostos saturados de cadeia longa são craqueadas, acarretando incremento na proporção de hidrocarbonetos de menor peso molecular, que são mais estáveis, sob as novas condições de temperatura (HUNT, 1996).

O tipo de molécula, e secundariamente o seu tamanho, têm forte impacto na qualidade do petróleo. Segundo HUNT (1996) um óleo típico com 35°API tende a apresentar a seguinte distribuição:

Tipo de Molécula	Porcentagem em Peso
Parafinas	25
Cicloparafinas	50
Aromáticos	17
Asfaltos	8
Total	100

Logo, variações nos teores das frações de saturados, aromáticos e NSO vão refletir diretamente na qualidade (°API) do óleo.

A distribuição por tipos de hidrocarbonetos, de um óleo cru típico, inicia-se pela fração gasolina, que compreende os compostos entre as parafinas $n\text{-C}_4$ e $n\text{-C}_{10}$, seguida pela fração querosene, entre $n\text{-C}_{11}$ e $n\text{-C}_{13}$, fração óleo diesel, entre $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{18}$, fração gás-óleo pesada, $n\text{-C}_{19}$ e $n\text{-C}_{25}$, fração óleo lubrificante, entre $n\text{-C}_{26}$ e $n\text{-C}_{40}$, e finalmente a fração de resíduo, que reúne os compostos maiores que $n\text{-C}_{40}$ (HUNT, 1996).

A classificação dos petróleos baseia-se na concentração relativa das parafinas (normais e iso), cicloalcanos (naftenos), componentes aromáticos (hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos) (TISSOT e WELTE, 1984).

As principais classes de petróleos são as seguintes:

- óleos parafínicos, contêm principalmente alcanos normais e isoalcanos, e menos de 1% de enxofre.
- óleos parafínicos naftênicos, contendo hidrocarbonetos lineares e cicloalcanos, e menos de 1% de enxofre.
- óleos aromáticos intermediários, contendo menos de 50% de hidrocarbonetos saturados, e usualmente mais de 1% de enxofre.

A evolução térmica e alteração pós-acumulação mudam a composição dos petróleos. Por exemplo, a evolução térmica de um óleo parafínico-naftênico pode resultar em um óleo parafínico (TISSOT e WELTE, 1984).

Uma proposta mais recente de classificação dos petróleos foi proposta por Tissot e Welte em 1978 (TISSOT e WELTE, 1984) que se baseia na razão entre parafinas, naftenos, e aromáticos, incluindo compostos asfálticos (Tabela 4.2).

4.4 CONTROLE GEOLÓGICO DO TIPO DE ÓLEO

A composição atual de um óleo resulta da conjugação de muitos fatores: natureza da matéria orgânica original, história térmica, migração, subsequente evolução e alteração, etc. Alguns destes fatores, tais como a matéria orgânica original, e a história geológica particular da bacia, tendem a causar diferenças nos petróleos, enquanto outros, como por exemplo a migração ou processos de alteração, tendem a fazer com que os óleos sejam similares. Como resultado destas influências complexas, e muitas vezes contraditórias, torna-se difícil detectar qual fenômeno seria claramente o responsável pela distribuição de constituintes observada (TISSOT e WELTE, 1984).

A matéria orgânica marinha (proteínas, carboidratos e lipídios provenientes de algas, bactérias e outros organismos marinhos) normalmente gera petróleo parafínico-naftênico ou aromático-intermediário. Já a matéria orgânica não-marinha (proteínas, carboidratos, e lipídios de polens, esporos, e cutículas de vegetais superiores, ceras) gera petróleos parafínicos, e às vezes parafínico-naftênico (TISSOT e WELTE, 1984).

Tabela 4.2: Classificação de petróleos proposta por Tissot e Welte (modificado de TISSOT e WELTE, 1984)

Concentração do Petróleo > 210 °C		Tipo de Petróleo		Enxofre (aproximadamente)	Número de Amostras por classes (Total = 541)
S>50% AA<50%	P>N e P>40%		Parafínico	<1%	100
	P≤40% e N≤40%		Parafínico-Naftênico		217
	N>P e N>40%		Naftênico		21
S≤50% AA≥50%	P>10%		Intermediário Aromático	>1%	126
	P≤10%	N≤25%	Aromático Asfáltico		41
		N≥25%	Aromático_Naftênico	Geralmente <1%	36

S= Saturados

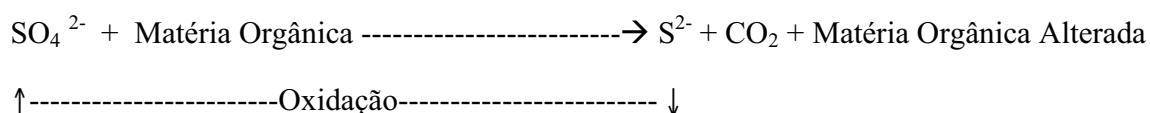
AA= Aromáticos + Resinas + Asfaltenos

P = Parafinas

N = Naftenos

À compreensão da origem do enxofre em petróleos e querogênios é importante por trazer informação a respeito das condições físico-químicas do ambiente deposicional e sobre o tipo de matéria orgânica original. ORR (1974) propôs que a presença do enxofre no petróleo estaria associada à redução do sulfato existente na água conata do reservatório. FRANCOIS (1987) mostrou que a maior parte do enxofre primário existente no petróleo e no betume originava-se a partir de reações químicas da fase diagenética inicial, entre a matéria orgânica depositada e espécies de sulfeto aquoso (S^{2-}). Os sulfetos são subprodutos da ação metabólica (sulfato-redução) de certas bactérias (*Desulfovibrio*), principalmente em ambiente variando de altamente redutor a anóxico (baixo Eh). O esquema geral abaixo exemplifica a origem dos sulfetos (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Sulfato Redução



Quando no ambiente deposicional houver abundância de ferro, tal como ocorre em ambiente siliciclástico, há formação de sulfeto de ferro (pirita), diminuindo a quantidade de enxofre no querogênio. Em ambiente de lamas carbonáticas (pobres em argilas) a quantidade de ferro é insuficiente para remover o sulfeto disponível (TISSOT e WELTE, 1984), logo, o sulfeto fica incorporado ao querogênio. Outro processo pode acarretar um aumento no conteúdo de enxofre no petróleo – biodegradação. Durante esta alteração secundária, a remoção preferencial dos hidrocarbonetos saturados, principalmente das *n*-parafinas, promove um aumento relativo no teor de NSO, onde se concentra o enxofre (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os petróleos considerados de elevado teor de enxofre são aqueles que contêm mais e 1% desse elemento. Os compostos sulfurados conferem aos petróleos odor desagradável e propriedades corrosivas, dificultando seu aproveitamento industrial. Tais óleos são denominados ácidos, e em contraposição, os pobres em enxofre são denominados doces (TISSOT e WELTE, 1984).

Observa-se uma tendência geral de evolução dos hidrocarbonetos com o aumento da profundidade e da idade, decrescem o teor de enxofre e a densidade, e aumenta o teor de alcanos leves. Estas mudanças são devidas à evolução térmica, contudo, as características

devidas à matéria orgânica original podem, em certos casos, predominar de tal forma que o efeito do tempo e/ou profundidade é incapaz de alterar o padrão básico da composição (TISSOT e WELTE, 1984).

4.5 ALTERAÇÃO DO PETRÓLEO

A alteração das características físico-química de petróleos se deve a inúmeras causas. Ela pode estar relacionada a sua relativa instabilidade e/ou ao fato de que as trapas (armadilhas) são, em última análise, sistemas abertos. Assim, a composição de um petróleo pode ser alterada devido a processos químicos e físicos. Um exemplo de alteração química seria a maturação térmica ou a degradação microbiana, enquanto que a alteração física poderia estar relacionada à perda dos compostos leves por difusão, ou a adição de novos compostos associada a nova migração (TISSOT e WELTE, 1984).

BLANC e CONNAN (1993) definiram os principais fatores que influenciam a composição do óleo antes, durante e depois de ser acumulado na rocha reservatório (Figura 4.2). Os principais fatores que influenciam a composição do óleo na rocha reservatório são pressão e temperatura. Ambos aumentam ou decrescem com o aumento ou decréscimo da profundidade, e afetam a razão gás-óleo (RGO). Por outro lado, as condições PVT no reservatório estabelecem limites sobre o qual os processos de alteração secundária irão se processar.

Os principais processos de alteração secundária são: craqueamento térmico, desasfaltamento, segregação gravitacional, degradação, *water washing*, e fracionamento evaporativo (TISSOT e WELTE, 1984).

4.5.1 ALTERAÇÃO TÉRMICA

A alteração térmica do petróleo bem como a maturação do querogênio são processos que ocorrem sobre a influência do calor em subsuperfície. Para um dado gradiente geotérmico, ele aumenta com o aumento da profundidade devido ao soterramento e tempo de residência em uma certa temperatura. Assim, alteração térmica ou efeitos de

maturação podem ser entendidos como uma relação entre tempo e temperatura (TISSOT e WELTE, 1984).

A alteração térmica ocorre quando o reservatório que contém petróleo sofre um aumento de temperatura devido ao soterramento ou outro evento geológico. Com o aumento da temperatura e tempo de permanência na rocha reservatório, os petróleos tornam-se, mais leves devido ao craqueamento dos componentes mais pesados, em hidrocarbonetos mais leves.

As reações de craqueamento do óleo no reservatório favorecem a formação de hidrocarbonetos leves, a depleção de biomarcadores policíclicos, um aumento da razão gás-óleo (RGO), um decréscimo na densidade específica (aumento do grau API), e um decréscimo do conteúdo de enxofre (BLANC e CONNAN, 1994).

Um óleo expelido de uma rocha geradora que experimentou um alto nível de maturidade térmica também apresenta as mesmas mudanças composicionais. Conseqüentemente, torna-se difícil diferenciar o craqueamento térmico do óleo no reservatório, daquele óleo com alto grau API proveniente da expulsão de uma rocha geradora matura. Entretanto a alteração térmica do óleo no reservatório induz a uma reação de desproporcionamento que leva a formação de hidrocarbonetos gasosos e leves por um lado, e por outro lado à formação de um resíduo preto. Esse resíduo é chamado pirobetume (estruturas altamente desidrogenadas) e é indicador de craqueamento térmico no óleo original (BLANC e CONNAN, 1994).

O limite superior para ocorrência de craqueamento térmico foi observado por HORSFIELD *et al.* (1991): um valor significativo de 150 C é freqüentemente dado, mas estudos regionais produzem outros valores, por exemplo: 93-104 C no oeste do Canadá, 158 C na Itália e acima de 175-204 C na Califórnia (BLANC e CONNAN, 1994). Experimentos de pirólise e modelagem cinética, efetuados por HORSFIELD *et al.*, (1991) mostram que a geração de gás a partir do óleo pode ocorrer entre 160 e 190 C. Estas conclusões corroboram com a observação de que hidrocarbonetos líquidos podem ocorrer em campos onde o reservatório está sob efeito de temperaturas elevadas (165 C). Entretanto, as existências de fluidos líquidos em rochas profundas e quentes podem

acontecer por um efeito de retardação de alta pressão na evolução da matéria orgânica ou sobre-pressão no reservatório (PRINCE, 1982; GOFFÉ e VILLEY, 1984; DOMINE, 1991; CONNAN *et al.*, 1991; BLANC e CONNAN, 1992).

4.5.2 DESASFALTAMENTO

Outra alteração relativamente comum é o desasfaltamento, isto é, a precipitação de asfaltenos dos óleos pesados a médios pela dissolução de grandes quantidades de hidrocarbonetos gasosos no óleo e/ou hidrocarbonetos leves na faixa de C₁ a C₆ (TISSOT e WELTE, 1984).

O desasfaltamento natural pode ocorrer a partir de uma injeção de gás, como resultado de migração secundária, ou pelo craqueamento do óleo no reservatório (EVANS *et al.*, 1971; BAYLEY *et al.*, 1974; ROGERS *et al.*, 1974). Entretanto é necessário que o gás esteja dissolvido no óleo antes da precipitação dos asfaltenos, não seria efetivo, se a acumulação estivesse separada com uma capa de gás. A precipitação dos asfaltenos ocorre devido à diminuição do peso molecular médio da mistura, quando se aumenta a quantidade de hidrocarbonetos gasosos e/ou leves no reservatório (TISSOT e WELTE, 1984).

A quantidade de asfaltenos precipitada é correlacionada com a quantidade de gás dissolvido nos óleos. A figura 4.3 apresenta a correlação entre a razão gás-óleo (RGO) e a densidade específica para os óleos de Keg River e Beaverhill Lake (EVANS *et al.*, 1971). Portanto, pode-se deduzir que existe uma relação inversa entre o conteúdo de gás e os asfaltenos.

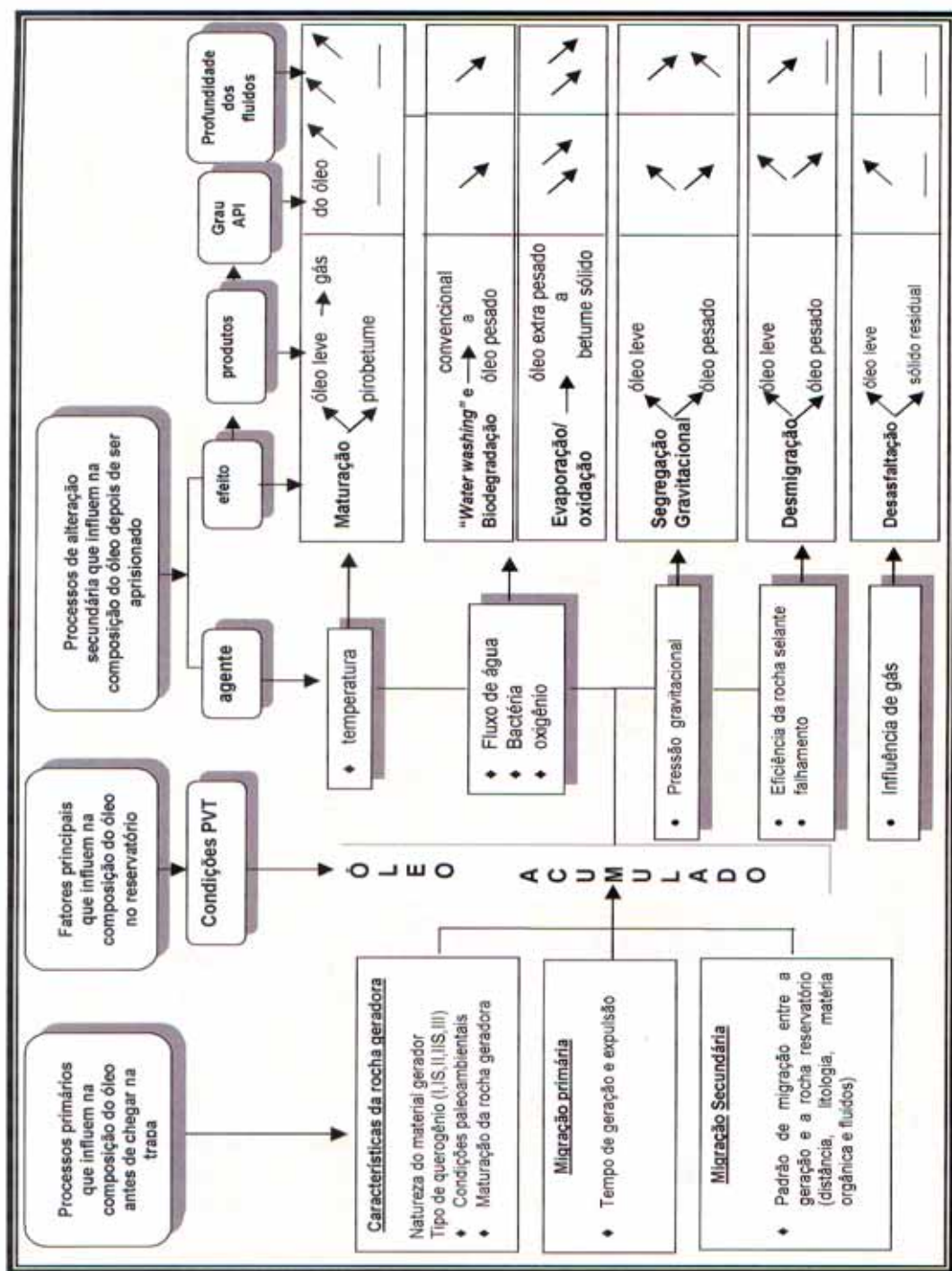


Figura 4.2: Representação esquemática dos principais fatores e processos que influenciam a composição do óleo. Setas indicadas para cima indicam um aumento; setas indicadas para baixo indicam, um decréscimo (modificado de BLANC e CONNAN, 1993)

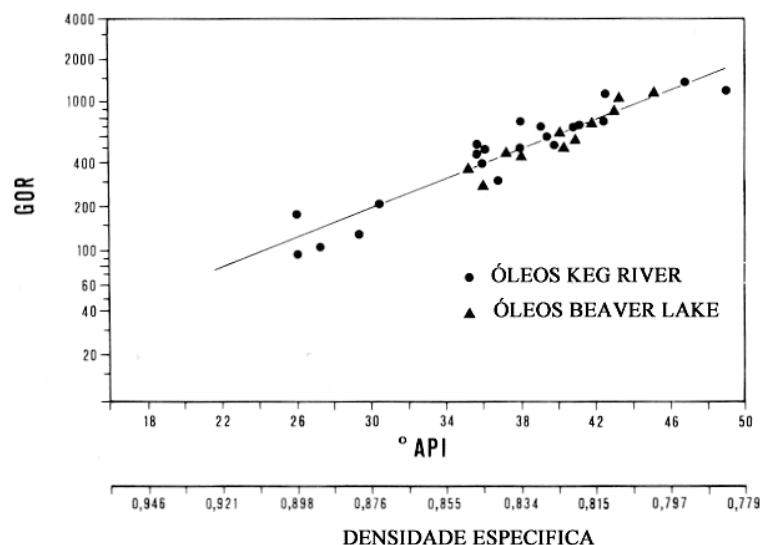


Figura 4.3: Correlação entre a razão gás-óleo (RGO) e a densidade específica para os óleos de Keg River e Beaverhill Lake (modificado de EVANS *et al.*, 1971)

É difícil distinguir desasfaltamento de alteração térmica, por que ambos processos freqüentemente ocorrem simultaneamente, e modificam a composição do óleo na mesma direção, os petróleos tendem a ficar mais leves. Entretanto, é possível esta distinção, como foi demonstrado por (ROGERS *et al.*, 1974), onde betumes no reservatório (precipitados de asfaltenos) formados por desasfaltamento, tem razão isotópica do carbono igual ao óleo original. Entretanto, os resíduos formados por alteração térmica possuem razões mais pesadas. Isto é explicado devido ao craqueamento das ligações carbono-carbono durante a alteração térmica produzirem metano isotopicamente mais leve. Simultaneamente, um resíduo de alto peso molecular é produzido, enriquecido em isótopos mais pesados.

4.5.3 BIODEGRADAÇÃO, *WATER WASHING* E OXIDAÇÃO-EVAPORAÇÃO

A alteração microbiana do petróleo, (ex. biodegradação), e a alteração denominada *water washing*, (ex. remoção dos compostos solúveis pela ação da água), são comumente observados em reservatórios de óleo localizados em áreas onde houve contato com águas meteóricas. Ambos processos de alteração são freqüentemente observados em combinação. Isto não é surpresa, pois ambos os processos são iniciados pela movimentação de água em subsuperfície. No caso de biodegradação, água meteórica carrega oxigênio dissolvido e

microorganismos para dentro do reservatório e colocando-os em contato com a interface óleo-água. A biodegradação de petróleos é uma utilização seletiva de certos tipos de hidrocarbonetos por microorganismos como fonte de carbono. Aparentemente o processo de biodegradação começa sob condições aeróbicas (TISSOT e WELTE, 1984). No caso de *water washing*, as águas, movendo-se ao longo da interface óleo-água, aparentemente extrai hidrocarbonetos solúveis seletivamente, de acordo com a solubilidade do composto, alterando, desse modo, a composição química do óleo remanescente.

Os diferentes efeitos de biodegradação dos petróleos são bem documentados na literatura por EVANS *et al.*, 1971; BAILEY *et al.*, 1973a; DEROO *et al.*, 1974; CONAN *et al.*, 1975; PETERS e MOLDOWAN, 1993). A biodegradação por microorganismos aeróbicos e/ou anaeróbicos resultam inicialmente na total ou parcial remoção de *n*-alcanos de baixo peso molecular, seguidos pelos *n*-alcanos na faixa de *n*-C₁₆ a *n*-C₂₅, e finalmente naqueles acima de *n*-C₂₅ (PETERS e MOLDOWAN, 1993). A bactéria introduzida no reservatório com água meteórica rica em oxigênio, aparentemente utiliza este oxigênio dissolvido e metaboliza principalmente certos tipos de hidrocarbonetos. Sobre condições anaeróbicas, o oxigênio necessário para a bactéria é derivado de íons de sulfato dissolvidos. A remoção seletiva de hidrocarbonetos pela bactéria foi mostrada por PETERS e MOLDOWAN, 1993. A Figura 4.4 mostra os efeitos progressivos causados pela biodegradação sobre a composição dos óleos.

A biodegradação de hidrocarbonetos também depende de condições óxicas-anóxicas do aquífero e dos nutrientes da água em contato com óleo. Quando os nutrientes (nitrogênio e fósforo) são depletados, a biodegradação preferencialmente começa pelos aromáticos, e os alcanos não são removidos. Sobre condições mais favoráveis (ex. meio rico em oxigênio e nutrientes), ambos alcanos e aromáticos são atacados simultaneamente (FEDORAK *et al.*, 1983). Complementando, foi demonstrado que a biodegradação anaeróbica de alcanos é possível com a presença da bactéria sulfato-redutora (BAILEY *et al.*, 1973b; ZOBELL, 1973; CONNAN e ORGEVAL, 1976; AERCKERSBERG *et al.*, 1991). Embora, o principal processo efetivo de biodegradação parece acontecer através de caminhos aeróbicos (TISSOT e WELTE, 1984).

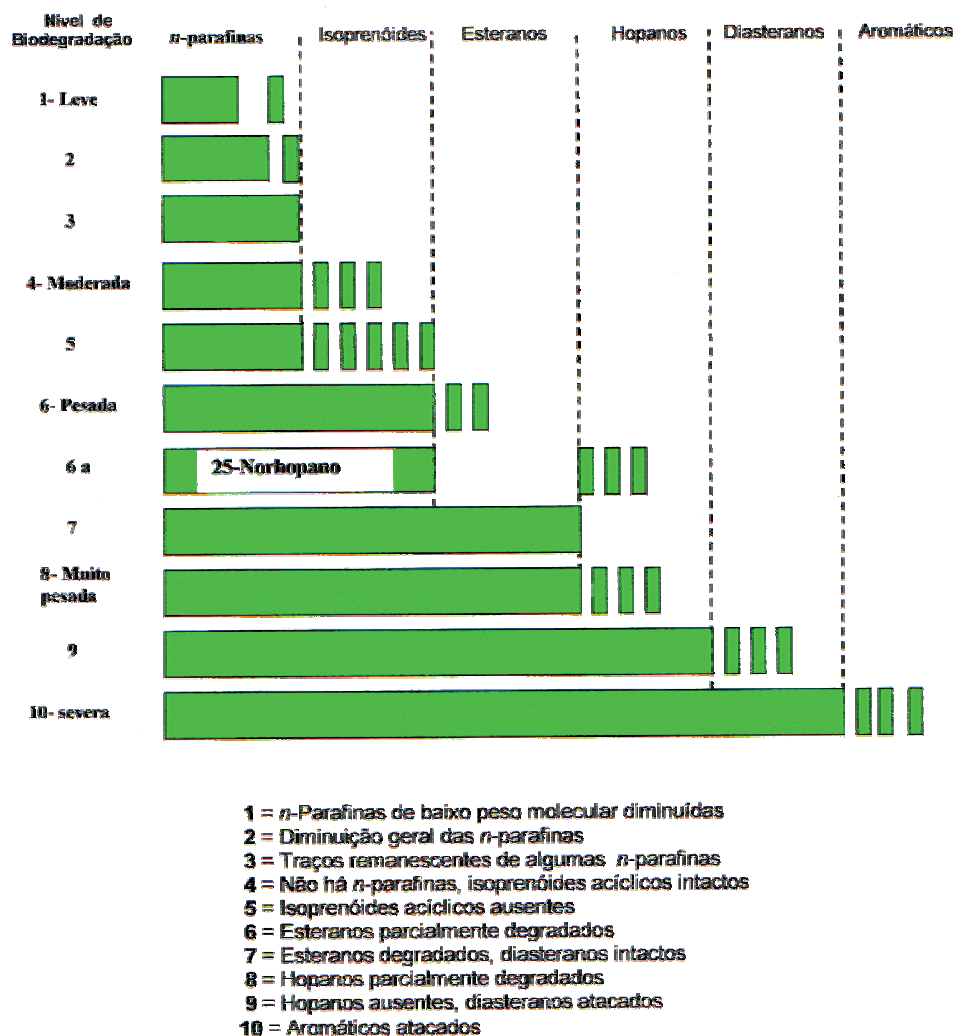


Figura 4.4: Efeitos progressivos da biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de PETERS e MOLDOWAN, 1993)

De acordo com PETERS e MOLDOWAN, 1993 as bactérias anaeróbicas (como as sulfato-redutoras) podem oxidar hidrocarbonetos, mas provavelmente de maneira bem menos eficiente e mais lentamente do que as aeróbicas, ainda que em termos de tempo geológico, esta diferença na taxa de biodegradação seja insignificante. As bactérias aeróbicas podem catalisar o óleo se ocorrerem as seguintes condições: entrada de água com oxigênio em sub-superfície; temperaturas não superiores à faixa entre 65 e 80 °C, pois em temperaturas superiores as bactérias não resistem e morrem, e petróleo sem H₂S (pois envenenam as bactérias) (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

A disponibilidade de oxigênio é muito limitada como um aceptor de elétrons para respiração microbiana em muitos reservatórios de petróleo (WILKES *et al.*, 2001). Assim, a capacidade de microorganismos oxidarem hidrocarbonetos sob condições estritamente anóxicas, foi muito importante para o entendimento da degradação de óleos. Hoje se sabe que os tipos mais comuns de respiração anaeróbica (denitrificação, sulfato redução e redução de ferro), e mesmo a metanogênese podem fornecer aceptores de elétrons para uma específica oxidação de hidrocarbonetos. De acordo com WILKES *et al.* (2001), existem evidências de que diferentes tipos de bactérias iniciam a mineralização de hidrocarbonetos através de reações de ativação via enzima-radical. WILKES *et al.* (2001), sugerem dois exemplos de reações de degradação anaeróbica em óleos. O primeiro exemplo é da bactéria sulfato redutora e o segundo da bactéria denitrificadora. Eles sugerem que, baseados em todos os conhecimentos, a atividade da bactéria anaeróbica em reservatórios de petróleo pode ser traçada por: mudança composicional específica no óleo, transformação específica de produtos por caminhos anaeróbicos e o fracionamento isotópico do carbono do hidrocarboneto residual. RABUS *et al.* (2001) concordando com o princípio proposto por WILKES *et al.* (2001) sugeriram outras reações para degradação anaeróbica. STETTER (2001), estudou a comunidade bacteriana em altas temperaturas e pressões, representando o modo de vida anaeróbico, e afirma que a taxa de biodegradação vai depender da disponibilidade de aceptores de elétrons anaeróbicos.

A biodegradação do petróleo em conexão com água meteórica é amplamente documentada na literatura, apesar de ainda existirem muitas dúvidas entre os processos de biodegradação aeróbica e anaeróbica, entretanto, os processos e efeitos do *water washing* são menos descritos.

A principal razão da dificuldade de distinguir os dois processos é que tanto biodegradação quanto *water washing* modificam o petróleo do mesmo modo, os óleos tornam-se mais pesados. Entretanto, *water washing* normalmente deve ter efeitos menos severos na composição do petróleo, mas aparentemente em muitos casos eles aparecem paralelos.

O *water washing*, resulta na remoção dos hidrocarbonetos mais solúveis em água. A solubilidade individual de hidrocarbonetos são uma boa medida para a suscetibilidade do

processo de *water washing*, assim, de acordo com a solubilidade, os aromáticos (principalmente benzeno e tolueno) são primeiramente removidos do petróleo, seguidos dos alcanos leves e depois os naftenos (CONNAN, 1984; PALMER, 1984; LAFARGUE e BAKER, 1988).

Mudanças composicionais do petróleo durante o *water washing* sem biodegradação foi proposta por LAFARGUE e BARKER (1988). São eles: (1) decréscimo na quantidade de aromáticos e *n*-alcanos enquanto os naftenos são inalterados, (2) remoção parcial dos aromáticos C_{15+} , enquanto os alcanos C_{15+} não são afetados, e (3) decréscimo em compostos aromáticos contendo enxofre (especialmente os benzotiofenos), enquanto a fração saturada $C_{15}-C_{20}$ continua inalterada. Recentemente, fenóis foram propostos como indicadores sensíveis de *water washing* (IOPPOLO *et al.*, 1991).

Uma forma de degradação mais extrema ocorre através de evaporação e oxidação de óleos na superfície. Exudações de óleos em superfície são sempre biodegradados e também oxidados por processos inorgânicos. Compostos voláteis são perdidos por evaporação. Conseqüentemente muitos óleos são sempre pesados, enriquecidos em compostos NSO e com aparência de asfalto. Se a oxidação e erosão continuarem, todos os componentes dos óleos são removidos ou destruídos (BLANC e CONNAN, 1994).

4.5.4 SEGREGAÇÃO GRAVITACIONAL

Normalmente, o grau API aumenta à medida que aumenta o soterramento do reservatório portador de hidrocarboneto. Entretanto, algumas situações reversas tem sido observadas (EVANS *et al.*, 1971; PRINCE, 1980; UNGERER *et al.*, 1984), que não podem ser atribuídas a diferenças de maturação térmica entre óleo e rocha geradora. Esse fenômeno não é muito bem entendido, entretanto duas explicações são propostas: (1) um simples processo gravitacional, onde moléculas grandes e pesadas se dirigem para o fundo da coluna de óleo, ou (2) um fenômeno de “gravidade invertida”, que envolve grande quantidade de gás dissolvido e baixa pressão no topo do reservatório. SILVERMAN (1965) previamente descreveu um fenômeno similar chamado de processo de condensação retrograda. Entretanto, o decréscimo do grau API com a profundidade deve ser descrito

como segregação gravitacional, se outras possíveis causas forem definitivamente descartadas.

4.5.5 OUTROS TIPOS DE ALTERAÇÃO

Além dos processos de alteração já descritos, existem ainda outros processos que podem afetar a composição do petróleo. Existem mudanças composicionais induzidas pela seletiva perda da mistura de hidrocarbonetos através de remobilização, devido à perda de eficiência do selo. A remobilização pode ser devida a uma maior permeabilidade do selo, ou pode ser consequência de uma ruptura natural do selo, durante um evento tectônico como um falhamento. Casos de perdas por difusão foram descritas por PHILIPP *et al.*, 1963 e SMITH *et al.*, 1971. Entretanto, a existência de campos de gás, formados no Paleozóico, é a prova da baixa eficiência do processo em geral.

Perdas por difusão são graduais e aumentam com; a proximidade do reservatório a superfície, duração geológica e por mudanças durante vazamentos induzidos por eventos tectônicos, podem ser mais severos e mais ou menos instantâneos. Profundas mudanças na composição química dos óleos podem ser esperadas por migração-separação, como descrito por SILVERMAN, 1965. Para migração-separação com consecutiva mudança composicional, o sistema fluido de uma única fase tem primeiro que ser convertido em um sistema de duas fases, como por exemplo, a liberação da pressão, durante o falhamento. Na figura 4.5, este processo é esquematicamente representado, com a preferencial migração da fase móvel vapor. A fase vapor é separada do líquido. Como o vapor migra para posições mais rasas de trapeamento, as condições de redução da pressão e temperatura podem causar a reversão do vapor em uma acumulação de duas fases por condensação retrograda. Este processo pode continuar, em direção ascendente, assim reservatórios contendo hidrocarbonetos mais leves podem ser encontrados. Devido a este processo um novo reservatório pode ser formado contendo um óleo com alto grau API, em contraste com o óleo de baixo grau API deixado no reservatório original.

Outros autores costumam denominar este processo de alteração, de fracionamento evaporativo, que é proposto para descrever o fenômeno envolvendo a alteração secundária do óleo no reservatório. Primeiramente, o óleo é parcialmente vaporizado no reservatório;

segundo, o gás, é conduzido através de falhas para formar uma acumulação independente de gás condensado; terceiro o óleo residual é evidência de fracionamento. Devido à perda de leves, haverá um aumento do conteúdo de aromáticos e hidrocarbonetos naftênicos em relação às parafinas no óleo residual (THOMPSON, 1987 e 1988) o que corrobora com o processo proposto por SILVERMAN (1965).

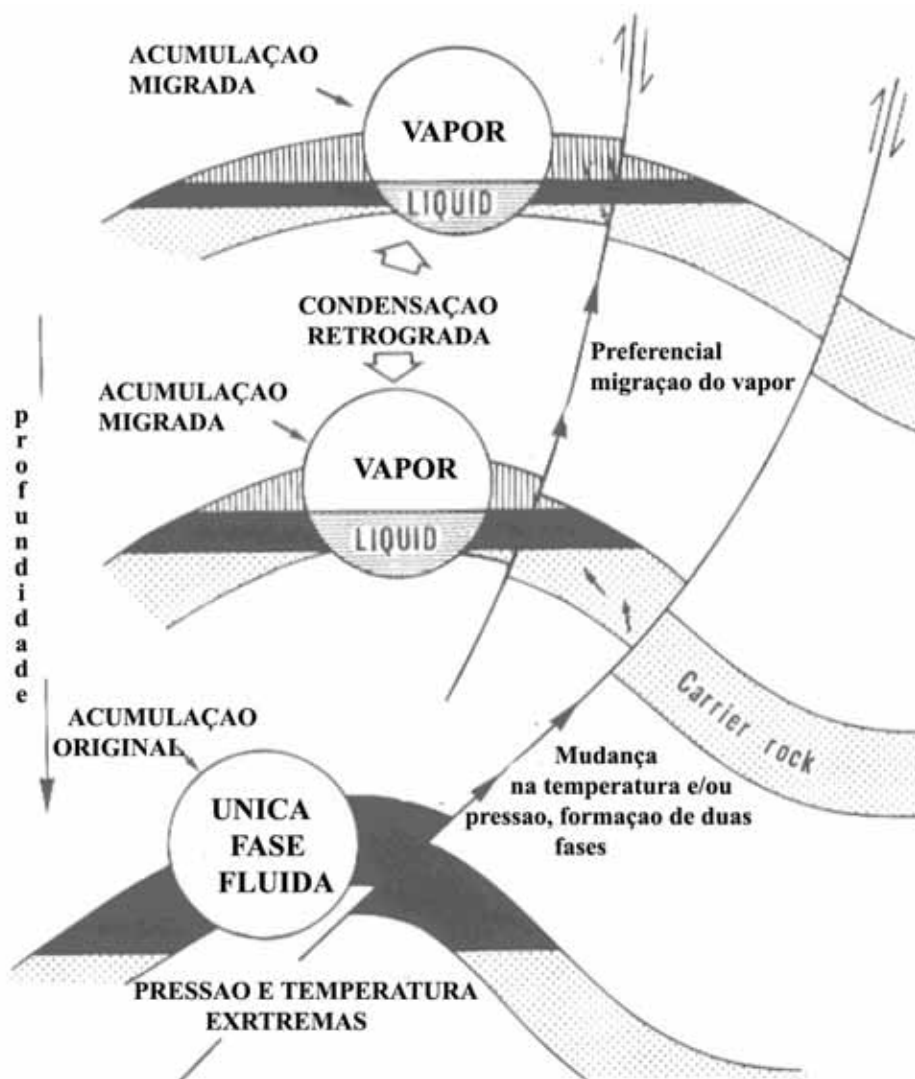


Figura 4.5: Principais estágios consecutivos dos efeitos de migração-separação na composição química de petróleos. Neste esquema a acumulação original era uma única fase fluida (modificado de SILVERMAN, 1965)

CAPÍTULO 5:

5 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ÓLEOS

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo trata da caracterização geoquímica de óleos. Esta caracterização foi efetuada a partir de parâmetros globais (*bulk parameters*), cromatografia líquida, cromatografia gasosa e por biomarcadores. Ao todo foram analisadas vinte e seis amostras de óleo coletadas nos campos de Fazenda São Rafael (7 amostras) e Fazenda Santa Luzia (19 amostras), que produzem hidrocarbonetos em reservatórios da Formação São Mateus, de idade albiana, na Bacia do Espírito Santo.

Os hidrocarbonetos produzidos pertencem ao Sistema Petrolífero Cricaré-Mucuri/Urucutuca(!), definido por óleos lacustres gerados pela seção *rift*, representada por folhelhos pretos, da Formação Cricaré, de idade neobarremiana/eoaptiana (Jiquiá) depositados em grandes lagos, cuja salinidade das águas variaram de doce/salobra a salina (FROTA, *et al.*, 1997). Os reservatórios principais são representados pelos arenitos da Formação São Mateus.

O objetivo da caracterização é confirmar o paleoambiente de deposição da rocha geradora, determinar a evolução térmica do óleo, e a intensidade de biodegradação. Serão considerados os blocos de produção adotados pelos geólogos e engenheiros responsáveis pelo desenvolvimento dos respectivos campos (Tabela 5.1). Assim, foram considerados os blocos de Fazenda Santa Luzia norte, centro e sul, para este campo, e os blocos do FAJ-2 e FSR-2 para o Campo de Fazenda São Rafael (Figura 5.1).

As amostras foram coletadas de vinte e cinco poços produtores. No poço FSL-27 foram coletadas duas amostras, uma do intervalo produtor, e outra referente a um intervalo que estava sendo testado. Esta segunda amostra será designada como FSL-27 T para diferenciar da outra.

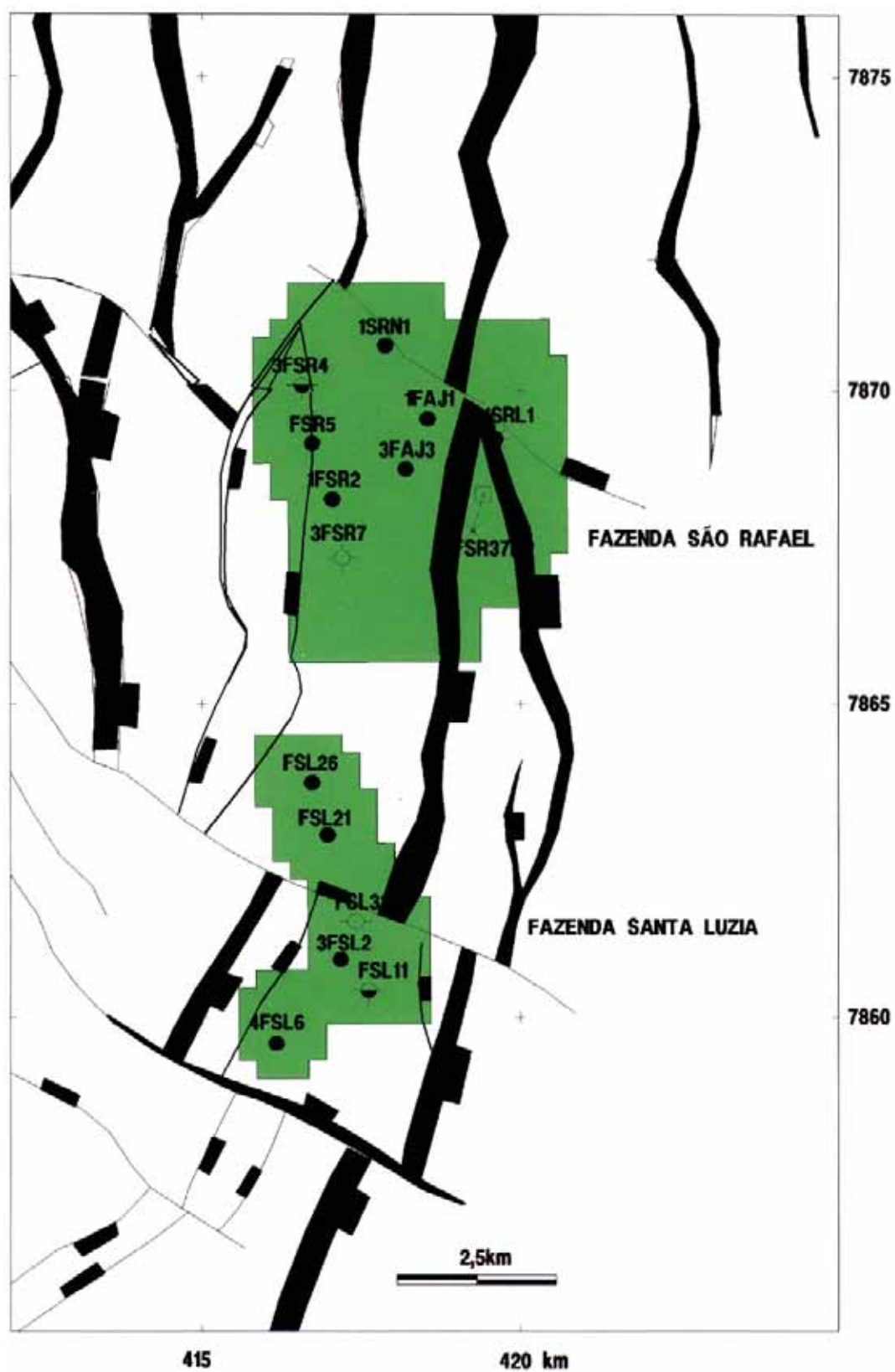


Figura 5.1: Limites dos campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia com principais

Tabela 5.1 – Dados gerais sobre as amostras de óleo analisadas.

CAMPO	BLOCO PRODUÇÃO	POÇO	TOPO	BASE	RESERVATÓRIO
Fazenda São Rafael	FSR-2	1-FSR-2-ES	1840	1849	SM3
Fazenda São Rafael	FAJ-2	7-FSR-8D-ES	2071	2180	SM34
Fazenda São Rafael	FAJ-2	7-FSR-11D-ES	1802	1960	SM1
Fazenda São Rafael	FAJ-2	1-IP4-ES	1883	1921	SM34
Fazenda São Rafael	FAJ-2	4-FAJ-2-ES	1884	1975	SM35/19/34
Fazenda São Rafael	FAJ-2	3-FAJ-3-ES	1828	2098	SM19/34
Fazenda São Rafael	FAJ-2	3-FAJ-4D-ES	1893	2082	SM34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	4-FSL-3-ES	1653	1790	SM35/19/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	3-FSL-12-ES	1617	1774	SM19/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-14-ES	1727	1793	SM34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-20-ES	1698	1741	SM34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-21-ES	1712	1825	SM35/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-22-ES	1711	1780	SM34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-23-ES	1604	1847	SM35/19
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-24-ES	1698	1835	SM35/19/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-25-ES	1731	1816	SM35/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-26-ES	1709	1802.5	SM35/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-27-ES	1685	1726	SM19/34
Fazenda Santa Lúzia	FSL norte	7-FSL-27 T-ES	1887	1908	SM1
Fazenda Santa Lúzia	FSL centro	1-FSL-1A-ES	1877	2030	SM1/3
Fazenda Santa Lúzia	FSL centro	3-FSL-2-ES	1808	1997	SM1/4/3
Fazenda Santa Lúzia	FSL centro	7-FSL-5-ES	1911	2026	SM4/3
Fazenda Santa Lúzia	FSL centro	7-FSL-10-ES	1821	2063	SM1/4/3
Fazenda Santa Lúzia	FSL sul	4-FSL-6-ES	1704.5	1827	SM14/17
Fazenda Santa Lúzia	FSL sul	7-FSL-13-ES	1608	1784	RG/SM14/17
Fazenda Santa Lúzia	FSL sul	7-FSL-18D-ES	1711	1856	SM14/17

5.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Cada uma das vinte e seis amostras de óleo, coletadas em abril de 1999, foram separadas em frações de saturados, aromáticos, e heterocompostos (NSO), que inclui as resinas e asfaltenos, além do percentual de perda. Esta perda é inerente ao método de análise empregado (MPLC), e ocorre principalmente com os compostos polares (NSO), que por serem constituídos por moléculas complexas, resinas e asfaltenos, podem ficar parcialmente retidos na coluna cromatográfica. Secundariamente pode ocorrer perda

devido à evaporação de compostos leves, tanto parafinas de baixo peso molecular, quanto também dos aromáticos mais leves. Pode-se constatar que os poços pertencentes aos blocos do FAJ-2, FSR-2, e FSL-centro apresentam as amostras com os maiores teores de saturados. As variações nos percentuais das frações de saturados, aromáticos, e nos compostos NSO (resinas e asfaltenos) vai refletir na qualidade ($^{\circ}$ API) do óleo.

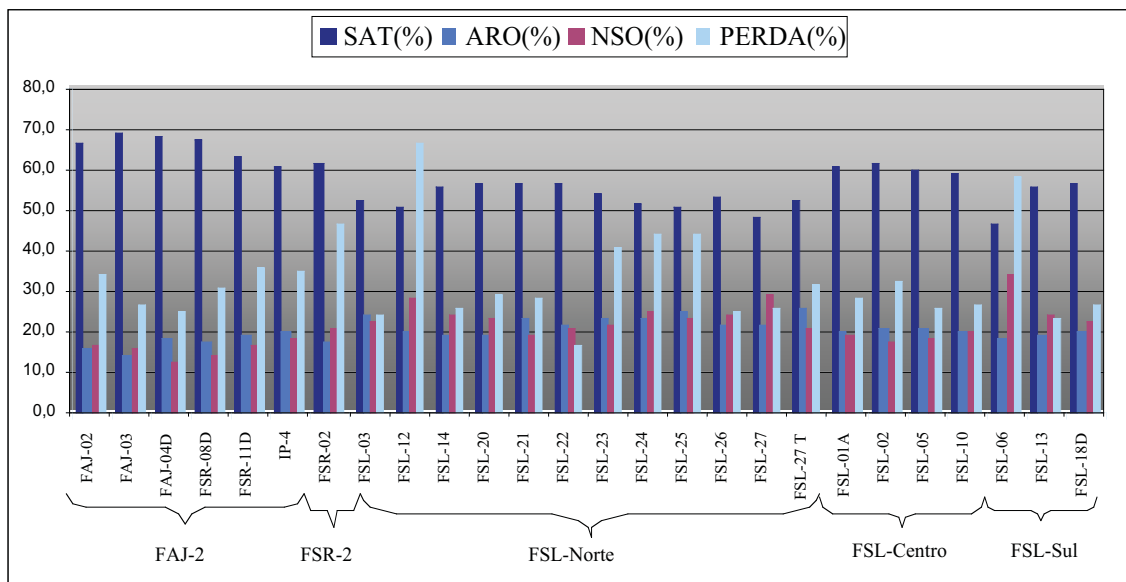


Figura 5.2 – Distribuição das frações obtidas por cromatografia líquida.

Na tabela 5.2 são apresentados os valores de médias aritméticas e desvios padrões para cada um dos blocos de produção. Ao lado da designação de cada um dos blocos consta, entre parênteses, o número de amostras consideradas nos cálculos. A preponderância de saturados, assim como a menor proporção de NSO, nos blocos FSR-2, FAJ-2 e FSL-Centro pode ser confirmada.

Segundo CONNAN, 1984 e PETERS e MOLDOWAN, 1993, e HUNT, 1996, as variações nos percentuais dessas frações podem ser o reflexo de variações composicionais em óleos. Outros resultados serão adicionados aqueles de cromatografia líquida permitindo que correlações sejam feitas entre os novos parâmetros e os teores aqui determinados.

Tabela 5.2: Teores médios das frações obtidas por cromatografia líquida, onde μ (%): Média Aritimética e δ : Desvio Padrão.

BLOCO	SATURADOS		AROMÁTICOS		NSO		PERDA	
	μ (%)	δ	μ (%)	δ	μ (%)	δ	μ (%)	δ
FAJ-2 (6)	66,7	3,1	17,6	2,2	15,5	2,0	31,3	4,4
FSR-2 (1)	61,9	-	17,4	-	20,6	-	47,1	-
FSL-N (12)	53,6	2,6	22,6	2,0	23,8	2,7	33,2	13,0
FSL-C (4)	60,6	1,0	20,5	0,6	18,9	1,3	28,6	3,0
FSL-S (3)	53,4	5,5	19,2	0,9	27,4	6,4	36,4	19,5

5.3 PARÂMETROS GLOBAIS

Os parâmetros derivados de biomarcadores e não-biomarcadores são empregados em conjunto para permitir maior segurança na interpretação da origem da matéria orgânica responsável pela geração de hidrocarbonetos, do ambiente deposicional, e da correlação entre amostras (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Logo, os parâmetros globais (*bulk parameters*), que englobam o grau API, o conteúdo de enxofre, níquel e vanádio, e a razão isotópica do carbono, devem ser correlacionados entre si e com as demais informações disponíveis.

O °API é uma medida de densidade de petróleos líquidos (Capítulo 4). Óleos com maior °API são mais evoluídos termicamente que os de menor valor (TISSOT e WELTE, 1984; HUNT, 1996).

A quantidade de enxofre (%S) é baixa em todas as vinte e seis amostras analisadas. Os valores máximos e mínimos correspondem respectivamente às amostras dos poços FSL-13 e FSL-27 (0,41%) e FSR-02 (0,03%). Estes baixos teores são compatíveis com óleos gerados a partir de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre, cuja salinidade varia entre salgada e salobra (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A tabela 5.3 (Anexo 3) sumariza os resultados dos parâmetros globais para cada uma das vinte e seis amostras.

A figura 5.3 apresenta a distribuição do °API, enxofre S (%), razão entre os metais, e da razão isotópica do carbono do óleo. Os valores foram normalizados para representação em mesma escala. Os óleos referentes aos blocos FAJ-2, FSR-2, e FSL-centro, com exceção do óleo do FSL-10, são os que apresentam as maiores densidades API, menores concentrações de metais, e são os isotopicamente mais leves. De modo oposto, o óleo do poço FSL-27, situado no Bloco FSL-centro, apresenta o menor °API, a mais alta concentração de metais, e isotopicamente é o mais pesado.

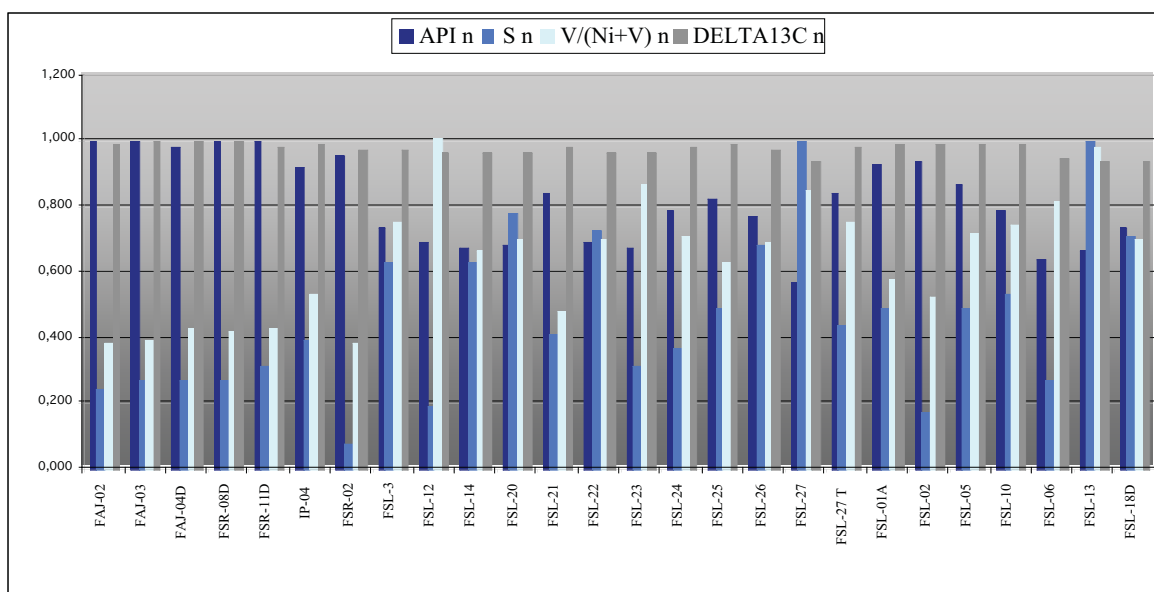


Figura 5.3 – Gráfico de barras com resultados dos parâmetros globais.

Todas as conclusões a respeito da semelhança entre óleos empregando os parâmetros globais requerem que seja levada em conta a evolução térmica das amostras. O conteúdo de metais e enxofre diminui com o aumento da maturação (isto é, API), para um dado tipo de óleo (PETERS E MOLDOWAN, 1993).

As moléculas de clorofila perdem magnésio durante a deposição. Durante a diagênese, tanto o vanádio quanto o níquel se complexam às porfirinas no lugar do magnésio. As porfirinas são introduzidas no óleo a partir da rocha geradora, e levam à distribuição de níquel/vanádio com elas. A concentração de níquel e vanádio no óleo é milhares de vezes maior do que seria se esses elementos não estivessem complexados à estruturas orgânicas (HUNT, 1995). Segundo este mesmo autor, ocorre aumento no conteúdo destes metais com a diminuição do °API, isto seria reflexo do aumento das estruturas de porfirina na fração mais pesada do óleo (resinas e asfaltenos).

As figuras 5.4, 5.5, e 5.6 apresentam diversas correlações entre API, metais, enxofre, correlacionando com o teor de saturados. As principais características são as seguintes:

- os maiores valores de °API (óleos mais evoluídos termicamente) correspondem a óleos com maior teor de saturados e menores de metais e enxofre, o inverso ocorre naquelas com menores densidades API;
- os maiores valores de API estão concentrados em óleos do Campo de Fazenda São Rafael e no bloco central do Campo de Fazenda Santa Luzia.

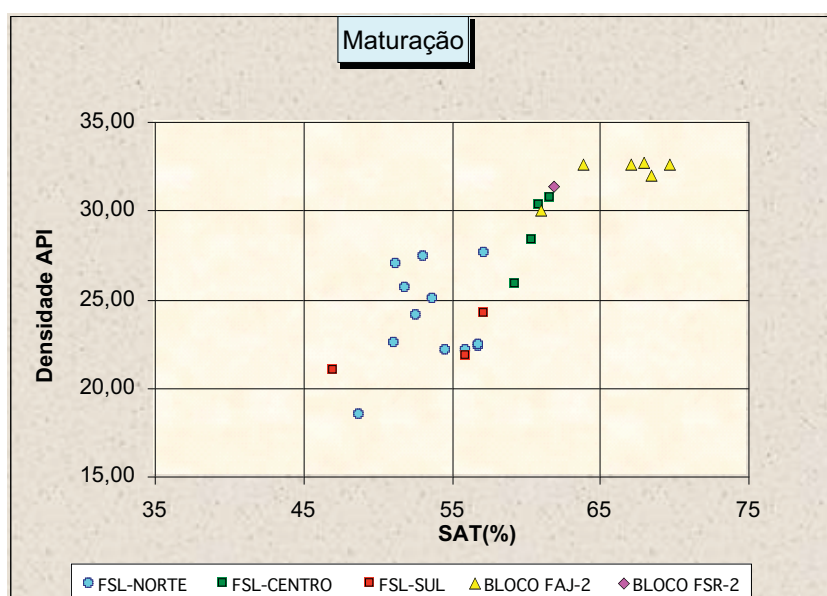


Figura 5.4: Aumento do teor de saturados com incremento do API.

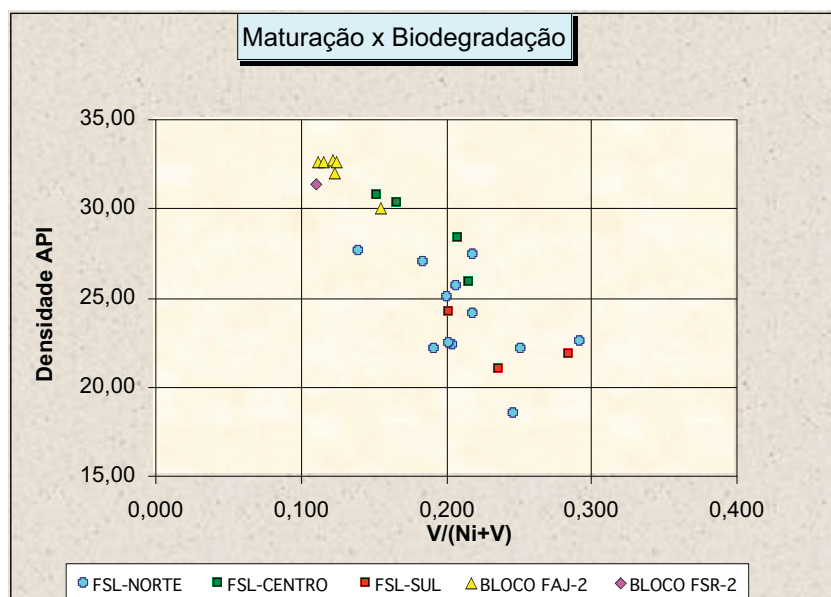


Figura 5.5: Diminuição da concentração de níquel e vanádio com aumento do API.

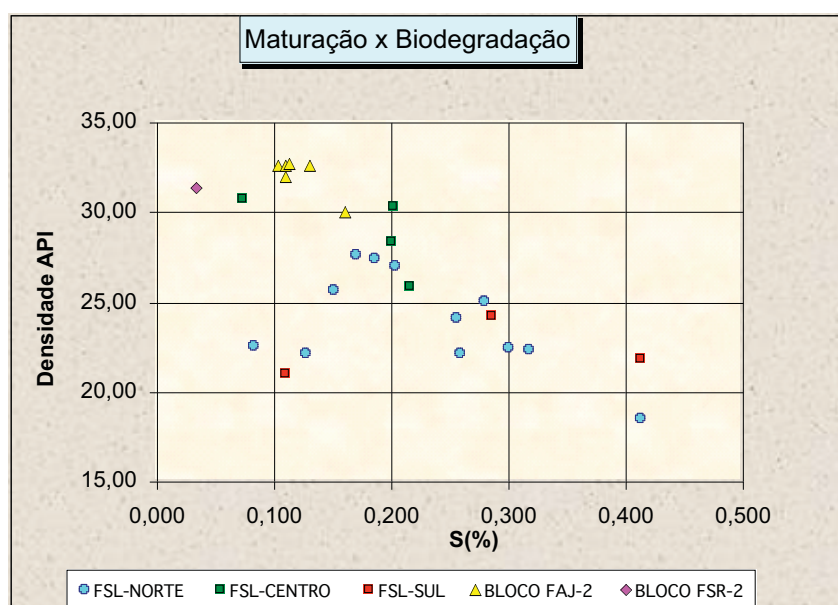


Figura 5.6: Tendência de diminuição do teor de enxofre com aumento do API.

Como ressaltado por PETERS & MOLDOWAN (1993), as concentrações de níquel e vanádio podem ser empregadas para classificar e correlacionar petróleos. Óleos de ambiente marinho carbonático ou siliciclástico tendem a não ser parafinicos (*low wax*), moderado a alto valor de enxofre, alta concentração de níquel e vanádio, e baixa razão Ni/V, geralmente iguais ou menores que um (BARWISE, 1990). Óleos gerados em ambiente lacustre em geral são parafinicos (*high wax*), tem baixa quantidade de

enxofre, e alta razão Ni/V (>2). Óleos não-marinhos derivados de matéria orgânica rica em vegetais superiores são parafínicos, possuem baixo valor de enxofre, e quantidade de metais muito baixa (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Como pode ser constatado na tabela 5.3 (Anexo 3), todas as amostras possuem esta razão com valor maior que 2, sendo portanto uma indicação de origem lacustre.

Diferenças na composição isotópica entre produtos naturais são úteis a vários propósitos, incluindo a correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Estas variações são controladas por fracionamento isotópico, que ocorre quando há transferência de carbono de uma espécie química para outra, ou de uma fase à outra (HOEFS, 1980; DEINES, 1980). No caso do carbono, existem dois isótopos estáveis mais abundantes, o ^{12}C e o ^{13}C . O primeiro é dito “leve” e o último é denominado “pesado”. Dados de isótopos estáveis são apresentados como “delta” – valores (δ) representando o desvio em partes por mil (‰) a partir de um padrão internacional, que geralmente é o carbonato formado exclusivamente pela espécie *Belemnitella americana*, de idade cretácica da *Peedee Formation* dos Estados Unidos, sendo grafada como $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰).

Segundo SOFER (1984), um óleo pode tornar-se isotopicamente mais pesado (mais enriquecido em ^{13}C) com a evolução térmica, enquanto HUGHES *et al.* (1985) afirmam que ele pode tornar-se isotopicamente mais leve, dependendo sobre qual fração do óleo segregado foi efetuada amostragem. Segundo BAILEY *et al.* (1973), e PETERS e MOLDOWAN (1993), a ação bacteriana pode mudar a composição isotópica do carbono de óleos, tornando-os mais pesados (enriquecidos em ^{13}C). PETERS & MOLDOWAN (1993) chamam atenção para o fato de que processos secundários podem causar variações na composição de óleos relacionados (p. ex., percentagem de saturados e aromáticos) e podem, portanto, resultar em diferenças nas suas composições isotópicas. Os óleos do Campo de Fazenda São Rafael são isotopicamente mais leves (mais depletados de ^{13}C) enquanto os do Bloco FSL-sul, e o do poço FSL-27 são os mais pesados (mais enriquecidos em ^{13}C). A relação observada (Figura 5.7) deste parâmetro com o API indica que a razão isotópica do carbono dos óleos está mais associada a biodegradação que a evolução térmica

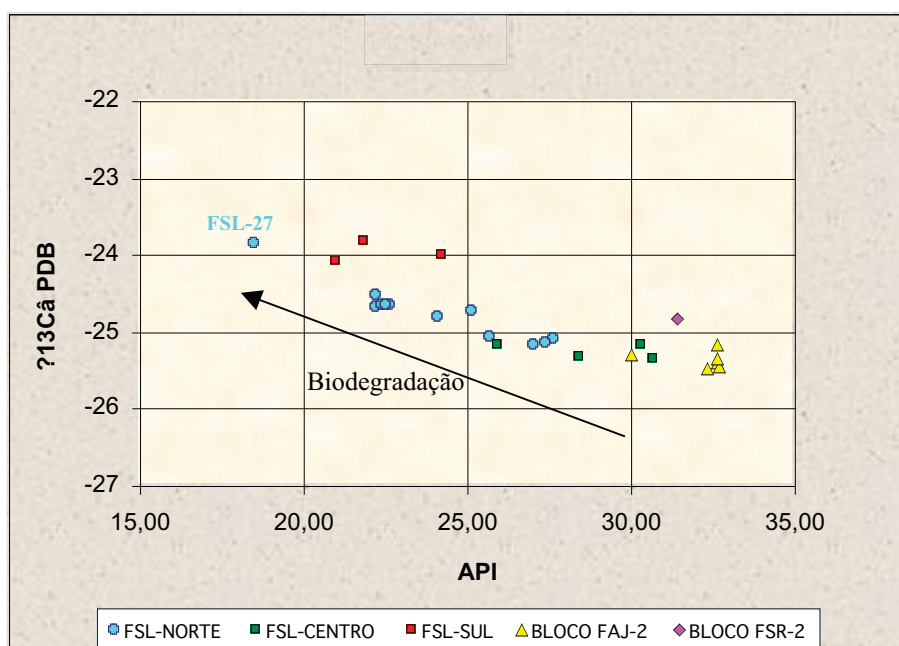


Figura 5.7: Correlação entre a razão isotópica do carbono do óleo total e o °API.

5.4 CROMATOGRAFIA GASOSA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

Um cromatograma gasoso da fração óleo total (*whole oil*) apresenta a distribuição das parafinas normais (cadeias lineares), que geralmente são os picos dominantes no registro, das ramificadas, também denominadas isoparafinas, que ocorrem como picos menores entre as parafinas normais, das cíclicas (ou naftências), que também ocorrem como picos menores entre as parafinas normais, e de compostos aromáticos. (Figura 5.8).

A distribuição das parafinas normais em um cromatograma gasoso traz indicação sobre a origem da matéria orgânica que gerou o óleo. Por exemplo, àqueles originados de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre tendem a serem mais ricos em parafinas normais menores que nC_{17} (PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996). Nas figuras 5.9 e 5.10, estão representadas as principais características observadas nos cromatogramas gasosos dos óleos analisados. Pode-se observar que há predomínio parafinas normais mais leves que nC_{17} , sugerindo contribuição de matéria orgânica de origem lacustre para os óleos. Nos sumários geoquímicos do anexo 1 estão disponibilizados todos os registros cromatográficos.

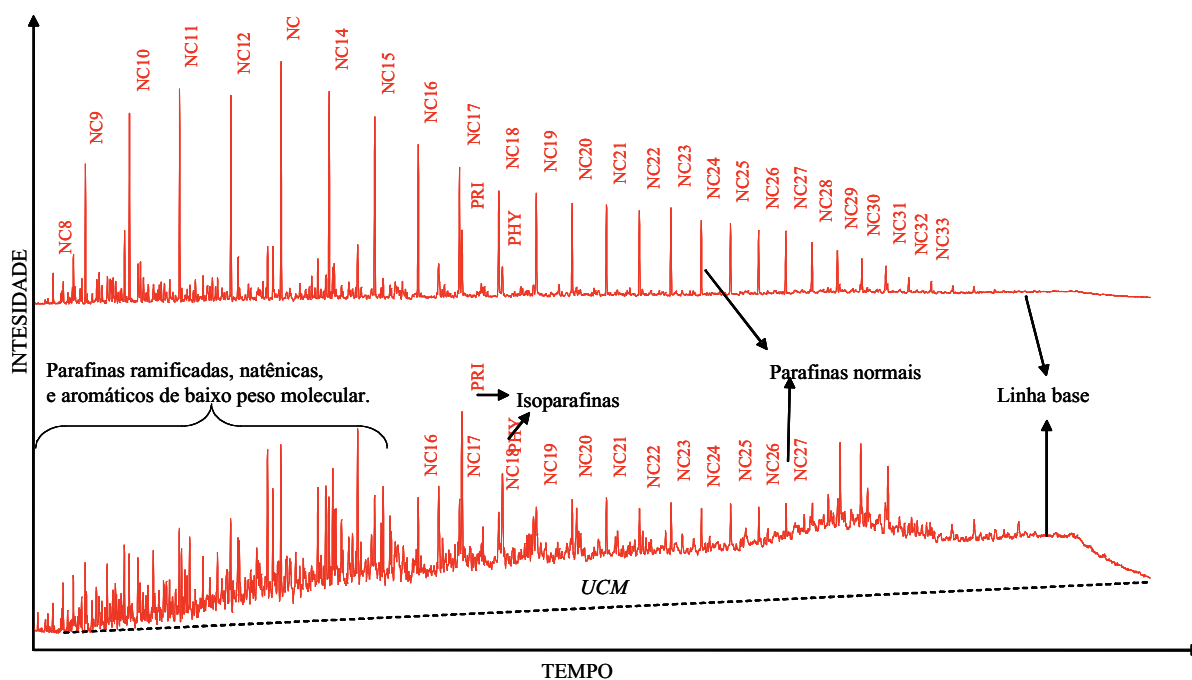


Figura 5.8: Exemplos de cromatogramas gasosos destacando alguns elementos característicos.

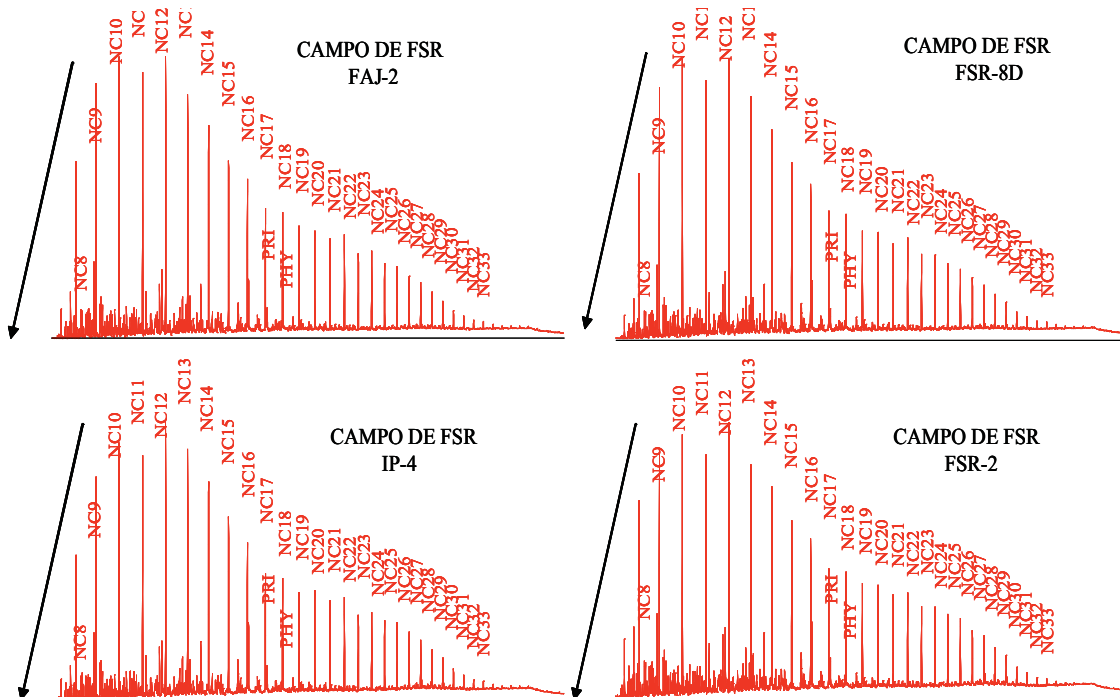


Figura 5.9: Exemplos de cromatogramas gasosos de amostras de óleo do Campo de Fazenda São Rafael. Observar uma maior abundância relativa de parafinas normais menor que C_{17} , predomínio das parafinas normais C_{17} e C_{18} , em relação as isoparafinas PRI e FIT e linha base plana. O decréscimo das parafinas normais menores que C_{11} indica perdas de compostos mais leves.

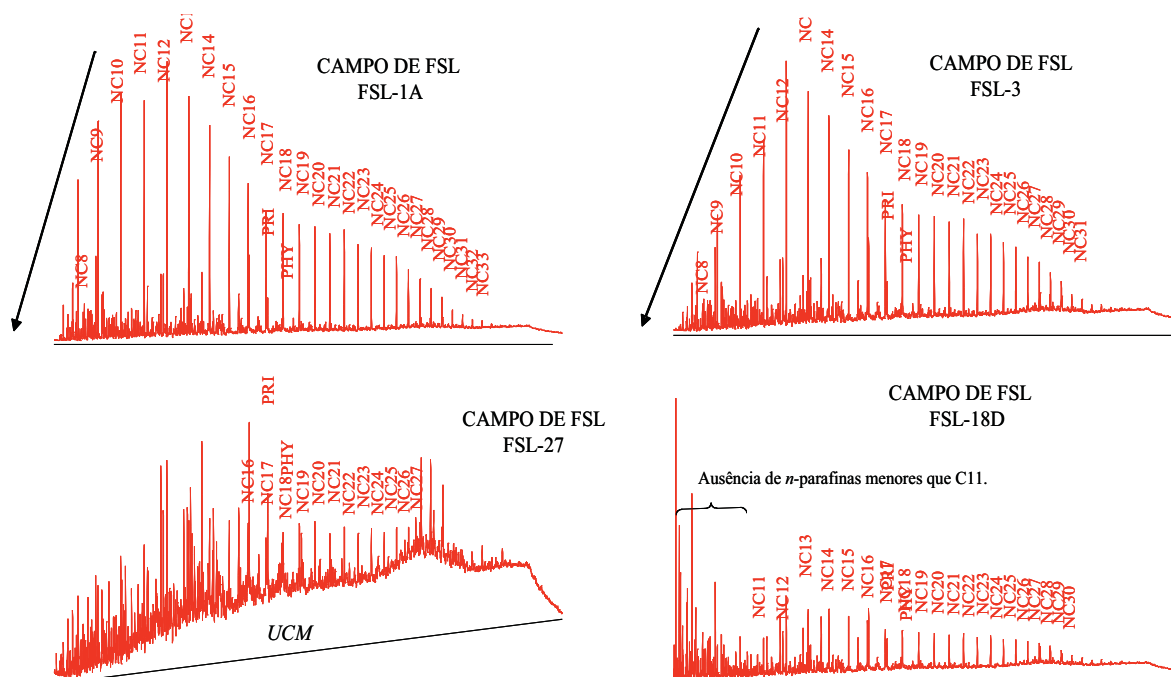


Figura 5.10: Exemplos de cromatogramas gasosos de amostras de óleo do Campo de Fazenda Santa Luzia. As amostras do poços FSL-1A e 3 apresentam: indicação de perda por evaporação de compostos menores que a parafina n -C₁₃, linha base relativamente plana e as parafinas n -C₁₇ e n -C₁₈ maiores que as isoparafinas PRI e FIT, respectivamente. As outras duas amostras apresentam características cromatográficas de biodegradação mais acentuada.

A informação paleoambiental obtida através da distribuição das n -parafinas pode, entretanto, ser modificada tanto pela evolução térmica do querogênio, que tende a deslocar todo o envelope de parafinas em direção aos compostos de peso molecular mais baixo (maior craqueamento térmico), quanto pela biodegradação, que causa primeiramente a remoção das n -parafinas de mais baixo peso molecular (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Em petróleos muito biodegradados a linha base perde linearidade, adquirindo a forma de uma “rampa”. A área abaixo da linha base é ocupada por compostos não resolvidos pelo método cromatográfico, também denominada “mistura complexa não resolvida” (*unresolved complex mixture* – UCM) (MILNER *et al.*, 1977; RUBISTEIN *et al.*, 1977; KILLOPS & AL-JUBOORI, 1990). Principalmente nas amostras referentes ao Campo de Santa Luzia, e com mais intensidade na referente ao poço 7-FSL-27 (Figura 5.10), esta feição é mais pronunciada, indicando deste modo à existência de biodegradação nos óleos. Nas amostras do Campo de São Rafael esta feição é menos notada (Figura 5.9).

De acordo com CONNAN (1984) a biodegradação é iniciada pela alteração das parafinas normais na região entre C_{10} - C_{15} , prosseguindo em direção às outras parafinas. A biodegradação incipiente pode então ser identificada pela forma côncava na porção inicial do envelope de parafinas normais. Esta feição típica é encontrada no cromatograma gasoso do óleo do poço FSL-20 (Figura 5.11).

Aspecto côncavo na
porção inicial do
cromatograma gasoso.

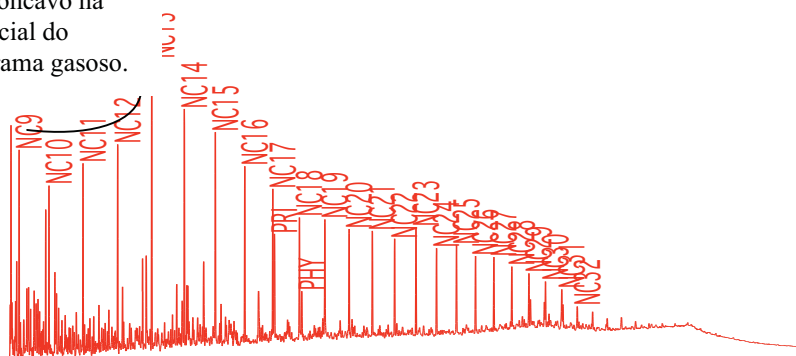


Figura 5.11: Exemplo de biodegradação incipiente constatada pela diminuição das parafinas normais menores que C_{12} .

A relativa abundância de *n*-parafinas ímpares sobre pares pode ser usada para estimar grosseiramente a evolução térmica do petróleo. BRAY & EVANS (1961) reconheceram uma diminuição na razão ímpar/par nas cadeias de *n*-parafinas na faixa de n - C_{25} até n - C_{33} , entre sedimentos do Recente e antigas rochas geradoras. Eles calcularam o *carbon preference index* (CPI), especificamente para esta faixa de moléculas (HUNT, 1996). PETERS & MOLDOWAN (1993) mostram que valores do CPI significativamente maior (predomínio das ímpares) ou abaixo (predomínio das pares) de 1,0 indicam que os óleos, ou extratos, são termicamente imaturos, CPI com valor 1,0 sugere, mas não prova, que o óleo ou extrato são termicamente maduros. Estes mesmos autores afirmam que o tipo de matéria orgânica afeta o valor do CPI, logo, esta razão não deve ser empregada como única fonte de informação sobre a maturação térmica. Todas as amostras analisadas apresentam um predomínio de parafinas ímpares sobre pares resultando em CPI maior que 1,0 (Anexo 1). O óleo com maior valor, 1,56 no FSL-27, é o que possui o envelope de parafinas bastante afetado por biodegradação.

Os isoprenóides pristano (*i*- C_{19}) e o fitano (*i*- C_{20}) são derivados do fitol presente na cadeia lateral da clorofila-a, sendo o fitano formado por redução e o pristano por

oxidação e descarboxilação, existente nos organismos fototróficos, embora outras fontes, tal como α -tocoferol para o pristano (GOOSENS, 1984), e a degradação de éteres isoprenóidais identificados em bactérias metanogênicas, para o fitano (ALBAIGES *et al.*, 1985; CHAPPE *et al.*, 1982) podem ser aventadas. Estes dois compostos são relevantes por trazer informação paleoambiental. A relação entre eles (pri/fit) é corriqueiramente empregada, pois ambos são facilmente quantificados empregando-se este método (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Estes mesmos autores não recomendam a utilização desta razão, para obtenção de informação paleoambiental, quando os valores encontrados se situarem entre 0,8 e 2,5. Todas as amostras analisadas apresentaram esta razão com valores entre 2,0 e 2,5, não permitindo, portanto, sua utilização para considerações paleoambientais.

As razões calculadas entre as isoparafinas pristano e fitano, e as parafinas normais n -C₁₇ e n -C₁₈, respectivamente, são indicativas do grau de biodegradação. As primeiras por serem mais resistentes a biodegradação que as últimas, são mais preservadas no decorrer deste processo de alteração secundária do óleo (PETERS e MOLDOWAN, 1993). À medida que este processo avança, estas razões vão aumentando progressivamente. Quando a biodegradação não é um processo importante na acumulação de petróleo, o incremento destas razões é empregado como indicador da evolução térmica do óleo (PETERS e MOLDOWAN, 1993). A figura 5.12 apresenta a correlação entre o API e a razão Pri/ n C₁₇. Entre os óleos analisados, os referentes aos poços FSL-6, 18D, e 27 são os que apresentam maiores evidências de biodegradação afetando as razões entre isoparafinas e as parafinas normais (Figuras 5.13, 5.14 e 5.15).

Segundo THOMAS (2001) e DANESH (1998) quando a produção de óleo ocorre com pressões muito abaixo da pressão de saturação (P_{sat}) o gás que sai da solução carrega compostos mais leves da fase líquida. Em relação ao Campo de Fazenda São Rafael, a pressão de saturação era de 170 kgf/cm², enquanto a pressão média de produção era de 80 kgf/cm². No de Fazenda Santa Luzia, o único dado de pressão de saturação, medida no poço 3-FSL-12-ES, foi de 146,5 kgf/cm², enquanto a pressão de produção varia entre 98 e 136,2 kgf/cm². Deste modo, o decréscimo na abundância relativa dos compostos menores que C₁₁, observado nos cromatogramas (Figuras 5.9 e 5.10), poderia estar associada ao grande diferencial de pressão supra citado. Embora não se possa descartar a possibilidade da perda ser associada à evaporação dos compostos

durante o tempo decorrido entre a coleta e a data efetiva da análise, que no caso foi de quarenta dias. Além disso, pode ocorrer ainda a simultaneidade desses dois processos. Nos sumários geoquímicos do anexo 1 é possível constatar que praticamente todas as amostras apresentam perfil com perda de parafinas normais menores que nC_{11} .

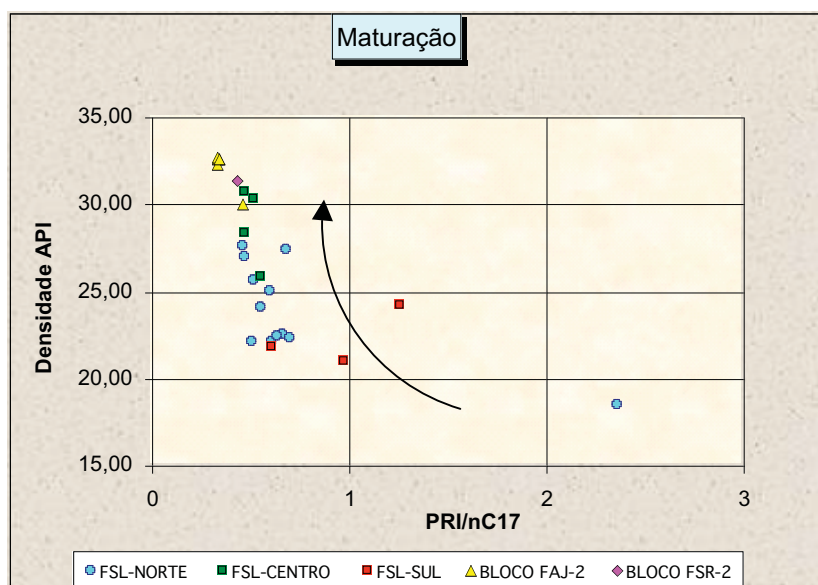


Figura 5.12: Correlação da densidade API e a razão entre o pristano e a n -parafina C_{17} .

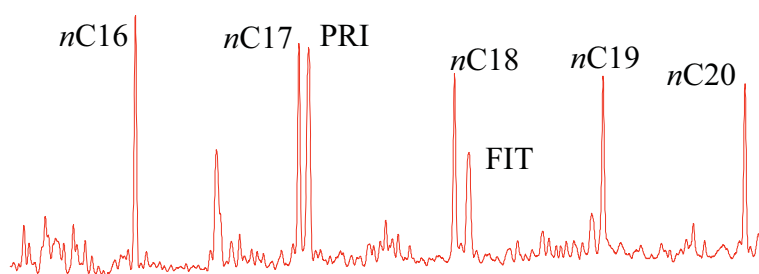


Figura 5.13: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-06 entre as parafinas normais C_{16} e C_{20} . Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

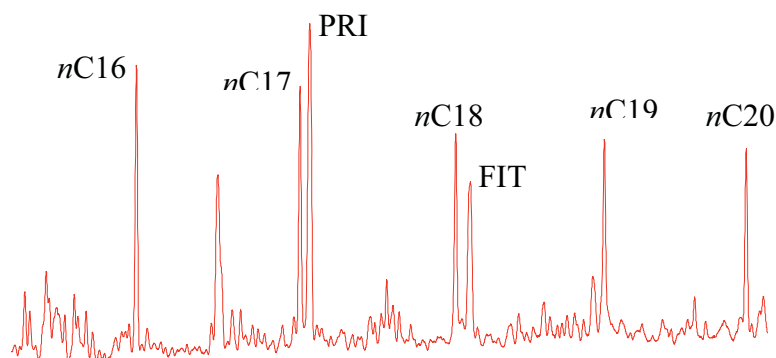


Figura 5.14: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-18D entre as parafinas normais C₁₆ e C₂₀. Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

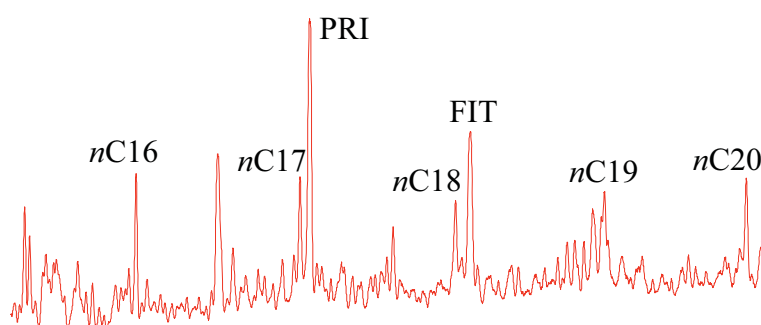


Figura 5.15: Ampliação do cromatograma gasoso do FSL-27 entre as parafinas normais C₁₆ e C₂₀. Relações entre isoparafinas e parafinas normais em destaque.

Mesmo estando afetados tanto por biodegradação, quanto pela perda parcial de parafinas normais leves, a envoltória do envelope de *n*-parafinas permitiu caracterizar a existência de dois padrões de distribuição. Um que engloba todas amostras do Campo de Fazenda São Rafael, além de três relativas aos poços FSL-1A, 2, e 5, onde é maior a abundância relativa das parafinas entre C₉ e C₁₆, e um outro grupo com as demais amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia, onde o predomínio de parafinas ocorre entre C₁₂ e C₁₅ (Figura 5.16). A semelhança entre padrões cromatográficos de óleos de campos distintos está refletindo, além da fonte, a evolução térmica equivalente de seus óleos e o nível de biodegradação. Tanto suas densidades API, quanto os teores de saturados (Figura 5.4) são também semelhantes.

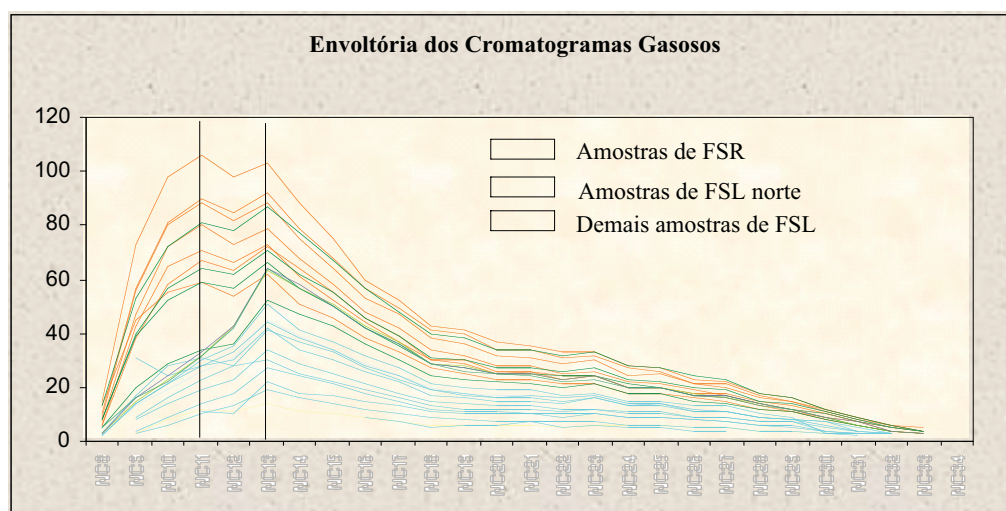


Figura 5.16: Envoltórias das amplitudes máximas das parafinas normais obtidas da cromatografia gasosa.

5.5 CROMATOGRAFIA GASOSA DA FRAÇÃO LEVE

Os óleos são produtos naturais com milhares de compostos individuais, presentes em níveis percentuais, ou em partes por milhão (ppm). Muitos desses compostos fornecem informação sobre os mecanismos geológicos que atuaram para produzir as características atuais do petróleo, proporcionando um registro cromatográfico que permite uma comparação entre eles (KAUFFMAN *et al.*, 1990). Alguns processos afetam esta composição, entre eles: a segregação gravitacional (CREEK e SCHRADER, 1985), a degradação que ocorre no contato óleo-água (DAHL e SPEERS, 1985), os efeitos devido a migração (ENGLAND e CUBITT, 1995), e a alteração por biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

A utilização de razões entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular (*light ends hydrocarbons*) para classificar óleos vem sendo feita há alguns anos. HUNT (1979) revisou algumas das primeiras correlações entre óleos empregando este método. THOMPSON (1983) apresentou um detalhado estudo de razões entre hidrocarbonetos em setenta e seis óleos representativos da produção na América do Norte. Ele estabeleceu razões de isoheptano (*i*-C₇) e heptano (*n*-C₇) para definir óleos normais, biodegradados, maduros, ou supermaturos. Posteriormente o mesmo autor (1987, 1988) descreveu o processo de fracionamento evaporativo e estabeleceu várias razões entre hidrocarbonetos que são úteis na caracterização de óleos. Por exemplo, um aumento na

razão tolueno/*n*-heptano reflete um aumento na aromaticidade, sendo característico de óleos de reservatórios profundos formados por fracionamento evaporativo. Os valores de isoheptano e heptano identificam aumento na parafinicidade, uma característica representada pelo aumento da evolução térmica do óleo que não sofreu mudanças de fase.

Em recente trabalho, CAÑIPA-MORALES, *et al.*, 2003, mostram o efeito da evaporação sobre os hidrocarbonetos leves e o impacto que esta evaporação tem sobre os principais parâmetros com eles calculados. Eles mostram que em condições de temperatura ambiente a perda sobre os hidrocarbonetos leves é acentuada na fração entre nC_6 e nC_8 , justamente onde se concentra a maior parte dos compostos empregados para estimar evolução térmica, parafinicidade, aromaticidade, fracionamento evaporativo. Eles estabeleceram uma ordem de evaporação, os dimetilpentano (22DMP, 24DMP, e 33 DMP), trimetilbutano (233TMB), e dimetilciclopentano (11DMCP) são os mais afetados, enquanto que o *n*-heptano (nC_7), o metilciclohexano (MCH), o etilciclopentano (ECP), e o tolueno (TOL) são menos afetados. Além disso, há um enriquecimento relativo nos últimos em relação aos primeiros. Uma maneira de reconhecer a existência de evaporação é o de comparar a abundância, através da altura do pico no cromatograma da fração leve, do MCH em relação ao nC_7 . Quando o MCH for maior, significa que houve evaporação significativa do *n*-heptano, e, por conseguinte dos compostos mais leves que ele. Ao se observar o perfil dos cromatogramas da fração leve (PONA) no anexo 2 e figura 5.17, onde é apresentado em detalhe esta distribuição, pode-se constatar que todas as amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia apresentam estas características. Em relação às do Campo de São Rafael, o *n*-heptano é ligeiramente maior que o MCH, o que não garante que não tenha havido alguma evaporação naqueles compostos mais leves. Assim sendo, as informações obtidas com a cromatografia dos hidrocarbonetos leves estarão restritas àquelas razões menos afetadas por evaporação.

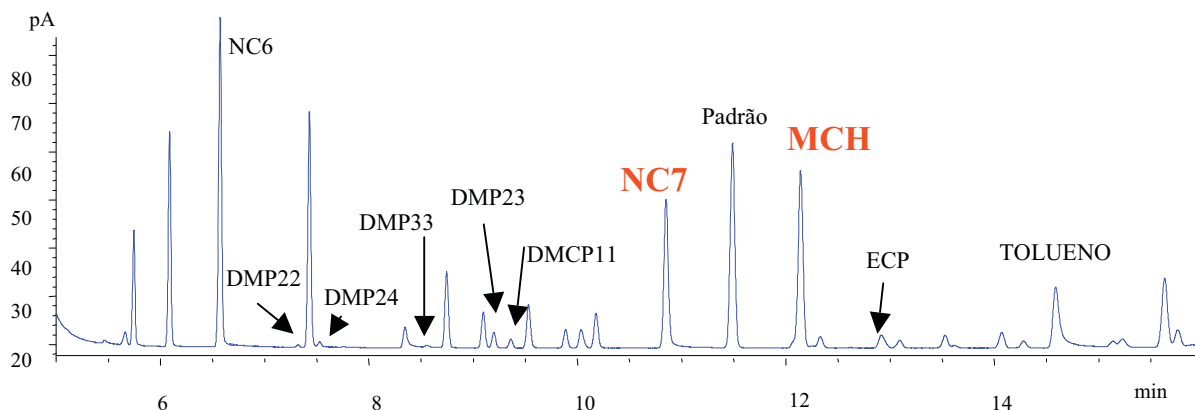


Figura 5.17: Detalhe do cromatograma gasoso da fração leve (PONA) da amostra do poço FSL-1A. NC6 = *n*-hexano; DMP22 = 2,2-dimetilpentano; DMP24 = 2,4-dimetilpentano; DMP33 = 3,3-dimetilpentano; DMCP11 = 1,1-dimetilciclopentano; NC7 = *n*-heptano; padrão interno = 2,2,4-trimetilpentano- d_{18} ; MCH = metilcicloexano; ECP = etilciclopentano.

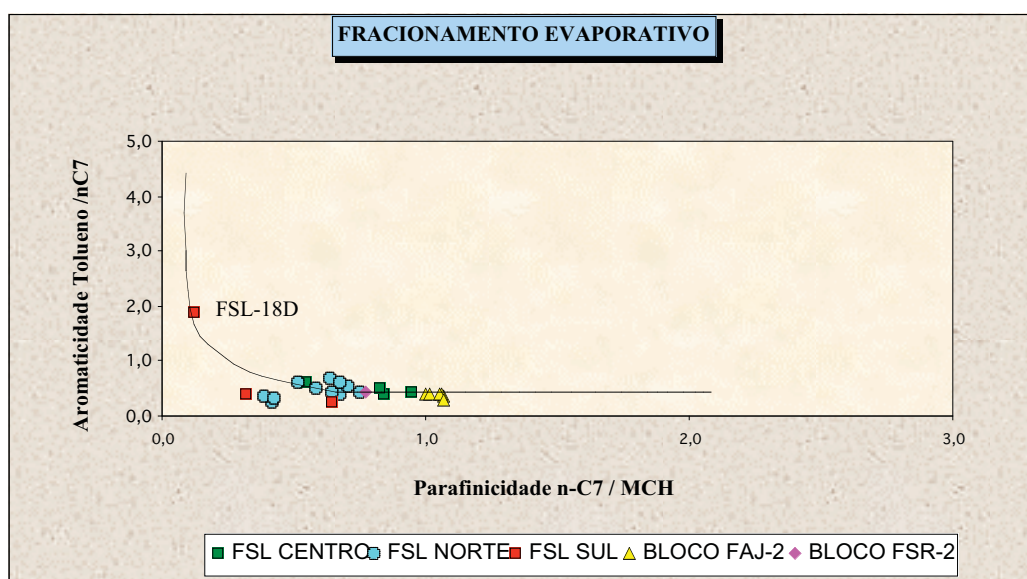


Figura 5.18: Gráfico mostrando os parâmetros relacionados ao fracionamento evaporativo

Apesar das observações supra citadas, a distribuição das razões associadas ao processo de fracionamento evaporativo (Figura 5.18) indica que este processo pode ser o responsável pelos hidrocarbonetos leves presentes no cromatograma da figura 5.19.

MANGO (1990) propôs o esquema “pai-filho” (Tabela 5.4) para o arranjo de óleos homólogos com base na invariabilidade das relações de isoheptanos e de dimetilciclopentanos, utilizada em correlações óleo-óleo e óleo-condensado. Além do mais, as concentrações de hidrocarbonetos leves podem ser determinadas a partir de cromatografia gasosa do óleo total (*whole oil*), sem nenhum tratamento prévio (TEN HAVEN, 1996).

Tabela 5.4: Esquema “pai-filho” proposto por MANGO (1990).

PAIS	FILHOS
P1 = heptano	N1 = 1,trans,2-dimetilciclopentano +
P2 = 2-metilhexano + 3 metilhexano	1,cis,2-dimetilciclopentano +
P3 = 2,2-dimetilpentano +	etilciclopentano
2,3-dimetilpentano +	
2,4-dimetilpentano +	N2 = 1,1-dimetilciclopentano +
3,3-dimetilpentano +	1 cis,3-dimetilciclopentano +
3-etilpentano	1,trans,3-dimetilciclopentano

De acordo com MANGO (1990), a razão das somas nas concentrações de (2-metilhexano + 2,3-dimetilpentano)/(3-metilhexano + 2,4-dimetilpentano) apresenta forte invariância em petróleos, tal como pode ser observado nos cálculos obtidos a partir dos óleos dos campos de FSL e FSR (Tabela 5.5).

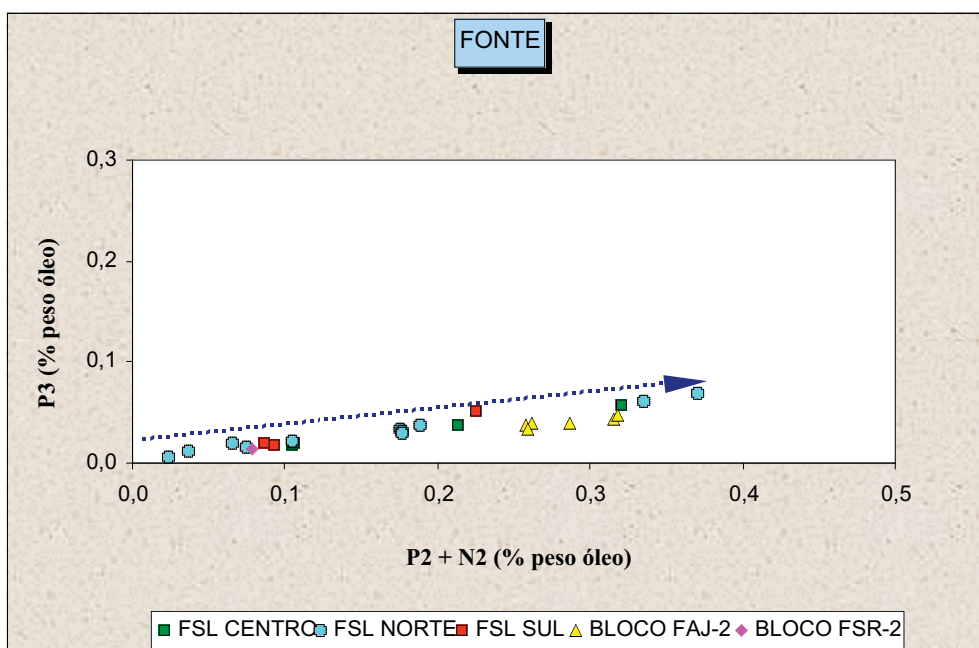
Tabela 5.5: Concentrações de compostos conforme a proposta de MANGO (1990), que permite a análise genética dos óleos em um campo de petróleo, aplicada aos campos de FSR e FSL. (2MH= 2metilhexano; 2,3DMP=2,3dimetilpentano; 3MH=3metilhexano; 2,4DMP= 2,4dimetilpentano).

POÇO	2MH	23DMP	3MH	24DMP	K1
1-FSL-1A-ES	0,048	0,021	0,057	0,009	1,04
3-FSL-2-ES	0,079	0,031	0,089	0,015	1,06
7-FSL-5-ES	0,023	0,010	0,028	0,004	1,01
7-FSL-10-ES	0,020	0,011	0,027	0,005	0,97
4-FSL-3-ES	0,021	0,011	0,027	0,005	1,01
3-FSL-12-ES	0,006	0,005	0,008	0,003	0,94
7-FSL-14-ES	0,004	0,003	0,006	0,002	0,87
7-FSL-20-ES	0,037	0,021	0,047	0,009	1,02
7-FSL-21-ES	0,091	0,036	0,101	0,018	1,07
7-FSL-22-ES	0,035	0,019	0,044	0,008	1,04
7-FSL-23-ES	0,015	0,008	0,019	0,004	0,99
7-FSL-24-ES	0,040	0,017	0,048	0,007	1,04
7-FSL-25-ES	0,081	0,032	0,091	0,015	1,06
7-FSL-26-ES	0,037	0,017	0,047	0,006	1,03
7-FSL-27-ES	0,010	0,010	0,015	0,006	0,97
4-FSL-6-ES	0,020	0,010	0,025	0,005	0,98
7-FSL-13-ES	0,024	0,009	0,028	0,004	1,01
7-FSL-18D-ES	0,041	0,027	0,065	0,013	0,88
4-FAJ-2-ES	0,079	0,023	0,085	0,012	1,05
3-FAJ-3-ES	0,064	0,018	0,070	0,010	1,03
3-FAJ-4D-ES	0,071	0,020	0,078	0,011	1,03
7-FSR-8D-ES	0,063	0,019	0,070	0,010	1,03
7-FSR-11D-ES	0,063	0,019	0,069	0,010	1,03
1-IP-4-ES	0,067	0,026	0,076	0,012	1,05
1-FSR-2-ES	0,017	0,006	0,020	0,005	0,89

O valor de K_1 (razão das somas das concentrações) tende a 1,0 em praticamente todas as amostras, o que de acordo com MANGO (1990) sugere um processo cinético catalítico de *steady-state*, no qual razões de produtos permanecem invariante com o

tempo. Ele atribui a este processo a origem dos hidrocarbonetos leves no petróleo.

A Figura 5.19 apresenta a relação entre os parâmetros P3 e P2+N2, obtidos para os óleos dos campos de FSR e FSL, correlacionando geneticamente os hidrocarbonetos, já que nela se observa que estes parâmetros guardam uma relação linear, indicando uma origem comum para estes hidrocarbonetos (MANGO 1990).



A análise de biomarcadores é feita em CG-EM, cujos resultados denominados fragmentogramas, permitem identificar a distribuição dos isômeros e do número de átomos de carbono em um determinado composto. Para cada tipo de composto se seleciona o íon mais abundante no espectômetro de massas, o qual é denominado “pico base”. Na geoquímica do petróleo, os compostos mais estudados são os esteranos e os hopanos, os quais são registrados utilizando-se os fragmentogramas dos íons m/z (massa sobre carga) 217 e 191, respectivamente. Outros íons comumente empregados incluem m/z 177, 218 (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Para que um composto seja considerado como biomarcador são requeridas as seguintes características:

- os compostos devem mostrar uma estrutura indicativa de que foi, ou pode ter sido, um componente de organismos vivos;
- o composto original deve estar altamente concentrado nos organismos, que devem apresentar ampla distribuição espacial;
- as principais características de identificação estrutural dos compostos devem ser quimicamente estáveis durante a sedimentação e o soterramento inicial.

As correlações genéticas dos petróleos estão baseadas no princípio de que a composição dos componentes orgânicos em uma rocha geradora são transmitidas ao óleo. Estas semelhanças podem ser descobertas através das propriedades físico-químicas dos óleos, ou pelas relações entre compostos individuais, tais como pristano/fitano. A vantagem que possuem os biomarcadores está associada à possibilidade de se utilizar uma variedade de compostos específicos para estabelecer uma correlação (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os biomarcadores mais empregados em correlações óleo-óleo e óleo-extrato de rocha geradora incluem os hopanos e esteranos (PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996). Os hopanos são provenientes da membrana celular de cianobactérias (OURISSON *et al.*, 1979 e 1982), logo, sua abundância em óleos indica origem bacteriana. Já os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis existentes em organismos eucariontes, principalmente algas planctônicas e, em menor escala, em vegetais superiores (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os primeiros estudos com biomarcadores na Bacia do Espírito Santo estabeleceram uma origem lacustre de água salgada e salobra para os óleos

(ESTRELLA *et al.*, 1984; TRINDADE, 1987). Estudos posteriores identificaram acumulações associadas à matéria orgânica de origem marinha (FROTA *et al.*, 1996). Neste último estudo foram estabelecidos às faixas de ocorrência de certas razões entre biomarcadores para cada um dos ambientes discriminados. Deste modo, foi estabelecido que na área onde estão situados os campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia os petróleos foram originados a partir de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre de água salgada (FROTA *et al.*, 1996). Os dois parâmetros mais característicos desta classificação foram: razão hopano (medido no fragmentograma 191)/esterano (medido no fragmentograma 217) variando entre 10 e 20, e a razão isotópica do carbono no óleo total entre -23 e -25‰PDB. Entre as amostras analisadas, estas relações variam entre 5,57 (FSL-13) e 12,29 (IP-4), para a primeira, e entre -23,84‰ (FSL-27) e -25,48‰ (FAJ-4D).

Outra relação entre biomarcadores pode ser utilizada para confirmar a origem lacustre de água salgada para os óleos destes campos. Segundo SCHIEFELBEIN *et al.*, 2000, a razão entre os terpanos tricíclicos com vinte e seis átomos de carbono (27,28,29,30-tetranortriciclohexaprenano) e vinte e cinco átomos de carbono (26,27,28,29,30-pentanortriciclohexaprenano), ou simplesmente 26/25Tri, fornece um valor próximo a 1,50. Entre as amostras analisadas esta razão varia entre 1,29 e 1,51 (Anexo 1)

As discrepâncias entre os valores encontrados nas vinte e seis amostras, e os estabelecidos por FROTA *et al.*, 1996, e SCHIEFELBEIN *et al.*, 2000 serão tratadas posteriormente.

Algumas relações entre biomarcadores fornecem informações a respeito da evolução térmica do óleo (PETERS e MOLDOWAN, 1993). As que melhor se correlacionaram com o °API (Capítulo 4), foram às razões entre Ts/Ts+Tm e C₂₉/C₂₉TS. A primeira relaciona o C₂₇ 17_{-(H)}-22,29,30-trisnorhopano (Tm), que apresenta menor estabilidade ao craqueamento térmico, com o C₂₇ 18_{-(H)}-22,29,30-trisnorneohopano (Ts). Segundo PETERS e MOLDOWAN (1993) esta razão é dependente do tipo de fácies orgânica da rocha geradora, assim, só deve ser empregada como indicador térmico em óleos provenientes da mesma geradora. A segunda, relaciona o C₂₉ 17_{-(H)}-hopano, ou simplesmente H₂₉, com o 18_{-(H)}-hopano ou C₂₉TS (MOLDOWAN, *et al.*, 1991), que é mais estável ao craqueamento térmico que o H₂₉, logo a razão diminui com o aumento da maturação (HUGHES *et al.*, 1985; SOFER *et al.*, 1986). Ambas relações

são medidas a partir de valores originados no fragmentograma 191. As figuras 5.20 e 5.21 apresentam as correlações obtidas entre API - Ts/Ts+Tm e API - C₂₉/C₂₉TS. Claramente se observa uma maior maturação dos óleos do Bloco FAJ-2 em relação as demais. Em São Rafael, há uma clara diminuição de maturação dos óleos do Bloco FAJ-2 em relação ao do FSR-2. Em relação ao Campo de Fazenda Santa Luzia, as amostras do Bloco FSL-centro são as mais evoluídas termicamente, e mesmo no Bloco FSL-norte as amostras dos poços FSL-21, FSL-25, FSL-27 T são as mais maduras.

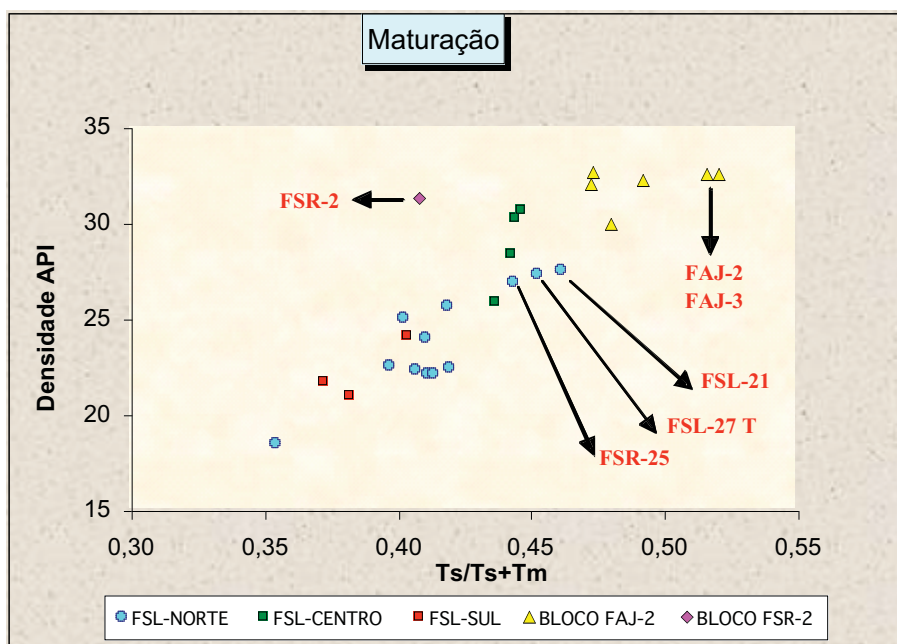


Figura 5.20: Alta correlação entre parâmetro de maturação obtida com biomarcador e a medida direta de densidade do óleo ($R^2 = 75\%$).

Outra importante fonte de informação que se obtém com a utilização de biomarcadores diz respeito à determinação da presença de biodegradação. Óleos intensamente biodegradados geralmente apresentam o composto (ver seção 4.5.3 do Capítulo 4) 25-norhopanos. A ação bacteriana sobre os hopanos remove o radical metil do carbono C-10, resultando naquele composto (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Com os hopanos e esteranos alterados, os limites diagnósticos de ambiente lacustre salino, propostos por FROTA *et al.*, 1996, sofrem grandes variações. A razão empregada para estimar a biodegradação é obtida no fragmentograma m/z: 177 entre o C₂₉ 25-Nor-

17₂₁(H)-Hopano, ou simplesmente 25-nor, e o C₃₀ 17₂₁(H)-Hopano, ou simplesmente H₃₀. Valor desta razão maior que a unidade é indicação que a ação bacteriana já ocorreu sobre o C₃₀ hopano (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

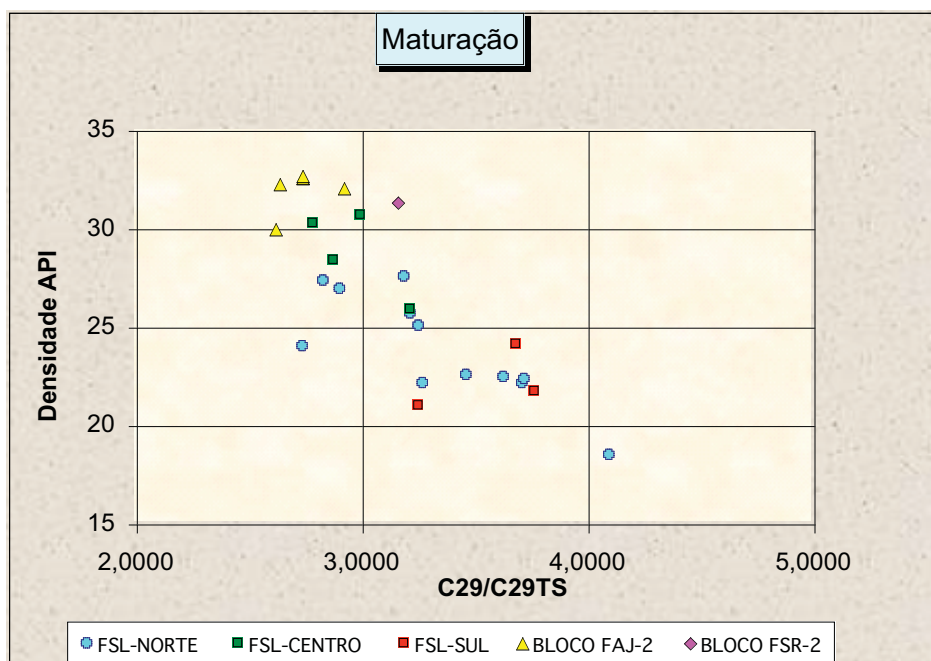


Figura 5.21: Boa correlação entre parâmetro de maturação obtida com biomarcador e a medida direta de densidade do óleo ($R^2 = 67\%$).

Todas as amostras utilizadas neste estudo apresentam o composto 25norhopano bem definidos, tanto no fragementograma m/z 191 (Anexo 1 e Tabela 5.6 do Anexo 3) quanto no m/z 177. As razões calculadas entre ele e o C₃₀ hopano estão acima de 3,0. Na figura 5.22 é mostrada a distribuição do 25nor na área estudada.

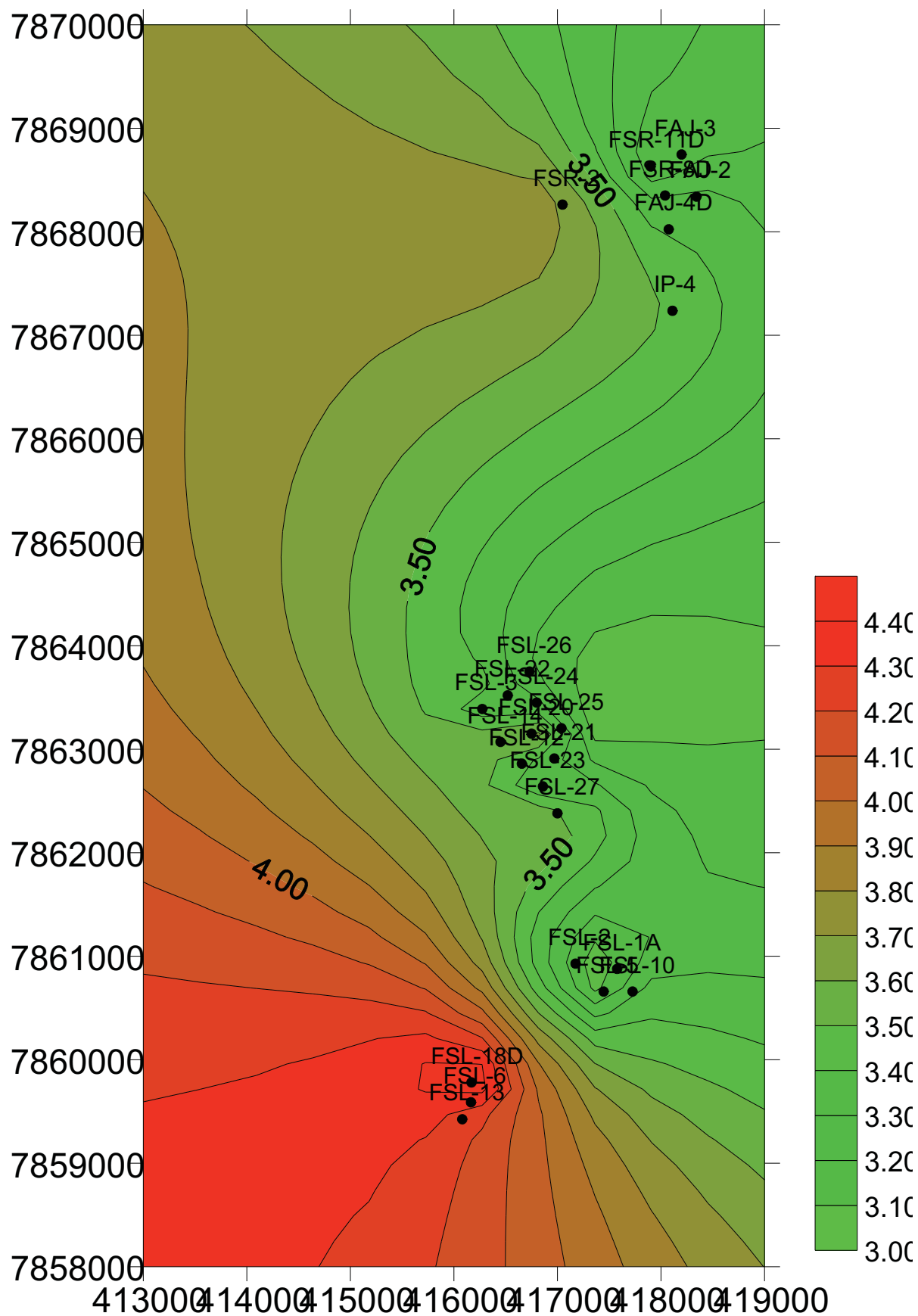


Figura 5.22: Mapa da distribuição do 25norhopano/hopano na área estudada.

Como já mencionado, todos os óleos analisados apresentam a razão 25nor/hop maior que três. Os óleos dos poços do Bloco FSL-sul são os que apresentam valores mais altos. Isto significa que houve, ao menos, uma fase de intensa biodegradação em toda área. Todos os óleos existentes nos reservatórios foram intensamente alterados pela ação bacteriana até, pelo menos, os hopanos. Com exceção das amostras do FSL-18D (que recebe contribuição de hidrocarbonetos leves como observado na Figura 5.10) e FSL-27 (onde há evidência de biodegradação nas parafinas normais leves, como também observado na Figura 5.10) todas as demais apresentam as parafinas normais bem discriminadas (observar cromatogramas gasosos do Anexo 1). Assim sendo, é possível inferir ao menos duas fases de migração. O primeiro óleo migrado foi fortemente biodegradado, acarretando os altos valores de 25-norhopano. O segundo foi responsável pela chegada de óleo mais evoluído, que recompôs o envelope de parafinas normais. Este segundo pulso, mais evoluído termicamente, é caracterizado por hidrocarbonetos com biomarcadores menos abundantes (PETERS e MOLDOWAN, 1993), o envelope de parafinas normais tende a deslocar-se em direção as de menor peso molecular, °API mais elevado, menor concentração de metais (níquel e vanádio) e enxofre, e razões pristano/ nC_{17} e fitano/ nC_{18} mais baixas (SMALLEY e ENGLAND, 1992; PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996). Antes da chegada deste último pulso, e como resultado da biodegradação do primeiro, o óleo armazenado provavelmente apresentava baixo °API, alta viscosidade, parafinas normais e outros hidrocarbonetos leves praticamente ausentes, grande área de *UCM*, concentrações de metais (principalmente níquel e vanádio) e enxofre relativamente altas (SMALLEY e ENGLAND, 1992; PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996). O resultado da mistura entre hidrocarbonetos tão distintos será proporcional a participação de cada um dos membros finais (CERQUEIRA *et al.*, 2001; SCHIEFELBEIN *et al.*, 1996), sendo a principal característica dos óleos acumulados na área estudada.

A correlação entre 25nor/hop e $Ts/Ts+Tm$ sumariza as idéias supra citadas (Figura 5.23). Quanto maior a participação, na mistura, do óleo mais evoluído termicamente, que chegou no último pulso de migração, maior a indicação de maturação térmica fornecida pelos parâmetros de maturação. Inversamente, onde houver maior contribuição do óleo mais biodegradado, menores os índices de maturação calculados. Mistura com participação intermediária dos extremos resultará em valores intermediários de evolução térmica. Assim, amostras com valores de 25nor/hop

semelhantes, podem apresentar T_s/T_s+T_m bem distintos.

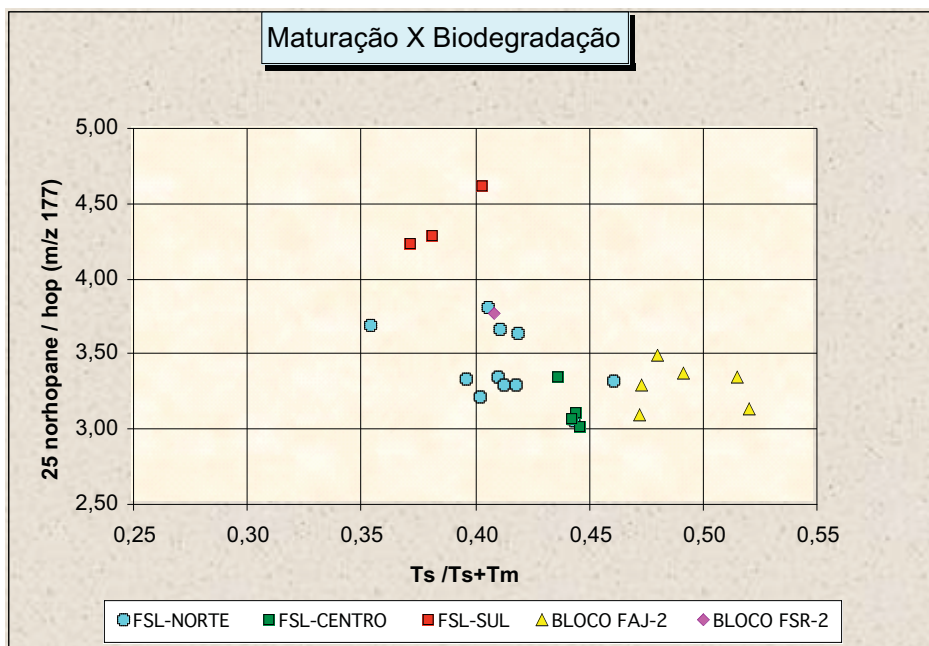


Figura 5.23: Correlação entre parâmetro de evolução térmica e de biodegradação.

CAPÍTULO 6:

6 COMPARTIMENTAÇÃO E DIREÇÃO DE PREENCHIMENTO DOS RESERVATÓRIOS

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados os temas relativos à caracterização de petróleos líquidos dos reservatórios em produção nos campos de Fazenda Santa Luzia e Fazenda São Rafael.

O objetivo principal desta abordagem é procurar determinar a existência de variações composicionais que possam estar relacionadas a heterogeneidades entre reservatórios específicos. Estas heterogeneidades podem representar barreiras ao fluxo de fluidos, que podem ter impacto sobre os planos de desenvolvimento da produção dos referidos campos. Com esta finalidade será empregada a interpretação de cromatogramas gasosos de hidrocarbonetos, como proposto SLENTZ (1981) e KAUFMAN *et al.* (1990). A metodologia analítica é a mesma empregada na cromatografia gasosa do óleo total tratada no Capítulo 3.

Outro objetivo não menos importante está relacionado à possibilidade de se determinar a direção de preenchimento dos respectivos reservatórios, assim como estimar a direção preferencial de atuação do processo de alteração secundária – biodegradação, que como já mencionado no capítulo anterior, foi identificada em todas as amostras analisadas. Com esta finalidade serão empregadas algumas razões entre biomarcadores definidas anteriormente.

6.2 COMPARTIMENTAÇÃO

Existem várias maneiras pela qual os reservatórios podem estar compartimentados, o que significa que se comportam como unidades de fluxo distintas durante a produção de petróleo, ou seja, que existem barreiras ao fluxo de fluido entre eles. Um reservatório pode estar segmentado lateralmente por falhas selantes ou por variações faciológicas. Já a compartimentação vertical ocorre quando reservatórios estão separados por regiões de baixa permeabilidade, tais como folhelhos, cimentação carbonática, ou mesmo por *tar mats*

(SMALLEY e ENGLAND, 1992). Com base em vários estudos de casos, SOTODART, *et al.*, 1995; HORSTAD *et al.*, 1995 concluíram que em campos gigantes, com reservatórios conectados e de alta qualidade permoporosa, as colunas de petróleo são verticalmente homogêneas, lateralmente heterogêneas, estando em equilíbrio mecânico, a menos que ocorram: barreiras, ou movimentação tectônica, ou migração recente, ou ainda escape de fluido.

Ao longo dos anos de produção dos campos foram acumuladas muitas informações a respeito do arcabouço tectono-sedimentar: testemunhos de sondagens, perfis elétricos, dados de pressão, medidas de razões gás-óleo, levantamentos sísmicos de melhor qualidade, etc. Este conjunto de dados levou a seguinte interpretação, sugerida pelo corpo técnico responsável pelo desenvolvimento do campo: os reservatórios dos dois campos, embora muito semelhantes no seu caráter litofaciológico e cronológico, não estão comunicados. Além disso, a subdivisão do Campo de Fazenda Santa Luzia (FSL) nos blocos norte, centro e sul denominados respectivamente FSL-norte, FSL-centro e FSL-sul. Assim como a definição do Campo de São Rafael contendo os blocos FSR-2 e FAJ, também puderam ser estabelecidos.

A determinação da continuidade, ou não, de um reservatório vem a ser o principal objetivo da utilização de geoquímica orgânica na área de gerenciamento de reservatórios. Um determinado reservatório pode apresentar comunicação via aquífero entre duas áreas adjacentes, mas pode existir descontinuidade na zona de óleo, que vai ser refletida em variação composicional (SLENTZ, 1981; ENGLAND *et al.*, 1987; KAUFMAN *et al.*, 1987) no fluido. Esta variação fica registrada no cromatograma gasoso através de abundâncias distintas dos compostos que estão distribuídos entre as parafinas normais, a saber: parafinas ramificadas, naftênicas, e compostos aromáticos. Ou seja, o cromatograma gasoso obtido, de amostras tão bem preservadas quanto possível, é a ferramenta para identificação desta variabilidade composicional.

KAUFMAN *et al.* (1990) desenvolveu um método sensível para reconhecer diferenças no cromatograma gasoso da fração leve do petróleo. Em geral, o cromatograma de óleo total (*whole-oil*) não tem suficiente precisão para distinguir óleos de composição similar. O método desenvolvido por eles visa procurar diferenças entre os menores compostos naftênicos (cicloalcanos), parafinas ramificadas, e aromáticos, ao invés das *n*-

parafinas. Primeiramente são numerados os pequenos picos mensuráveis sequencialmente, até a última *n*-parafina desejada. Então são selecionados tantos pares de picos adjacentes quanto se consiga, normalmente 12 já são suficientes, em seguida são calculadas razões entre suas alturas, ou suas áreas. Os picos são selecionados principalmente na faixa entre C₈-C₂₀ onde existe uma boa distribuição de compostos naftênicos e aromáticos sem muita sobreposição. Os picos empregados na comparação devem estar presentes em todas as amostras, e cada um deles só deve ser empregado no cálculo de uma razão. O próximo passo é construir um diagrama de estrela onde cada razão será representada em um eixo diferente do gráfico. Os pontos são então ligados para configurar a forma de “estrela”, que será característica de cada óleo, ou grupo de óleos. Este tipo de gráfico apresenta distribuição uniforme quando o reservatório for contínuo, e distinto quanto houver variação significativa entre as estrelas representativas daquele grupo de óleo.

Para aplicação desta metodologia, alguns cuidados se fazem necessários. Primeiramente, o tempo decorrido entre a coleta e a análise deve ser o menor possível, ou que as amostras estejam bem acondicionadas e preservadas. A corrida cromatográfica deve ser feita no mesmo equipamento, empregando-se a mesma coluna capilar, e com a mesma programação de temperatura (KAUFMAN *et al.*, 1990). Estes procedimentos foram estabelecidos para evitar que variações analíticas fossem incorporadas às amostras. Segundo HWANG e BASKIN, 1994, a precisão analítica dos cromatógrafos situa-se entre 1 e 3%, segundo os mesmos autores, diferenças entre razões de picos com variação maior que 5% , desde que sejam tomados os cuidados supra citados, podem significar heterogeneidades no reservatório.

Considerando as vinte e seis amostras, foram identificados picos que apresentavam resolução e que indicavam variação de amplitude entre as amostras referentes aos dois campos. Desde modo procurou-se estabelecer se a individualização entre eles encontraria subsídios geoquímicos, dada a grande semelhança estratigráfica e cronológica. Foram identificados vinte e quatro picos com as características supra citadas, que foram numerados conforme a parafina normal precedente, assim, o pico 91 foi o primeiro pico identificado após a parafina normal C₉, o 163 foi o terceiro pico identificado após a parafina normal C₁₆, e assim sucessivamente. As razões calculadas entre eles, no total de vinte e quatro, estão representadas no diagrama de estrela da figura 6.1. Não foram

escolhidos compostos com ocorrência anterior a parafina normal C_9 para evitar que a perda das parafinas, relatada como feição característica em praticamente todos os cromatogramas e explicada no capítulo anterior, tivesse influência sobre quaisquer das razões. Com estas mesmas razões (Tabela 6.1) foi feita análise estatística de agrupamento (Figura 6.2) empregando o programa *Datadesk* 6.0. Desta maneira foi possível individualizar as amostras pertencentes aos dois campos, corroborando com os demais parâmetros que levaram a separação entre eles.

Considerando a análise de agrupamento da figura 6.2, é possível notar que dentre as amostras do Campo de São Rafael, a referente ao poço IP-4 é a que mais se distingue das demais. Esta distinção leva a conclusão que o reservatório em questão não deve estar em comunicação com os demais, que será confirmado pelas observações do próximo parágrafo. Na mesma figura, três amostras (FSL-6, FSL-13, FSL-18D) que estão situadas no bloco FSL-sul, também apresentam-se agrupadas separadamente daquelas do campo de Fazenda Santa Luzia. Esta dissociação é também uma forte evidência de que seus reservatórios não estão comunicados com os demais. A outra amostra individualizada pertence ao poço FSL-27, cujo óleo é o mais biodegradado de todo o conjunto, como demonstrado no capítulo anterior.

Com as amostras do Campo de Fazenda São Rafael, no total de sete, seguiu-se o mesmo procedimento supra citado. Foram identificados vinte e quatro picos em cromatografia, com os quais foram calculadas doze razões entre suas alturas (Tabela 6.2). A representação observada nas figuras 6.3a e b e c confirmam o que já tinha sido mencionado no parágrafo anterior. A amostra o poço IP-4 apresenta diferenças consistentes ao longo de todo o diagrama, o que significa que este reservatório não deve estar em comunicação, ao menos pela zona de óleo, com os demais do campo. Nas figuras 6.3a, b e c pode-se constatar que também a amostra referente ao poço FSR-2 apresenta diferenças consistentes com as demais amostras, o que também é uma boa indicativa de ausência de comunicação entre este reservatório e os demais. Em relação às demais amostras, o que chama atenção é a grande semelhança entre seus gráficos (Figuras 6.4 e 6.5). O que sugere continuidade entre seus reservatórios, ou se houver barreiras, elas não são suficientemente efetivas para impedir a movimentação de fluido entre posições adjacentes.

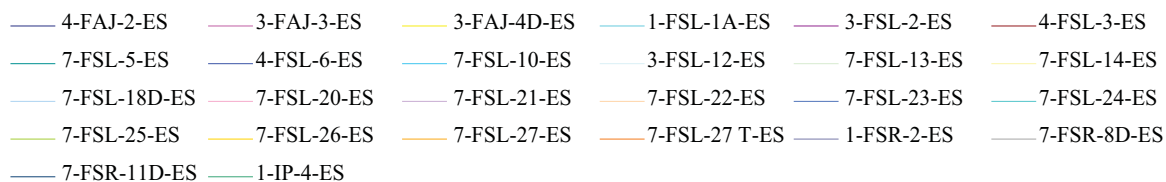
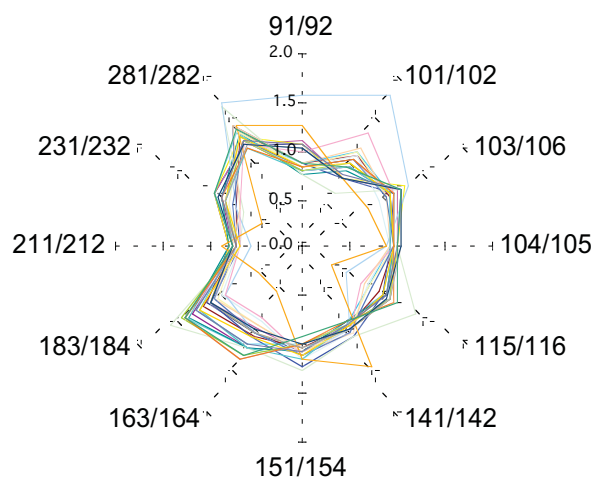


Figura 6.1: Diagrama de estrela com doze razões entre compostos inter n -parafinas. A heterogeneidade na distribuição reflete provável descontinuidade entre os reservatórios amostrados.

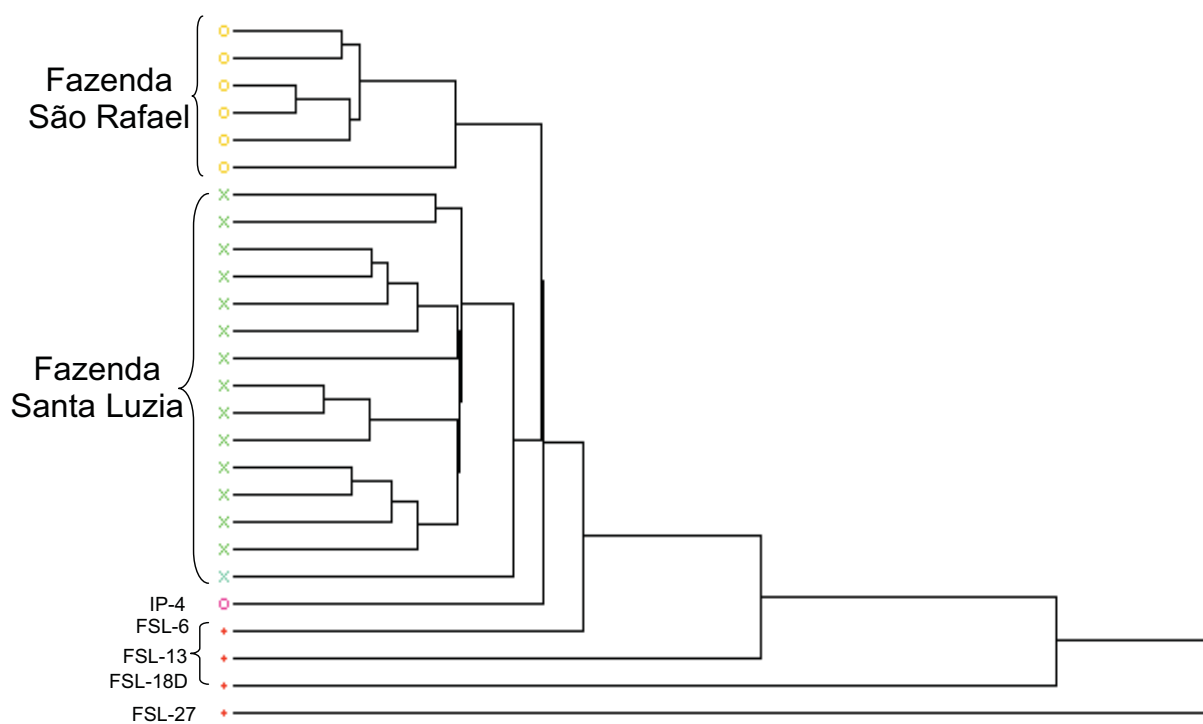


Figura 6.2: Agrupamento obtido com as razões calculadas pelo método “*fingerprint*”. Individualização entre amostra estudadas.

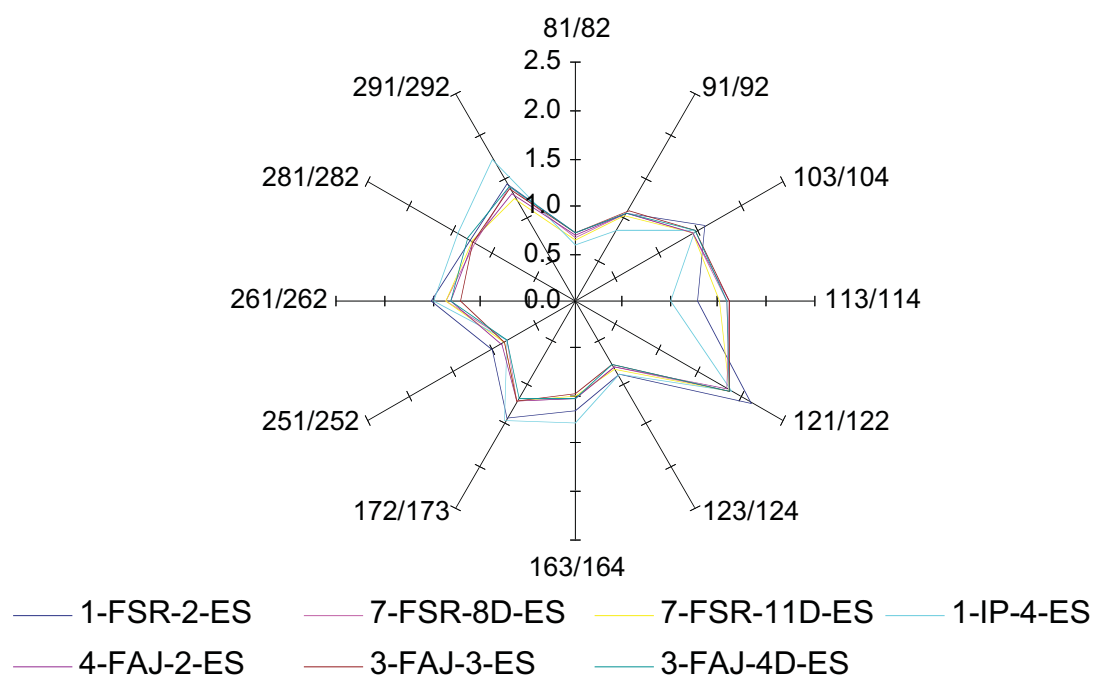


Figura 6.3a: Diagrama de estrela obtido com amostras do Campo de Fazenda São Rafael. Maior distinção entre as amostras dos poços IP-4 e FSR-2.

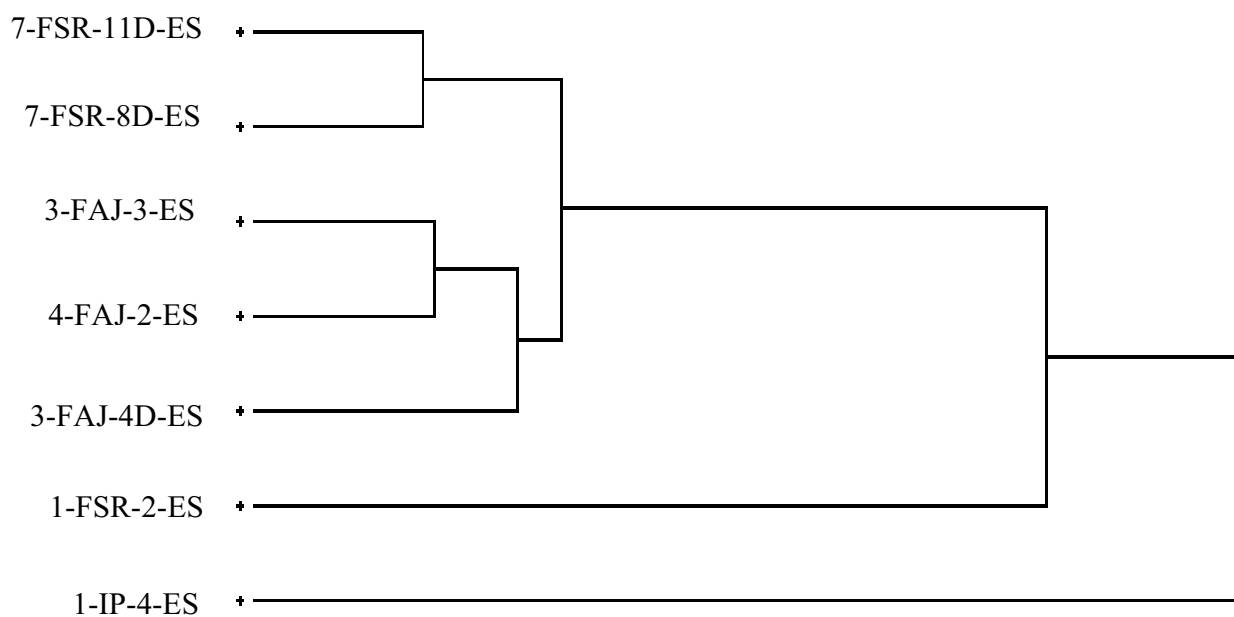


Figura 6.3b: Dendrograma obtido com as amostras do Campo de Fazenda São Rafael mostrando que as amostras do poço FSR-2 e IP-4 estão agrupadas separadamente entre elas e entre as demais

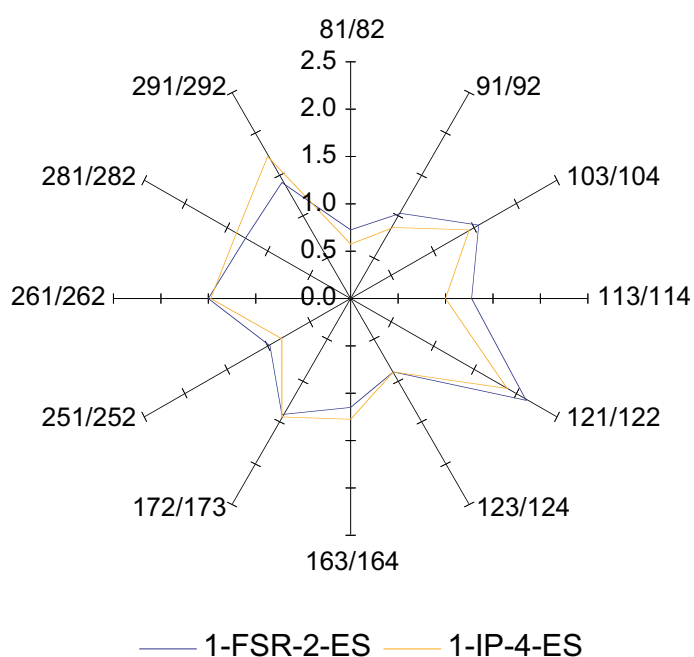


Figura 6.3c: Diagrama de estrela entre amostras dos poços FSR-2 e IP-4, indicando algum heterogeneidade composicional que pode indicar descontinuidade entre os reservatórios.

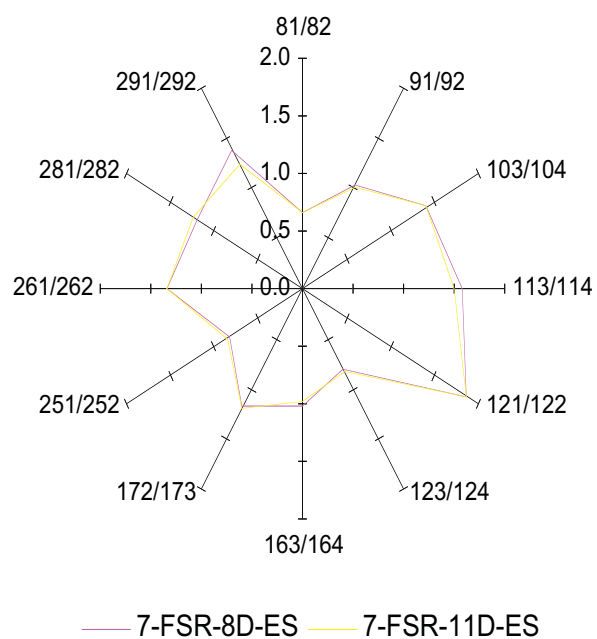


Figura 6.4: Dentre as amostras de Fazenda São Rafael, estas são as que apresentam a maior semelhança composicional, sugerindo comunicação entre os reservatórios.

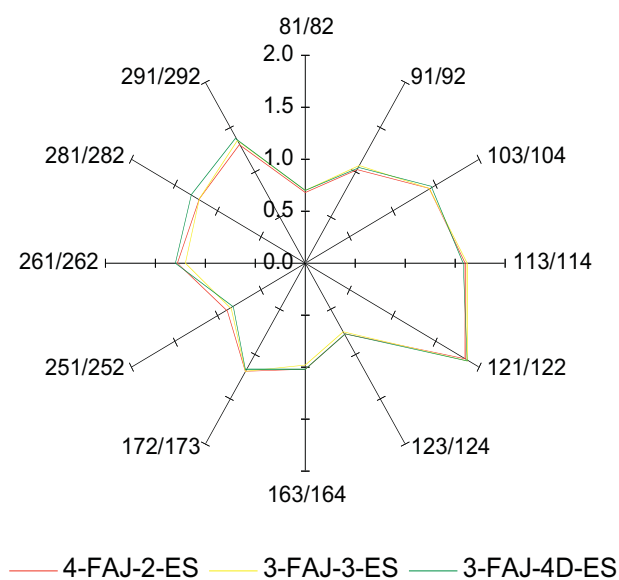


Figura 6.5: Diagrama de estrela ressaltando a grande semelhança composicional entre as amostras, sugerindo também comunicação entre os reservatórios.

As dezenove amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia apresentam uma diversidade muito maior do que a observada no campo de Fazenda São Rafael. No diagrama de estrela da figura 6.6 estão representadas as quatorze razões calculadas (Tabela 6.3), desde $n\text{-C}_9$ até $n\text{-C}_{29}$. Também não foram calculadas razões entre compostos menores que parafina normal C_9 , devido aos mesmos motivos supra citados. A variabilidade observada nesta figura é indicativa de maior heterogeneidade composicional dos óleos, ou seja, deve existir um número considerável de barreiras ao fluxo de fluidos entre muitos dos reservatórios. A análise de agrupamento (Figura 6.7), efetuada também com o programa *Datadesk* 6.0, permitiu estabelecer descontinuidades significativas ao longo deste campo. A que mais chama atenção é a que se observa entre as amostras dos poços FSL-06, 13, 18D, e 27, (Figuras, 6.7 e 6.8) tanto entre elas, quanto entre estas e as demais. Isto só confirma o que já havia sido constatado na individualização entre amostras dos dois campos (Figura, 6.2), ou seja, com exceção da amostra do FSL-27, cujo óleo é o mais biodegradado de todo o conjunto, as amostras provenientes de poços da área sul do campo são provenientes de reservatórios que estão desconectados dos demais, e entre si, e poderiam ser considerados como uma acumulação independente dada à extensão da variabilidade composicional, observada na figura 6.6.

Dentre as demais amostras, as que apresentam sugestão de continuidade entre seus reservatórios são: FSL-1A, 2, e 5 (Figura 6.7 segmento “A” e Figura 6.9); FSL-21, 25, e 27 T (Figuras 6.7 segmento “B” e Figura 6.10); FSL-12 e 23 (Figuras 6.7 segmento “C” e Figura 6.11) e entre FSL-22 e 14 (Figura 6.7 segmento “D” e Figura 6.12). Existe ainda o agrupamento entre as amostras dos poços FSL-24 e FSL-26, cuja comunicação entre seus reservatórios pode ser sugerida (Figura 6.13), uma vez que somente em seis das quatorze razões calculadas a diferença encontrada é maior que o limite de 5% (HWANG e BASKIN, 1994). A amostra referente ao poço FSL-10, que está situado no mesmo bloco que os FSL-1A, 2, e 5, apresenta uma distribuição relativamente distinta em relação às outras (Figura 6.14). Esta diversidade sugere, mas não prova, que os reservatórios produtores, neste poço, não devem se comunicar com os dos outros poços do mesmo bloco. A figura 6.15 apresenta o diagrama estrela para as amostras dos poços FSL-3, FSL-14, FSL-20, FSL-22. Entretanto, a variação composicional observada neste diagrama de estrela é, para a maioria das razões, menor que 5%, deste modo não podemos concluir sobre barreira ou comunicação entre os reservatórios drenados.

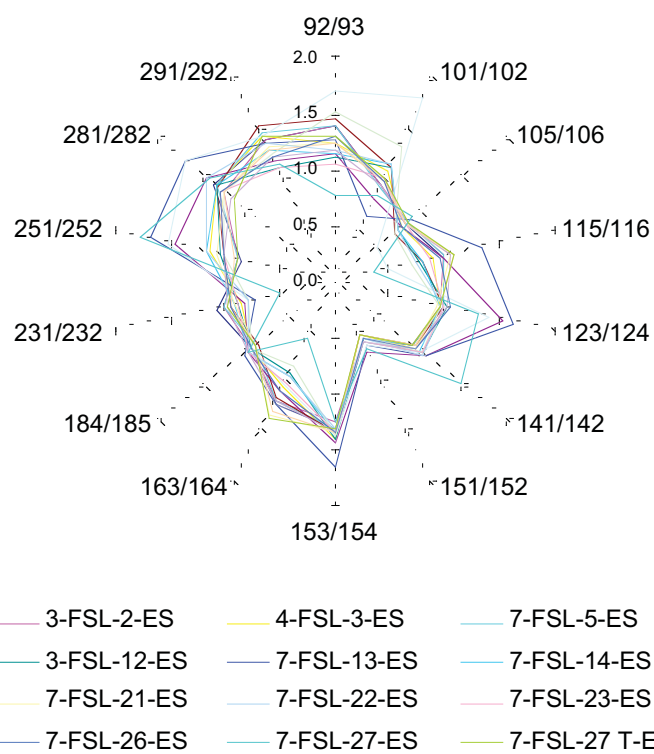


Figura 6.6: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia.

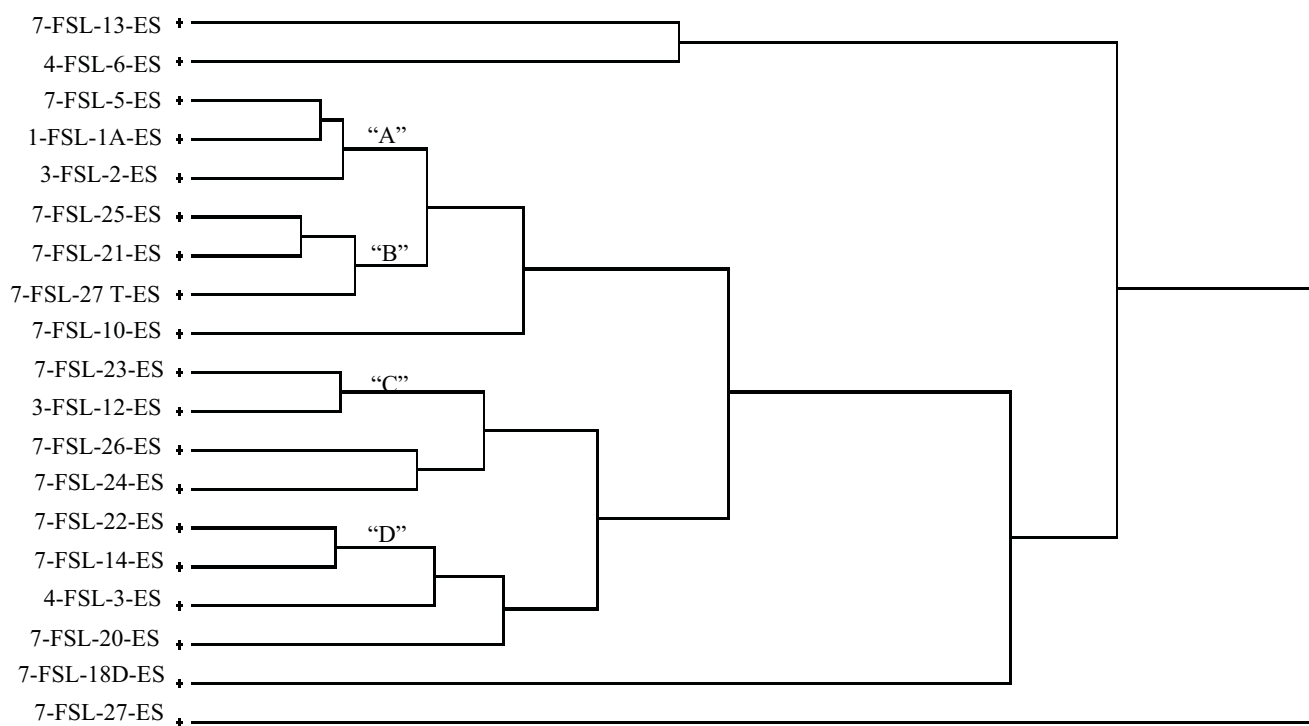


Figura 6.7: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia.

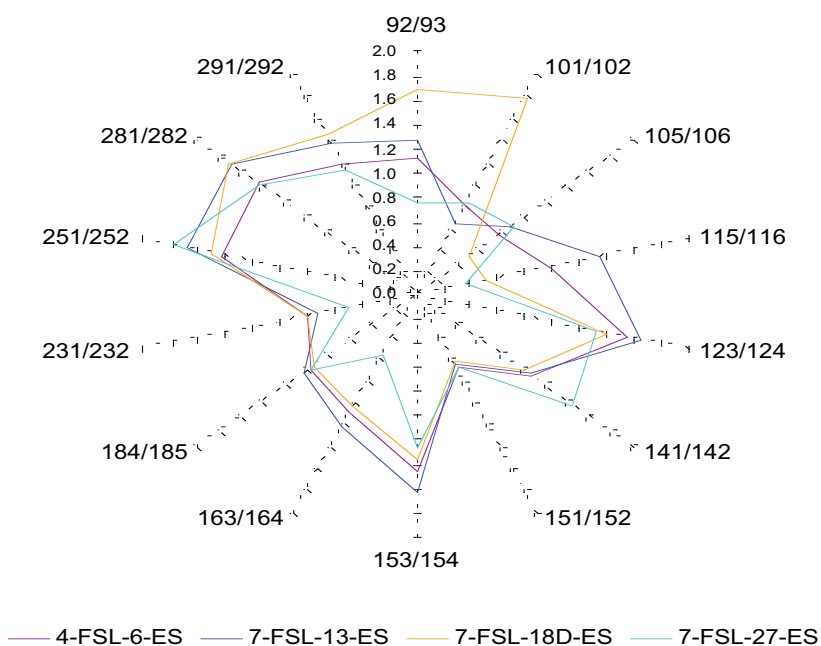


Figura 6.8: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para 4 amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia que apresentam as maiores heterogeneidades.

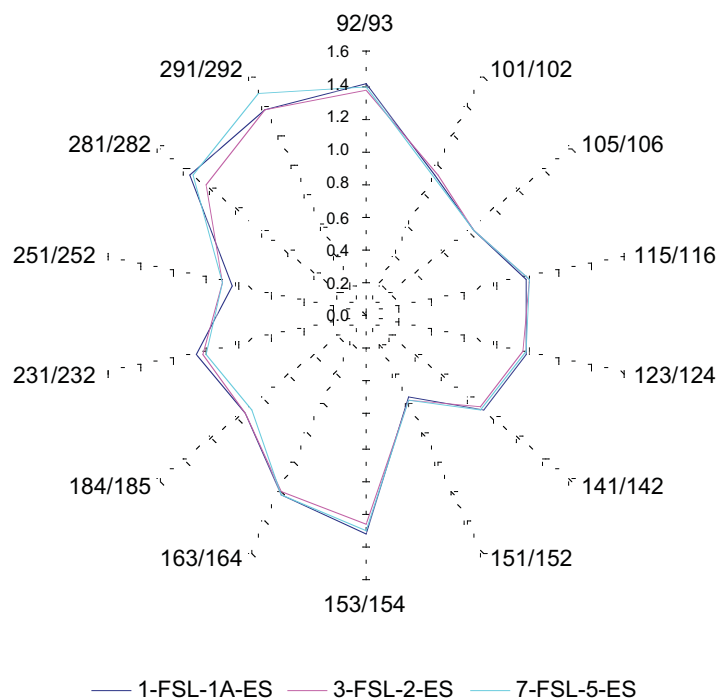


Figura 6.9: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

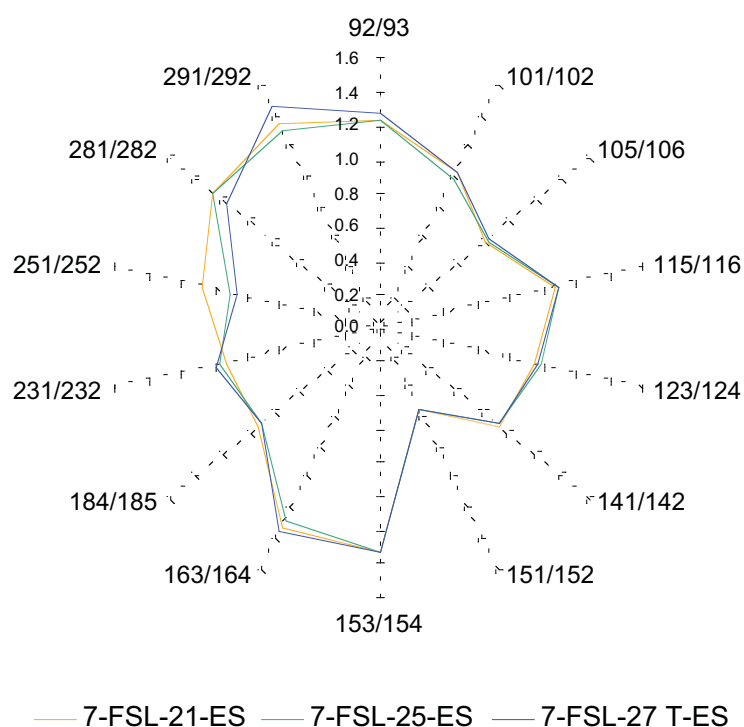


Figura 6.10: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

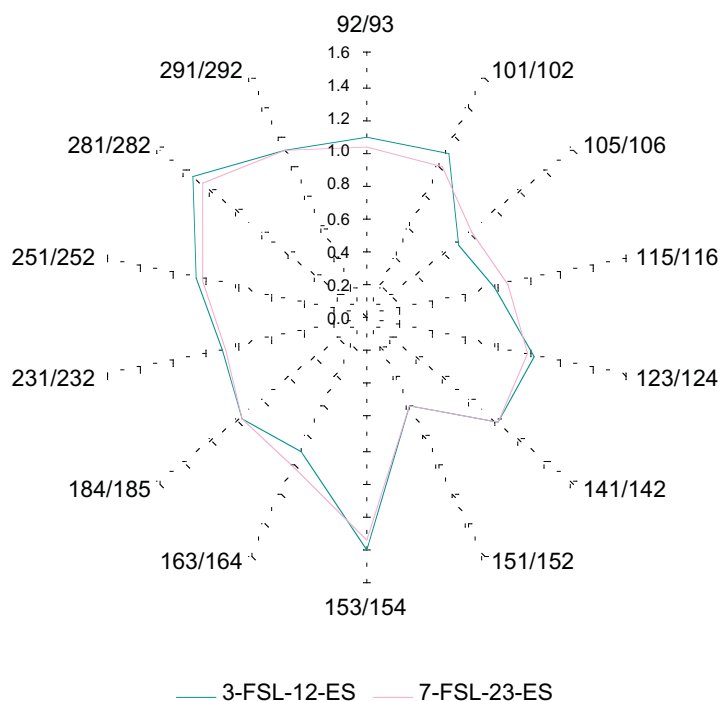


Figura 6.11: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

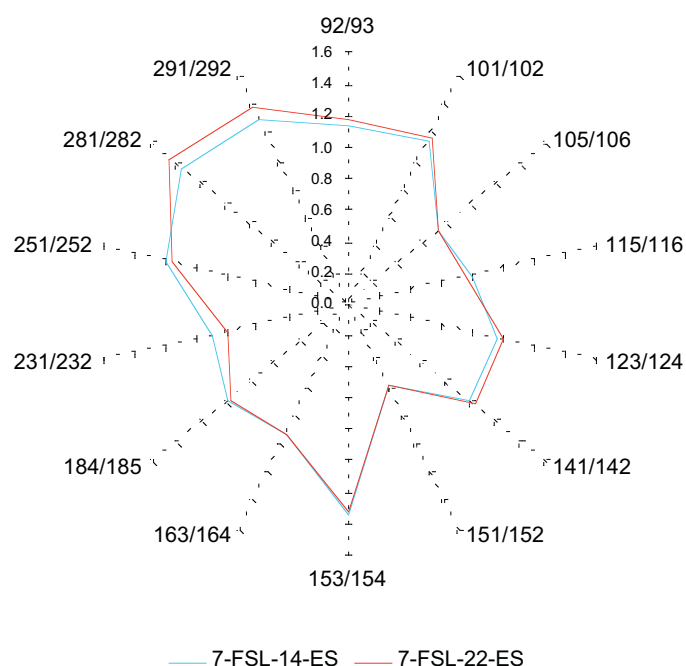


Figura 6.12: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Observa-se a grande semelhança composicional, sugerindo possível comunicação entre os reservatórios.

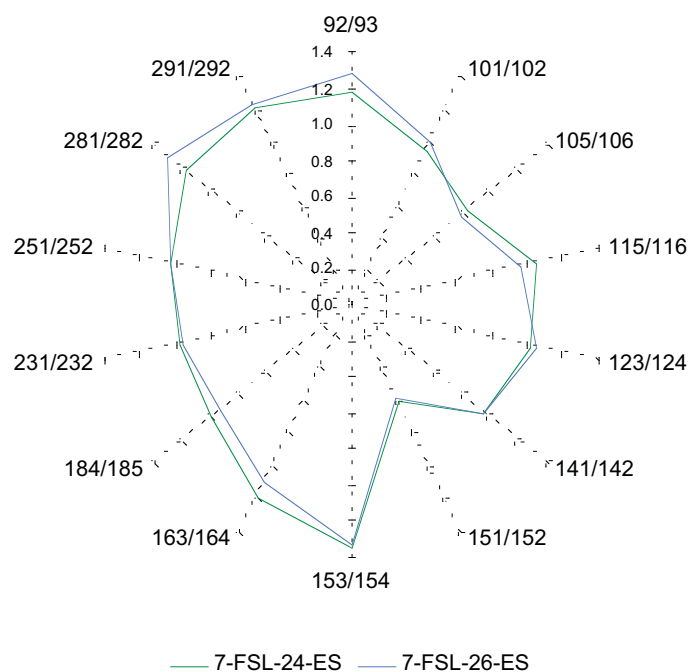


Figura 6.13: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. Uma vez que somente em seis das quatorze razões calculadas a diferença encontrada é maior que o limite de 5% a comunicação entre os reservatórios pode ser sugerida.

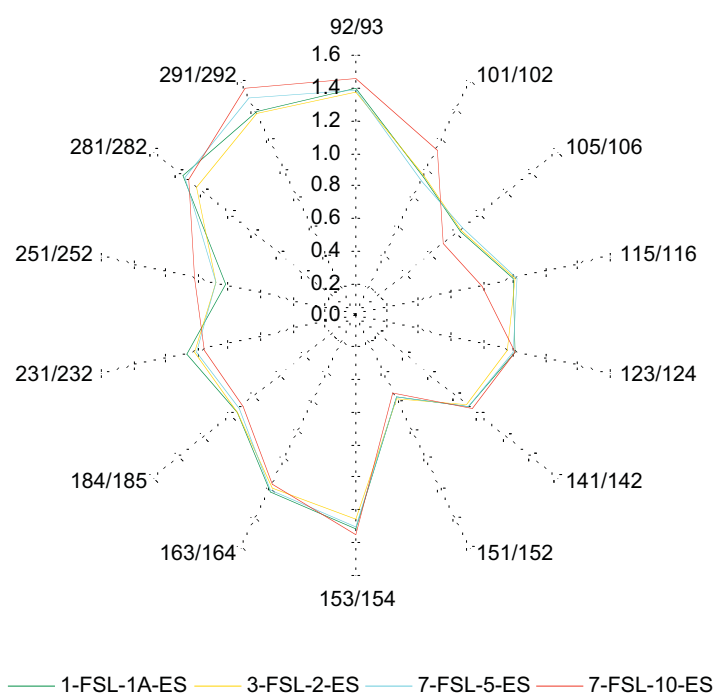


Figura 6.14: Agrupamento a partir das razões obtidas pelo método “*fingerprint*” para amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia. A amostra referente ao poço FSL-10, que está situada no mesmo bloco que os FSL-1A, 2, e 5, e apresenta uma distribuição relativamente distinta em relação às outras. Esta diversidade sugere, mas não prova, que os reservatórios produtores, neste poço, não devem se comunicar com os dos outros poços do mesmo bloco.

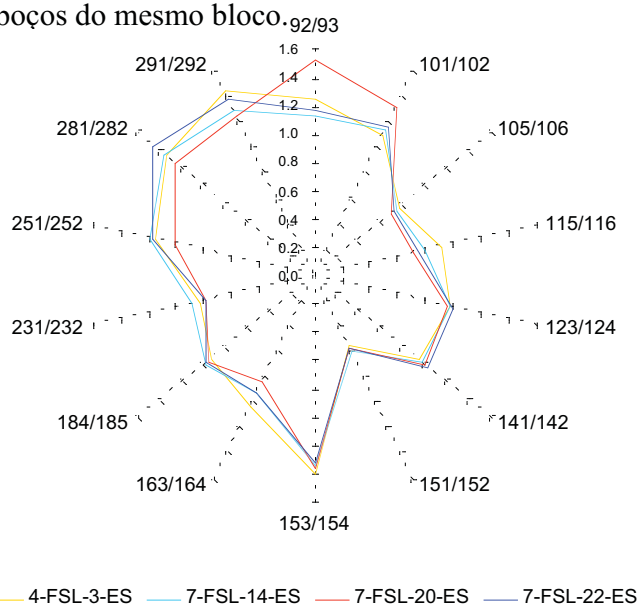


Figura 6.15: A variação composicional observada neste diagrama de estrela é, para a maioria das razões, menor que 5%, deste modo não podemos concluir sobre barreira ou comunicação entre os reservatórios drenados.

Além de estimar a continuidade lateral do óleo em reservatórios, a técnica desenvolvida por KAUFMAN *et.al.*, (1990) permite averiguar também a comunicação entre reservatórios de um mesmo poço através dos mesmos cromatogramas gasosos, ou seja, determinar sua continuidade vertical. Com este intuito foi adicionada ao conjunto inicial de amostras uma que se refere ao poço 7-FSL-27-ES, identificada pela letra “T” (de teste de formação), que serve para diferenciá-la da amostra do mesmo poço, cujo intervalo se encontra em produção. Tanto pelo diagrama de agrupamento da figura 6.7, quanto pelo gráfico de estrela da figura 6.16 pode-se observar a enorme discrepância entre elas, o que significa que seus respectivos reservatórios não estão em comunicação.

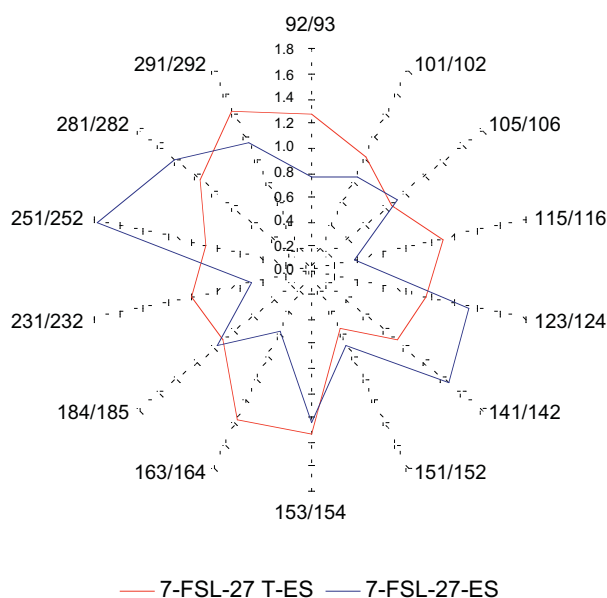


Figura 6.16: Discrepância entre diferentes reservatórios de um mesmo poço, o que indica não comunicação entre eles, ao menos pela zona de óleo.

6.3 DIREÇÃO DE PREENCHIMENTO

Durante o preenchimento de um reservatório de petróleo, uma determinada rocha geradora que progressivamente torna-se mais quente pelo progressivo soterramento, pode expulsar o petróleo com gradual variação composicional. Com o tempo o óleo passa a conter maior volume de gás dissolvido, o °API aumenta, e os parâmetros de maturação geoquímicos também aumentam. A porção mais alta da estrutura da acumulação recebe o primeiro petróleo migrado que é o menos evoluído termicamente. O óleo mais evoluído que

vai preenchendo a estrutura, passa a ocupar as posições mais profundas. Deste modo o petróleo mais evoluído termicamente fica acumulado mais próximo da cozinha de geração (ENGLAND *et al.*, 1987).

Como já discorrido no capítulo anterior, os biomarcadores mais apropriados para avaliar a evolução térmica dos óleos nas acumulações de Fazenda São Rafael (FAJ-2 e FSR-2) e Fazenda Santa Luzia foram $Ts/(Ts+Tm)$ e $C29/C29TS$ hopanos (Figura 6.17). Estes parâmetros de biomarcadores, juntamente com parâmetros obtidos da cromatografia gasosa (capítulo 5), mostram que os óleos do Campo de São Rafael são resultado da mistura entre óleos migrados em pulsos distintos com, pelo menos, uma importante fase de biodegradação, com maior contribuição do óleo mais evoluído e não biodegradado. Essa mistura, por assim dizer mais eficiente, resulta em óleos mais evoluídos dos que os armazenados em Fazenda Santa Luzia (Figuras 6.17). Embora estes parâmetros de maturação sejam suficientes para separar dois grupos, a amostra FSR-2 do campo de São Rafael possui grau de evolução térmica semelhante ao encontrado para as amostras do campo de Santa Luzia a provável explicação para este comportamento foi descrito no capítulo 5.

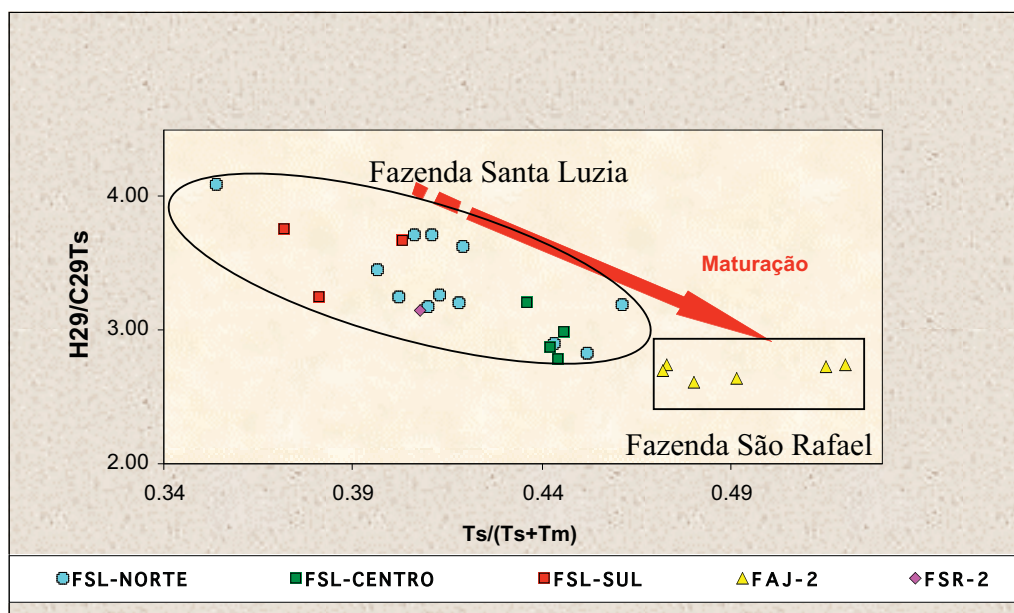


Figura 6.17: Gráfico $H29/C29Ts$ versus $Ts/(Ts+Tm)$ mostrando uma boa correlação entre estes dois parâmetros.

A figura 6.18 mostra um *trend* de maturação para os blocos de Fazenda Santa Luzia FSL-centro > FSL-norte > FSL-sul. Entretanto, algumas exceções podem ser observadas, provavelmente devido às diferentes taxas de biodegradação, evolução térmica e proporção de mistura.

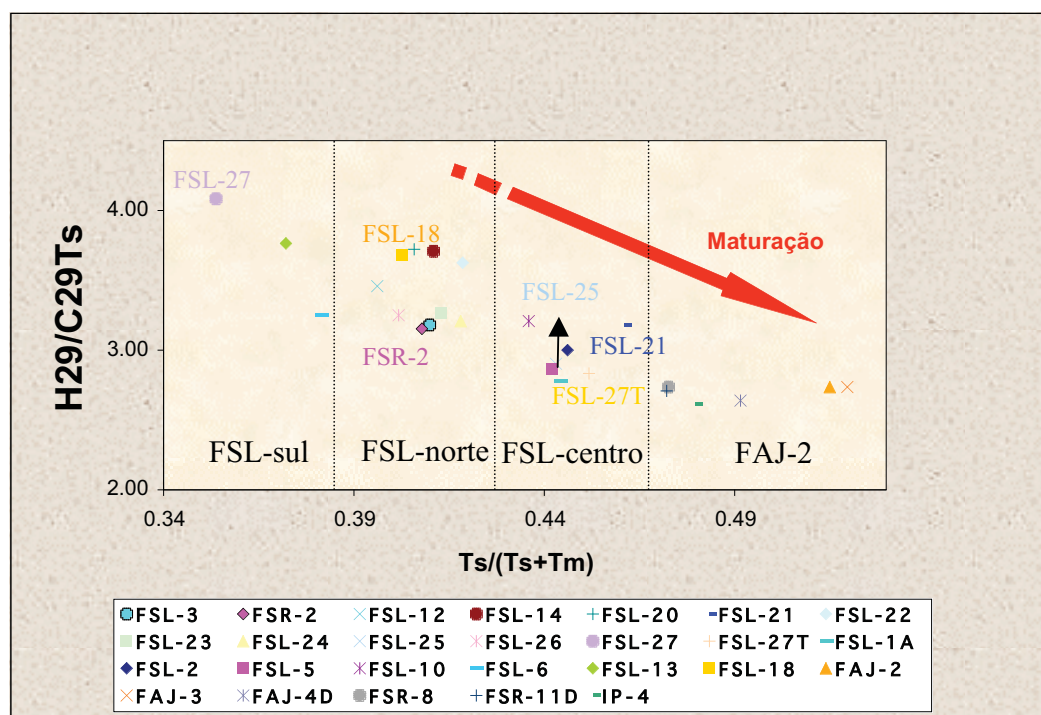


Figura 6.18: Gráfico $H_{29}/C_{29}T_s$ versus $T_s/(T_s+T_m)$ mostrando os diferentes níveis de evolução térmica entre os blocos

A partir das informações de evolução térmica, discutidas anteriormente e no capítulo 5, foram confeccionados mapas, que estão representados nas figuras 6.19, 6.20, e 6.21. Pode-se estimar que o preenchimento dos reservatórios ocorreu de leste-nordeste para oeste-sudoeste. Por este motivo é que, em relação ao Campo de Fazenda Santa Luzia, as amostras do bloco central e as situadas a leste no bloco norte, FSL-21 e 25 apresentam maior evolução térmica. O mesmo ocorre em relação ao Campo de Fazenda São Rafael, onde se observa uma gradação entre os poços da borda leste – FAJ-2 e FAJ-3 mais evoluídos termicamente, e o FSR-2, situado a oeste, menos evoluído termicamente.

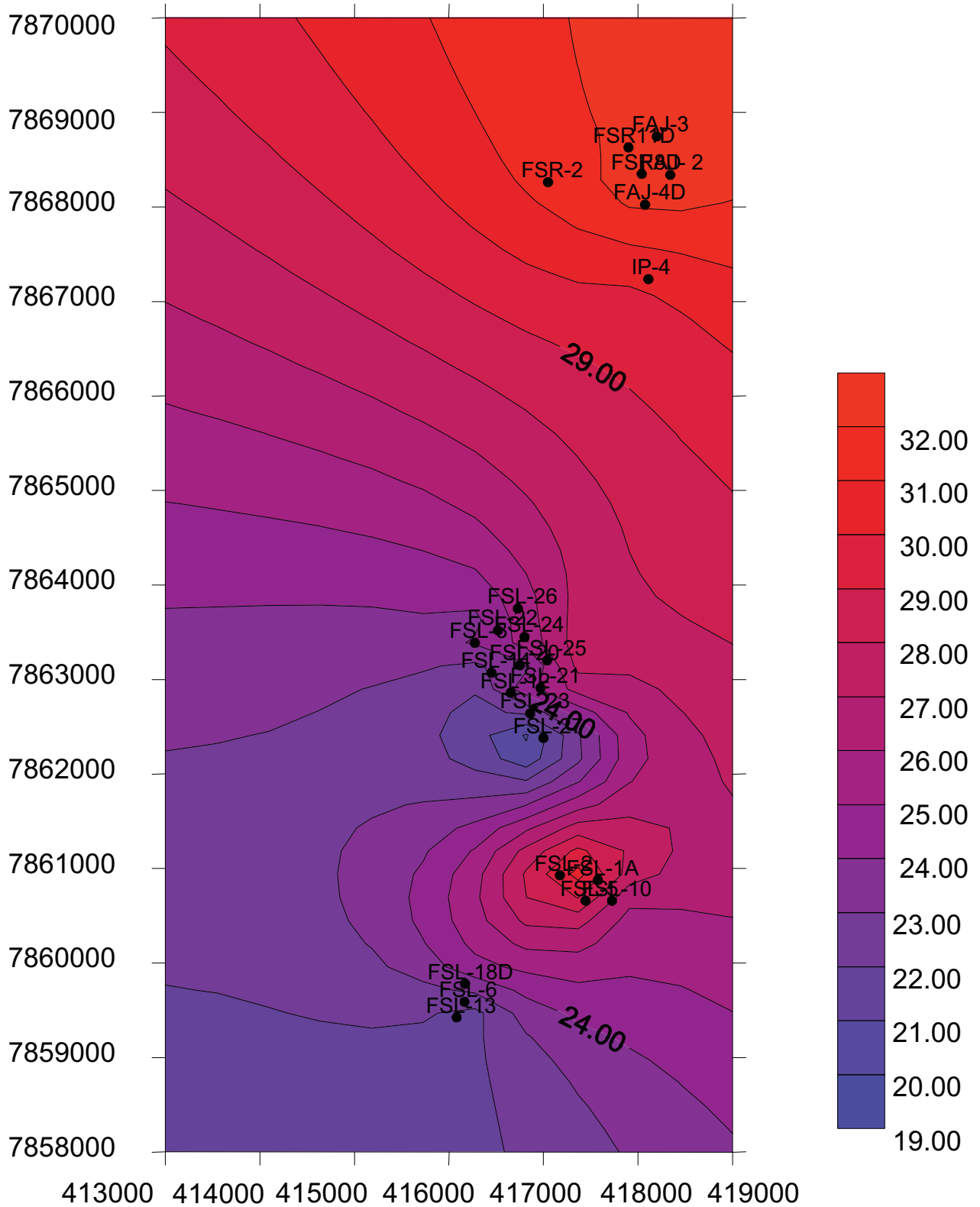


Figura 6.19: Mapa de contorno com o parâmetro de grau API

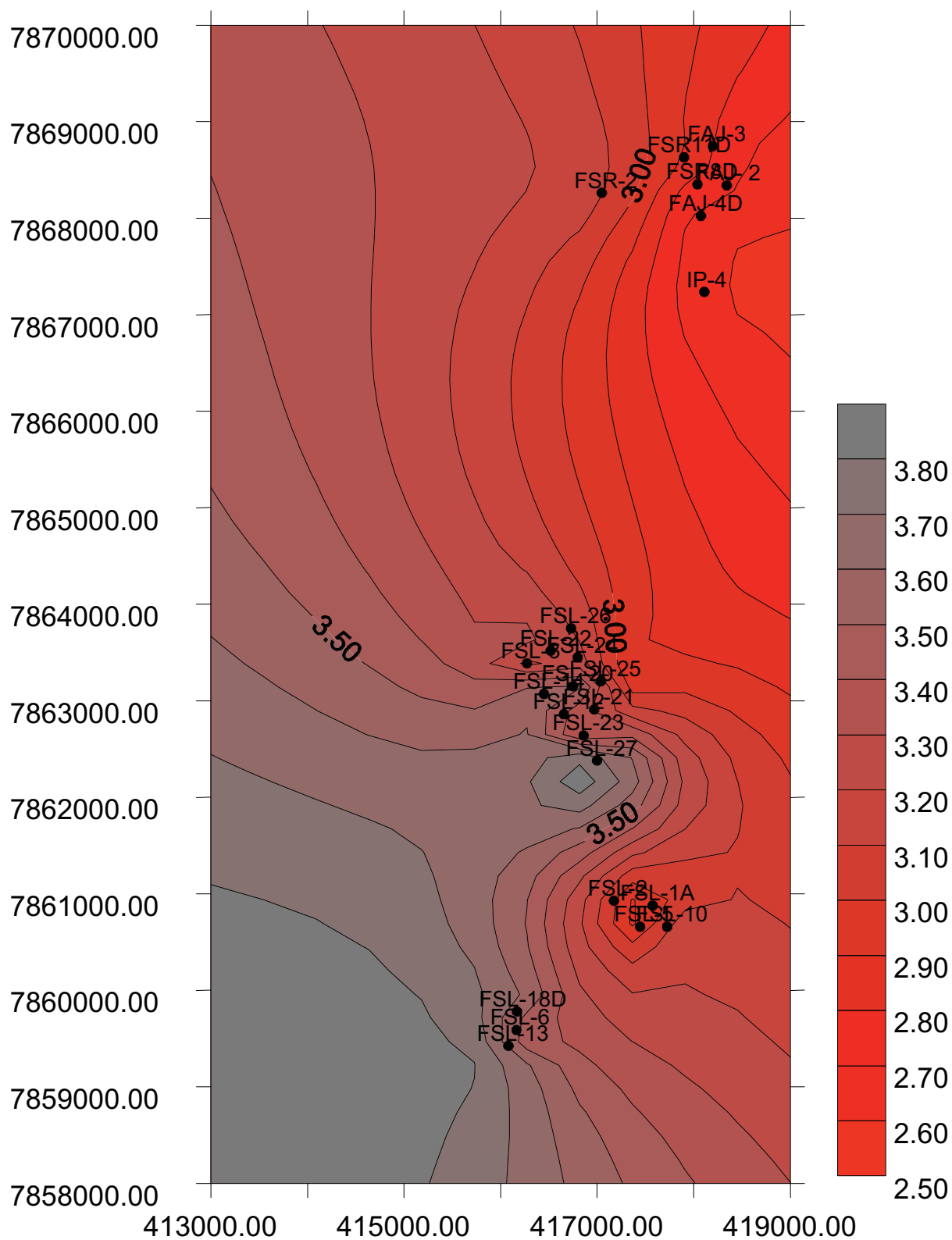
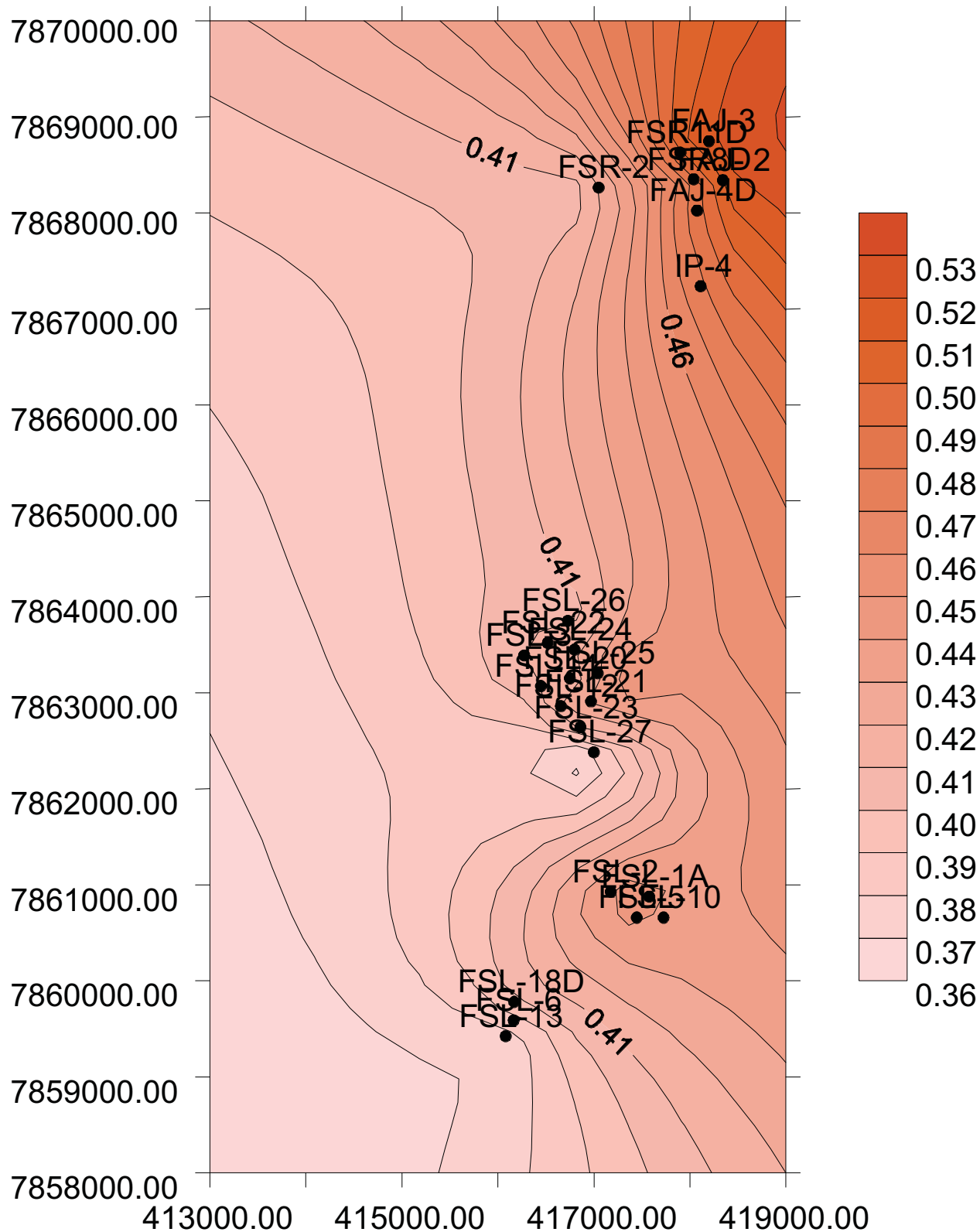


Figura 6.20: Mapa de contorno com o parâmetro de maturação (C_{29}/C_{29Ts})



CAPÍTULO 7:

7 HIDROCARBONETOS GASOSOS

7.1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos de baixo peso molecular, ou hidrocarbonetos gasosos estão presentes na atmosfera terrestre, biosfera, hidrosfera, e geosfera e são derivados de fontes biogênicas e não biogênicas. São formados através de diversos processos, incluindo: formação bacterial, catagênese, atividade hidrotermal/geotermal e até um grau desconhecido de emissões do manto (Tabela 7.1).

Algumas das aplicações imediatas da informação geoquímica (inseridos em um diagrama de soterramento (geohistória), obtida a partir de hidrocarbonetos gasosos são: correlação gás-gás, determinação do potencial de geração de hidrocarbonetos e rota de migração, além da exploração de hidrocarbonetos em superfície para investigação de sistemas petrolíferos. Todas estas aplicações são baseadas na premissa que a variação composicional entre os vários tipos de gás são significativas e sistemáticas.

De acordo com WHITICAR (1994), os hidrocarbonetos gasosos podem ser agrupados nos tipos primários e secundários (Tabela 7.1). Gases primários são aqueles gerados direta e exclusivamente pela matéria orgânica preservada em sedimentos (querogênio), enquanto gases secundários são aqueles que não representam mais um gás original, mas sim o produto de alteração secundária ou mistura. Exemplos de gases secundários incluem mistura de gases gerados por: diferentes geradoras ou por uma única geradora com diferentes níveis de evolução térmica, ou por oxidação microbiana de hidrocarbonetos. Entretanto, é geralmente mais simples e seguro correlacionar gases primários com sua geração ou correlação gás-gás, embora isto também seja possível com gases secundários. Primeiramente, o mais importante é reconhecer a influência de efeitos secundários e evitar a interpretação equivocada dos gases naturais.

Tabela 7.1: Tipos de gases naturais (modificado de WHITICAR, 1994)

PRIMÁRIO	Comentários
Diagenético	Baixa temperatura
Bacterial:	
Redução de CO ₂	Marinho
Fermentação	Água doce
Termogênico:	Associado e não associado
Rochas geradoras ricas em hidrogênio:	Sapropélico, querogênio tipo I e II
Imaturo	
Maturo	“janela” de hidrocarbonetos
Pós-Maturo (<i>Late mature</i>)	Condensado
Sobre-maturo (<i>Overmature</i>)	
Rochas geradoras pobres em hidrogênio:	Húmico, querogênio tipo III
Geotermal ou hidrotermal	
Cristalino (<i>crystalline</i>)	
Abiogênico ou Juvenil	Manto
SECUNDÁRIO	
Gases misturados	
Alterado ou oxidado por bactérias	
Intemperizado (<i>weathered</i>) ou lavado (<i>water washing</i>)	
Fracionado devido à migração	
Artificial	metamórfico

Neste capítulo a discussão é restrita a gases primários de origem bacteriana e termogênica, e a efeitos secundários agindo sobre eles. Para uma discussão detalhada sobre gases geotérmicos, hidrotérmicos, cristalinos, abiogênicos, ou juvenis sugerem-se as seguintes bibliografias, WHITICAR *et al.* (1985), SCHOELL (1988), SIMONEIT *et al.* (1988), e WHITICAR (1990).

7.2 GASES BIOGÊNICOS

Estima-se que aproximadamente 20% das reservas convencionais de gás são de origem bacteriana (RICE e CLAYPOOL, 1981; RICE, 1992). Estes depósitos são quase exclusivamente de metano ($C_2 < 1\%$) (Figura 7.1) e são formados principalmente por reações de fermentação, próximas a superfície, por bactérias metanogênicas. Gases de origem bacteriana têm sido referidos na literatura como gases biogênicos. Entretanto, este termo é ambíguo porque muitos, talvez todos os gases termogênicos são derivados de carbono biogênico, isto é, carbono que atravessou a biosfera.

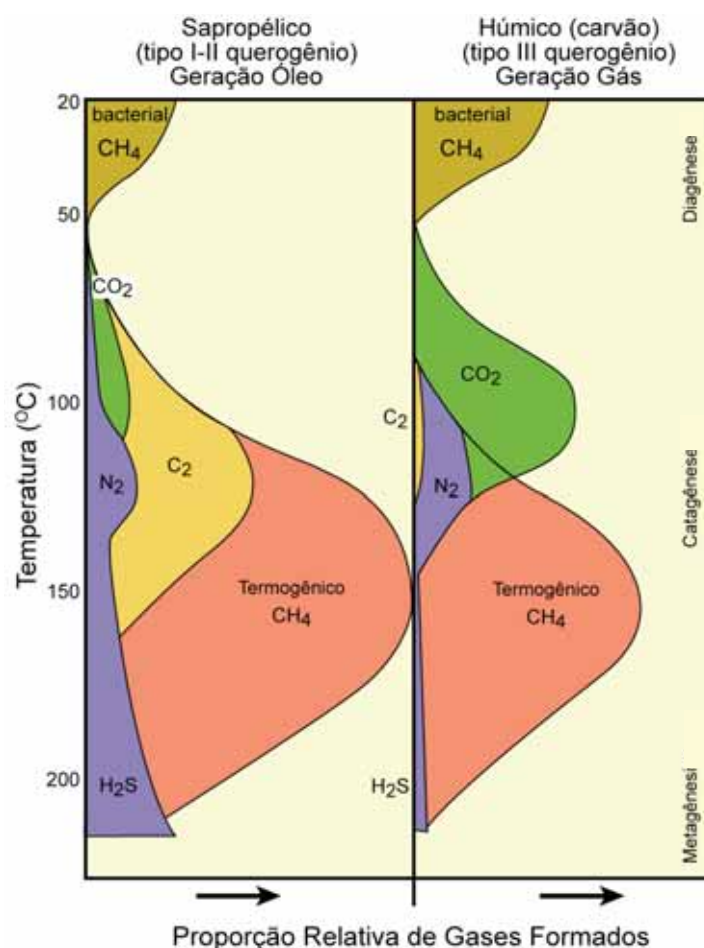
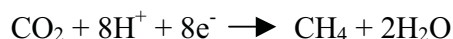


Figura 7.1: Proporção relativa de tipos de gases naturais gerados por rochas geradoras sapropélicas ou húmicas com o aumento da maturação térmica (modificado de HUNT, 1979)

Metanogênese é o processo onde os microorganismos anaeróbicos, que utilizam um conjunto limitado de compostos precursores, geram metano. Estes compostos incluem: (1) ácido acético e fórmico ou (2) bicarbonato, $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

O mecanismo de redução do carbonato CO_2 , que predomina em ambientes marinhos (WHITICAR *et al.*, 1996), pode ser representado pela seguinte reação geral:



Mais comum em ambientes de água doce é o processo de fermentação do metil, a reação para este tipo de processo é apresentada abaixo usando ácido acético como exemplo. Onde o asterisco (*) indica que não ocorreu mudança de posição do carbono para a formação do CH_4 .



Existem outros substratos para a metanogênese, incluindo metanol, mono-, di-, e tri-metilaminas, e alguns compostos sulfurados, como di-metilsulfeto. Entretanto, a importância relativa destes substratos como geradores de metano bacteriano é desconhecida. A microbiologia e ecologia de vários caminhos metanogênicos pode ser encontrado em ZEHNDER, 1988.

A metanogênese é geralmente restrita a ambientes rasos, anóxicos e temperatura moderada de sedimentos e solos. Entretanto, pode também ocorrer sobre condições extremas de temperatura (-1,2 a 110°C, (WHITICAR, 1992). Em adição, a ambientes superficiais, a metanogênese pode também ocorrer em reservatórios de petróleo, e este é um processo comum em campos de óleo e gás (WHITICAR, 1994).

Etanogênese (formação de etano por ação bacteriana), é também conhecida (OREMLAND *et al.*, 1988), embora a quantidade de etano (C_2H_6) gerada por este processo seja geralmente menor que 1% do metano bacteriano formado sob mesmas condições. Similarmente, outros hidrocarbonetos são sintetizados por processos microbianos, mas a sua contribuição na quantidade de hidrocarbonetos no solo é mínima (WHITICAR, 1994). A presença de hidrocarbonetos leves insaturados (ligações duplas ou triplas entre carbonos)

pode ser instrutiva porque eles são pouco estáveis no tempo geológico, portanto pode indicar geração bacteriana.

7.3 HIDROCARBONETOS GASOSOS TERMOGÊNICOS

Durante a catagênese e reorganização da matéria orgânica, muitas cadeias pequenas de hidrocarbonetos, como os radicais metil, são liberados de compostos orgânicos com alto peso molecular e subsequente saturados para formar hidrocarbonetos leves. A quantidade e o tipo do produto formado depende de vários fatores, incluindo: tipo de querogênio (Sapropélico *versus* húmico), riqueza do querogênio (teor de carbono orgânico (COT) e razão molar H/C), evolução térmica, eficiência da expulsão e a presença de catalisadores como as argilas.

Querogênios tipo I e II sapropélico geram num período de tempo adequado, quantidades significativas de hidrocarbonetos gasosos termogênicos em temperaturas maiores que 70°C (Figura 7.1). Os gases gerados inicialmente, com baixo nível de evolução térmica (<0,5% Ro), são relativamente secos ($\sum C_{2+}$ <5%, HUNT, 1979), mas a proporção de hidrocarbonetos pesados aumenta com adicional maturação, através da “janela” de óleo (pico de geração de gás natural em 150-160°C). Gases naturais associados a óleo podem ter mais de 80% $\sum C_{2+}$ (EVANS e STAPLIN, 1971). Como a maturação ocorre em direção a faixa do pós-maturo (1,3 à 2,0 %Ro), a subsequente transformação do querogênio e craqueamento dos hidrocarbonetos, no final da catagênese (aproximadamente 200°C), levam a uma grande proporção de hidrocarbonetos de cadeias pequenas e essencialmente um gás rico em metano (HUNT, 1979) (Figura 7.1).

O perfil de geração de gás natural do querogênio húmico tipo III e carvões são um pouco diferente daquele para o querogênio tipo I e II (Figura 7.1). Acredita-se que a geração significativa de hidrocarbonetos provenientes de querogênio húmico ocorra em altos níveis de evolução térmica (<0,7% Ro), comparado ao querogênio sapropélico (KARWEIL, 1969; TISSOT e WELTE, 1984; CHUNG e SACKETT, 1979). Em contraste, GALIMOV (1988), baseado na geologia e valores de $\delta^{13}C_{CH_4}$ (discutido posteriormente), sugere que a grande quantidade de metano que preenche um campo de gás super-gigante do oeste da Sibéria foi produzido por processo termogênico em condições de baixa evolução

térmica (0,45-0,7% Ro). Entretanto, a maior influência de contribuição bacteriana (como um gás misturado) e migração não podem ser descartados.

Em toda sua história de maturação, querogênios húmicos geram menos hidrocarbonetos C_{2+} que o potencial total de metano, incluindo o craqueamento de óleos e condensados em metano, estima-se uma ou duas vezes menor que aquele gerado por querogênio sapropélico (Figura 7.1).

7.4 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE GASES

A caracterização geoquímica dos gases se converteu nos últimos anos em uma ferramenta poderosa para o entendimento dos processos envolvidos nos sistemas petrolíferos. Durante várias décadas, alguns autores (STHAL e CAREY, 1975; SCHOELL, 1983; MATTAVELLI *et al.*, 1983; FABER *et al.*, 1992; e PRINZHOFER *et al.*, 1998), utilizaram os principais parâmetros e indicadores do gás, tais como *wetness* do gás, C_2-C_5/C_1-C_5 , e a composição isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) no metano (CH_4), para evidenciar variações na rocha geradora, maturação térmica e a contaminação bacteriana dos gases. A adição de outros parâmetros tais como a composição isotópica do carbono no etano (C_2H_6), e no propano (C_3H_8), (JAMES, 1983; FABER *et al.*, 1992; CLAYTON, 1991; BERNER *et al.*, 1992, 1995; e PRINZHOFER *et al.*, 1998), a composição isotópica do hidrogênio no metano (SCHOELL, 1980), no etano e no propano (BARKER e POLLOCK, 1984; PRINZHOFER e HUC, 1995), foram também sugeridas para se obter uma melhor caracterização da história geológica do gás. O desenvolvimento de novas ferramentas analíticas, como *GC-C-IRMS* (cromatografia de gás-combustão-espectrometria de massa de razão isotópica), permite obter uma avaliação completa das composições isotópicas ($\delta^{13}C$) para os compostos desde o metano até o butano ($CH_4 - C_4H_{10}$) e o CO_2 . O recente incremento de informação analítica e experimental em química de gases, porém representa uma interpretação mais complexa devido ao aumento da quantidade de diferentes tipos de dados. Três parâmetros são usados para caracterizar gases naturais: concentração, composição molecular e isótopos estáveis.

Isótopos são átomos que contém o mesmo número de prótons, mas diferente número de nêutrons (Figura 7.2). A composição subatômica de dois isótopos estáveis do carbono.

Carbono-12 (^{12}C) e carbono-13 (^{13}C) são denominados isótopos estáveis “leve” e “pesado”, e contribuem aproximadamente com 98,98 e 1,11 em porcentagem em peso de todo o carbono, respectivamente.

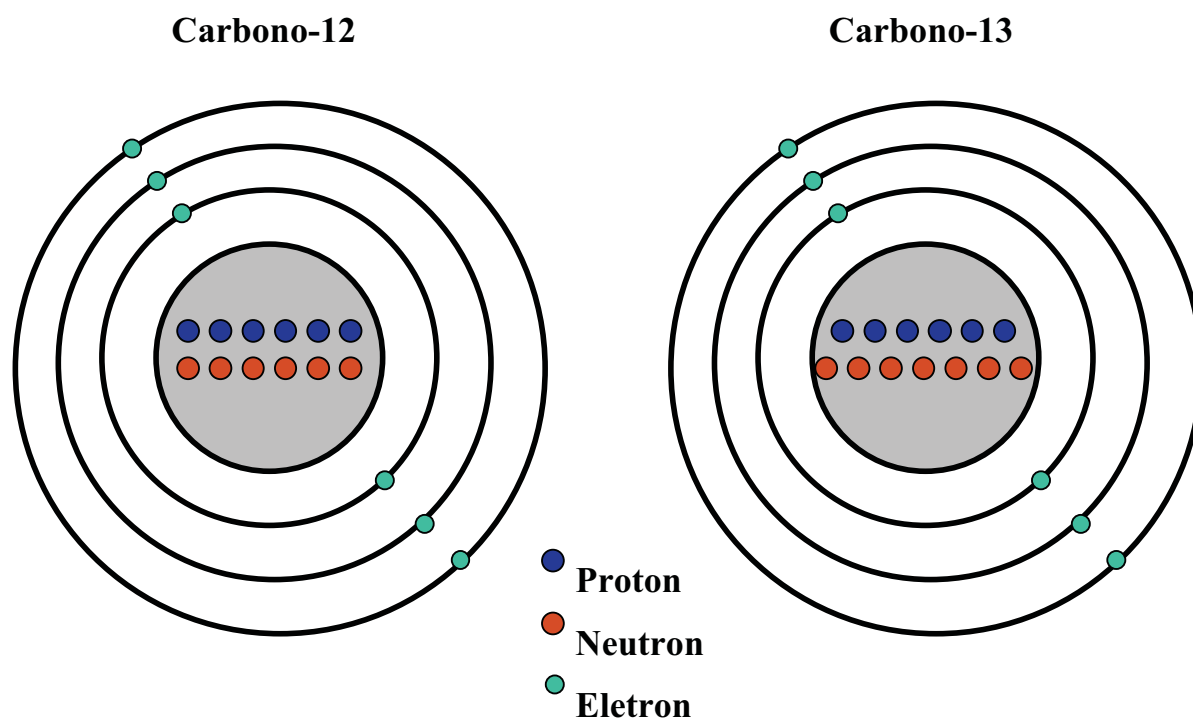


Figura 7.2: Comparação entre as configurações de prótons, elétrons e nêutrons em isótopos estáveis do carbono. O átomo (^{12}C) contém seis prótons e seis nêutrons no núcleo (indicado pelo círculo cinza). O átomo (^{13}C) contém seis prótons e um neutron adicional comparado ao (^{12}C)

A diferença em massa, entre isótopos do mesmo elemento, resulta em um fracionamento isotópico durante processos físicos e químicos possível de ser medido. Estes fracionamentos são mais pronunciados em elementos leves (ex. hidrogênio *versus* deutério), porque estes isótopos apresentam proporcionalmente maiores diferenças em massa do que elementos mais pesados (ex. ^{12}C *versus* ^{13}C). Os principais mecanismos de

fracionamento incluem: efeito de equilíbrio isotópico EIE (*equilibrium isotope effect*) e efeitos cinéticos KIE (*kinetic isotope effect*) associados com reações químicas.

As ligações formadas entre os isótopos pesados de um elemento químico específico requerem mais energia para serem rompidas que os isótopos leves. Esta é a base do efeito isotópico cinético. Durante uma reação térmica irreversível, os produtos iniciais (como metano e outros gases) são enriquecidos no isótopo leve relativamente aos reagentes (como o querogênio).

A razão isotópica é expressa na notação delta em partes por mil, usando-se como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (carbonatos dos belemites da Formação Pee Dee no Estado da Carolina do Sul, Estados Unidos). Esta notação é definida pela relação $\delta = [(R_a - R_p) / R_p] \times 10^3$, onde R_a e R_p referem-se às razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão, respectivamente. Portanto, os valores medidos representam o desvio em relação ao padrão internacional.

A Figura 7.3 apresenta resumidamente a gênese do gás na rocha geradora, sua expulsão, migração, acumulação e alteração, assim como os processos físicos e químicos que acarretam variação na química específica e em suas composições isotópicas, de uma ocorrência a outra. Três origens possíveis podem ser relacionadas para os gases termogênicos originados nas rochas geradoras (CLAYTON, 1991; BEHAR *et al.*, 1992):

- gases oriundos do querogênio em associação com a gênese do petróleo (gás 1);
- geração tardia de gás do querogênio, ocorrendo depois da primeira geração do petróleo, e principalmente composta de metano (gás 2);
- gás gerado pela degradação térmica do petróleo, ou de parte do petróleo (geralmente os compostos mais pesados) permanecendo na geradora (gás 3).

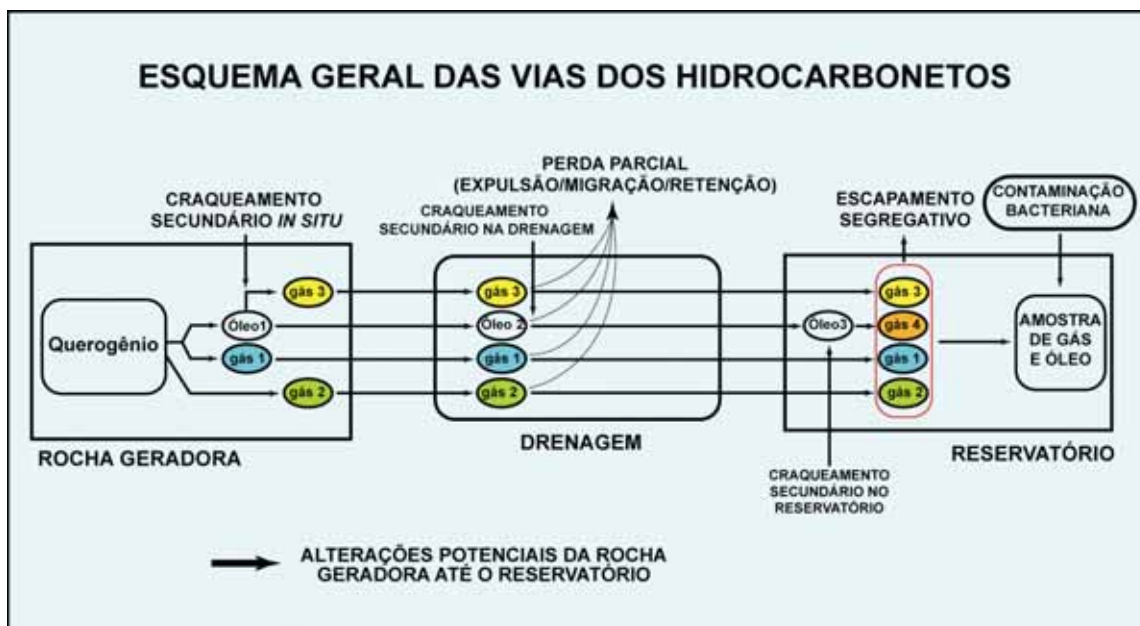


Figura 7.3: Esquema geral da gênese dos hidrocarbonetos na rocha geradora, e os processos físico-químicos que atuam sobre eles. Modificado de PRINZHOFER *et al.* (1998).

Enquanto estes gases são expulsos da rocha geradora, uma parte pode permanecer adsorvida na matéria orgânica (FRIEDERICH e JUNTGEN, 1972), induzindo a um primeiro processo de segregação. A migração de petróleo desde as rochas geradoras até os reservatórios, através de rochas porosas, formando as drenagens, pode também induzir a diferentes segregações devido ao transporte, dispersão, e retenção (BONDAR, 1987). No reservatório, uma fração do gás encontrado pode ser oriunda da decomposição térmica *in situ* do petróleo (gás 4). A mistura de gás acumulado no reservatório pode também ser afetada por perda segregada através dos selos ou dos contatos com a água, e pode estar contaminada por influxo de gás bacteriano, se os reservatórios estiverem suficientemente rasos.

Estudos efetuados por alguns autores (FRANCK *et al.*, 1974; CHUNG e SACKETT, 1979; SCHOELL, 1983, GALIMOV, 1975; FABER, 1978; CLAYTON, 1991; ROONEY *et al.*, 1995; BERNER *et al.*, 1995; PRINZHOFER e LORANT, 1997; LORANT *et al.*, 1998) nas composições isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$) do metano ao butano ($\text{CH}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}$) indicaram que estas relações no carbono do metano são enriquecidas em ^{13}C à medida que a maturação aumenta, assim como são menos negativas as razões isotópicas do

etano ao butano com o incremento da maturação. Algumas evidências tanto naturais (COLOMBO *et al.*, 1970; FRIEDRICH e JUNGTEEN, 1972; PRINZHOFER e PERNATON, 1997) quanto experimentais (HOERING e MOORE, 1958; GALIMOV, 1975; PERNATON *et al.*, 1996; KROOSS *et al.*, 1998) sugeriram que o metano deveria ser afetado por várias trocas secundárias em suas proporções químicas, e em suas relações isotópicas (contaminação bacteriana, migração segregada). Por isso, PRINZHOFER e HUC (1995), PRINZHOFER e LORANT (1997), e LORANT *et al.* (1998) sugeriram a utilização principalmente da fração C₂₊ para caracterizar os processos genéticos.

7.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Foram analisadas 28 amostras de gás através de cromatografia gasosa usando-se FID (*flame ionization detector*) e TCD (*thermal conductivity detector*) para detecção de hidrocarbonetos, na fração C₁-C₄, e não hidrocarbonetos (dióxido de carbono) respectivamente. As análises isotópicas de carbono foram efetuadas no sistema GC-C-IRMS (cromatografia de gás-combustão-espectrometria de massa de razão isotópica). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.2, e estão reportados em relação ao padrão internacional PDB, em partes por mil.

Tabela 7.2: Concentrações relativas e razões isotópicas de carbono em porcentagem nos hidrocarbonetos gasosos da área de estudo.

amostras	prof.	C₁	C₂	C₃	iC₄	nC₄	CO₂	N₂	-¹³C₁	-¹³C₂	-¹³C₃	-¹³iC₄	-¹³nC₄
3-FAJ-003-ES	1828	89,75	6,32	2,51	0,36	0,59	0,47	0	-30,77	-25,84	-25,27	-27,27	-25,20
3-FAJ-003-ES	1983	88,26	7,41	2,91	0,41	0,69	0,32	0	-30,95	-25,46	-24,35	-23,17	-22,36
3-FAJ- 4D-ES	1893	88,08	7,40	3,09	0,43	0,70	0,31	0	-30,95	-25,50	-24,55	-24,59	-23,68
4-FAJ-002-ES	1884	91,13	5,79	2,08	0,27	0,42	0,31	0	-30,95	-25,44	-24,37	-23,89	-22,61
1-FSL-01A-ES	1877	89,99	5,86	2,81	0,46	0,70	0,16	0,02	-31,92	-25,95	-24,70	-25,40	-24,16
3-FSL-002-ES	1882	91,27	5,29	2,34	0,38	0,54	0,11	0	-31,79	-26,66	-25,78	-26,24	-25,31

amostras	prof.	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	CO_2	N_2	$_{-}^{13}C_1$	$_{-}^{13}C_2$	$_{-}^{13}C_3$	$_{-}^{13}iC_4$	$_{-}^{13}nC_4$
4-FSL-003-ES	1653	91,70	4,90	2,03	0,38	0,53	0,46	0	-34,97	-26,02	-24,46	-25,18	-24,14
4-FSL-006-ES	1704	92,02	5,18	1,79	0,41	0,44	0,12	0,03	-34,06	-24,69	-22,16	-23,24	-21,81
7-FSL-005-ES	1911	90,84	5,61	2,39	0,38	0,54	0,24	0	-31,69	-25,91	-25,38	-24,71	-24,73
7-FSL-009-ES	1711	91,26	5,25	2,04	0,54	0,57	0,23	0	-34,27	-24,57	-22,08	-25,52	-23,88
7-FSL-010-ES	1821	90,91	5,20	2,27	0,37	0,55	0,18	0,51	-32,57	-26,00	-25,10	-26,24	-24,48
3-FSL-012-ES	1721	93,53	4,03	1,32	0,20	0,27	0,65	0	-33,66	-27,09	-26,38	-28,34	-26,52
7-FSL-013-ES	1621	92,17	5,31	1,69	0,28	0,25	0,30	0	-35,08	-24,71	-22,89	-25,03	-25,30
7-FSL-014-ES	1727	91,22	5,10	2,27	0,45	0,69	0,27	0	-34,12	-27,52	-26,41	-28,18	-26,94
7-FSL-18D-ES	1844	90,54	6,28	1,96	0,50	0,34	0,38	0	-33,91	-24,50	-22,06	-25,82	-23,72
7-FSL-020-ES	1698	89,81	5,68	2,41	0,47	0,65	0,30	0,68	-35,00	-26,27	-24,91	-25,68	-24,55
7-FSL-021-ES	1712	87,24	6,76	3,57	0,68	1,05	0,24	0,45	-32,28	-25,85	-24,76	-23,60	-23,60
7-FSL-022-ES	1711	88,86	5,63	2,69	0,57	0,88	0,31	1,08	-34,19	-26,32	-25,18	-25,29	-24,62
7-FSL-023-ES	1604	94,22	3,81	1,19	0,21	0,25	0,32	0	-32,71	-25,25	-24,45	-26,15	-22,88
7-FSL-024-ES	1698	84,46	6,35	3,31	0,60	0,98	0,59	3,71	-34,02	-25,72	-25,00	-27,99	-24,92
7-FSL-025-ES	1731	84,76	7,47	4,68	0,96	1,73	0,22	0,18	-32,68	-26,10	-25,49	-25,01	-24,47
7-FSL-026-ES	1709	89,38	5,94	3,07	0,53	0,81	0,28	0	-36,26	-29,79	-25,83	-26,50	-25,30
7-FSL-027-ES	1685	91,92	4,71	1,18	0,20	0,18	0,28	1,53	-35,11	-26,14	-23,46	-24,97	-23,4
1-FSR-002-ES	1840	72,10	8,10	5,08	0,84	1,78	4,53	7,56	-30,22	-25,21	-25,90	-26,93	-25,44
7-FSR-08D-ES	2071	81,50	9,27	5,11	0,89	1,66	0,37	1,19	-30,59	-25,41	-24,18	-25,00	-24,20
7-FSR-11D-ES	1798	76,47	7,19	3,90	0,70	1,37	2,77	7,60	-30,76	-25,62	-24,71	-25,07	-24,02
1-IP-004-ESA	1846	73,62	12,08	9,47	1,62	3,04	0,15	0,02	-31,49	-26,05	-26,89	-26,61	-25,36
1-IP-004-ESA	1883	83,57	8,95	5,33	0,75	1,27	0,13	0	-31,50	-26,61	-26,84	-26,54	-25,11

A partir do emprego das frações C_{2+} , foi construído um diagrama que apresenta a provável tendência de maturação em um gráfico de dispersão (Figura 7.4) entre a diferença dos valores isotópicos do etano e propano ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$) contra a relação etano sobre propano (C_2/C_3). JAMES (1983 e 1990) sugeriu que a diferença das relações isotópicas dos valores $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ dos gases tende a zero com o aumento do grau de maturação. Uma modelagem matemática baseada em dados de experimentos de pirólise em um sistema fechado mostra áreas diferentes de gênese para diferentes condições térmicas, correspondendo a zona principal de craqueamento do querogênio, zona de craqueamento secundário dos compostos mais pesados do petróleo (moléculas heteroatômicas), zona de craqueamento dos hidrocarbonetos do petróleo e gás já nos estados mais avançados de degradação térmica, os quais corresponderiam ao craqueamento secundário da fração C_{2+} do gás. Assim, a Figura 7.4 indica que o craqueamento primário a partir do querogênio, foi o principal processo responsável pela geração dos hidrocarbonetos pesados nas amostras analisadas (PRINZHOFER e HUC, 1995; LORANT *et al.*, 1998).

Embora o diagrama indique craqueamento secundário para a amostra 7-FSL-27-ES provavelmente este gás foi biodegradado. Devido a maior utilização relativa de *n*-alcanos durante a biodegradação, a proporção de alcanos com cadeias lineares e ramificadas é normalmente usado para estimar o grau de biodegradação em óleos (PALMER, 1984) e também em acumulações de gás biodegradado (LARTER *et al.*, 1999). O gráfico da Figura 7.5 apresenta evidências de gás biodegradado para a amostra 7-FSL-27-ES (biodegradação preferencial do isótopo mais leve do carbono ^{12}C no propano (*n*- C_3) e butano (*n*- C_4) consequentemente diminuindo a concentração relativa destes hidrocarbonetos no gás, o que corresponde a um aumento da razão C_2/C_3 na Figura 7.4) corroborando a hipótese de gás termogênico gerado a partir do craqueamento primário do querogênio, posteriormente afetado pela biodegradação alterando os valores originais da razão C_2/C_3 .

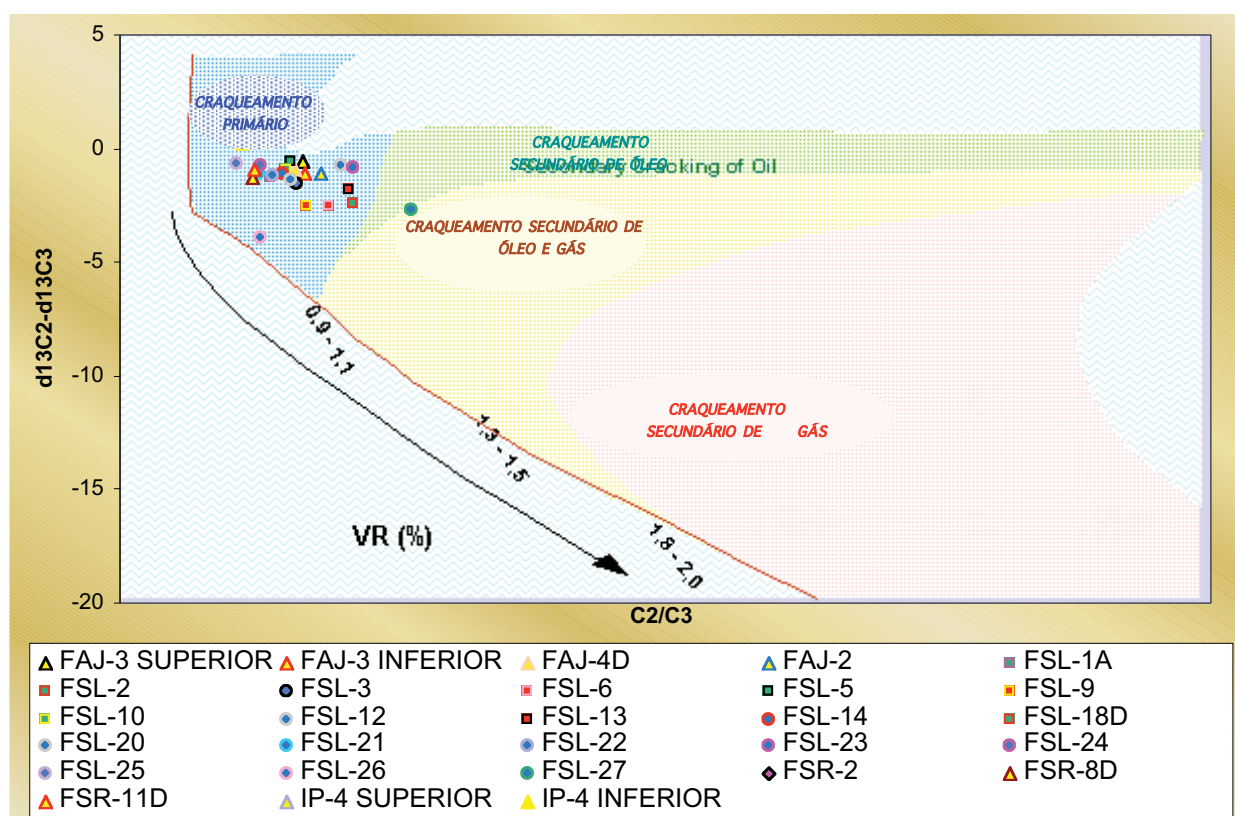


Figura 7.4: Diferença isotópica entre etano e propano *versus* razão etano/propano em indícios de gás das amostras estudadas. (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

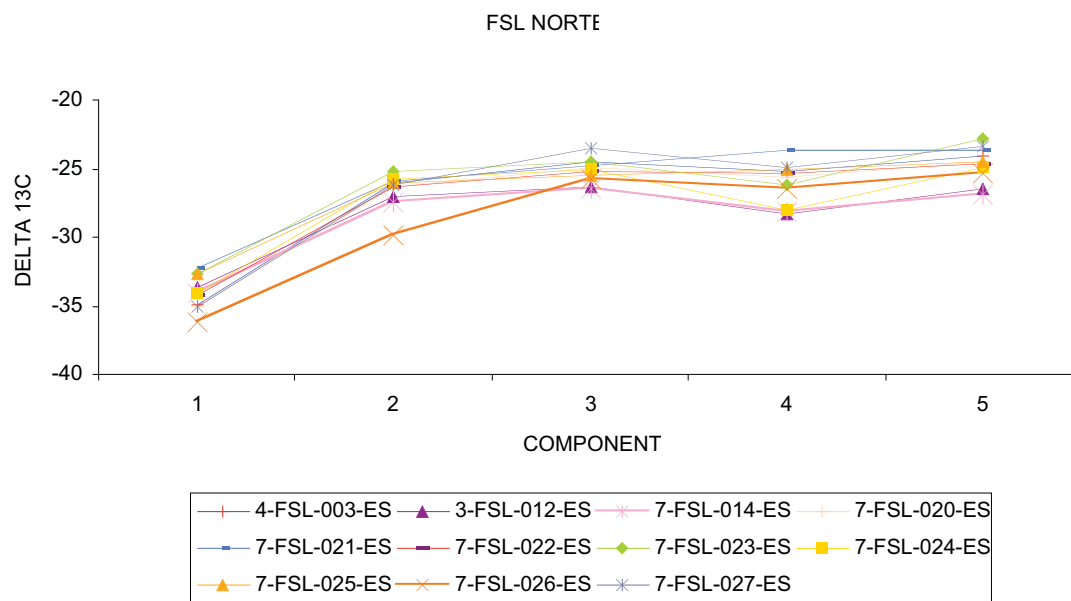


Figura 7.5: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do bloco Fazenda Santa Luzia (FSL-norte)

As amostras 7-FSL-23-ES e 7-FSL-24-ES também apresentam características de gás biodegradado (Figura 7.5). Entretanto, não apresentam um aumento da razão C_2/C_3 similar a amostra 7-FSL-27-ES. Provavelmente, a variação do aumento da razão C_2/C_3 nestas amostras estaria relacionado com a proporção de mistura entre petróleos com diferentes níveis de maturação e intensidades de biodegradação.

O gráfico da Figura 7.5 apresenta um aumento do valor da composição isotópica do propano (enriquecimento relativo do isótopo mais pesado) em ordem crescente para as amostras de gás do poço FSL-24 < FSL-23 < FSL27 sugerindo que a intensidade de biodegradação aumenta nesta ordem. Em adição, o gráfico da Figura 7.6 entre a razão $iC_4/n-C_4$ versus C_2/C_3 indica que o aumento da biodegradação segue a mesma ordem.

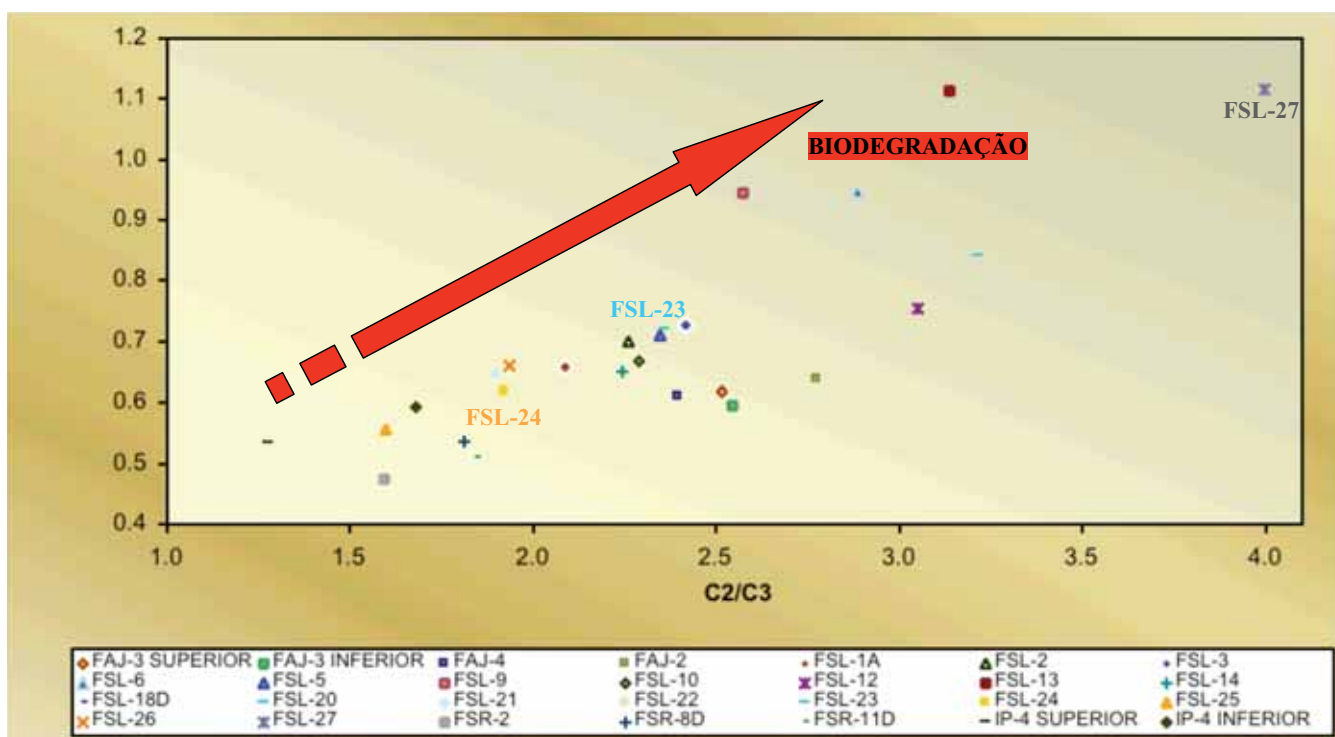


Figura 7.6: Isobutano/butano *versus* etano/propano mostrando a provável direção do aumento da biodegradação das amostras de gás estudadas (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

As discussões anteriores juntamente com o discutido no capítulo 5 sugerem uma relação entre a intensidade de biodegradação do gás e a quantidade de óleo que preencheu o reservatório após o evento de biodegradação do óleo X gás. Provavelmente, a disponibilidade de hidrocarbonetos saturados de menor peso molecular contidos no óleo foi o fator determinante que definiu a intensidade de biodegradação do gás.

Uma maneira possível para distinguir os processos de segregação, durante a migração, de uma possível contaminação por gás bacteriano, ou de uma simples tendência de maturação, é a partir da assinatura isotópica do metano $\delta^{13}\text{C}_1$. Considerando um sistema gasoso migrando através dos poros da rocha com uma parte dele migrando através de solubilização/difusão na água, a fração do gás migrado ficará enriquecida em metano, e este metano depletado em ^{13}C (GALIMOV, 1975; PERNATON *et al.*, 1996; PRINZHOFER e PERNATON, 1997). A Figura 7.7 apresenta um diagrama das proporções de etano sobre metano C_2/C_1 versus a assinatura isotópica do metano $\delta^{13}\text{C}_1$ que permite diferenciar três tendências possíveis (PRINZHOFER e PERNATON, 1997):

Uma linha reta caracteriza uma tendência de mistura entre dois membros extremos (p.ex.: gás termogênico e gás bacteriano), quando for representada em escala normal.

Uma curva côncava para cima, indicando um processo de migração por fracionamento difusivo, em escala normal. Em escala semi-logarítmica a tendência de fracionamento por difusão é representada por linhas retas enquanto a tendência de mistura é representada por uma curva convexa para cima.

A inclinação da reta relacionada a um *trend* de maturação é sempre transversal aos *trends* relacionados à mistura e a migração por fracionamento difusivo.

Assim sendo, a Figura 7.7 indica que os petróleos que migraram menores distâncias foram aqueles amostrados nos poços localizados no campo de Fazenda São Rafael e aqueles que migraram maiores distâncias foram aqueles do campo de fazenda Santa Luzia. Este gráfico concorda com o resultado apresentado no capítulo 5, sugerindo que o preenchimento dos campos seguiu a direção preferencial E-NE.

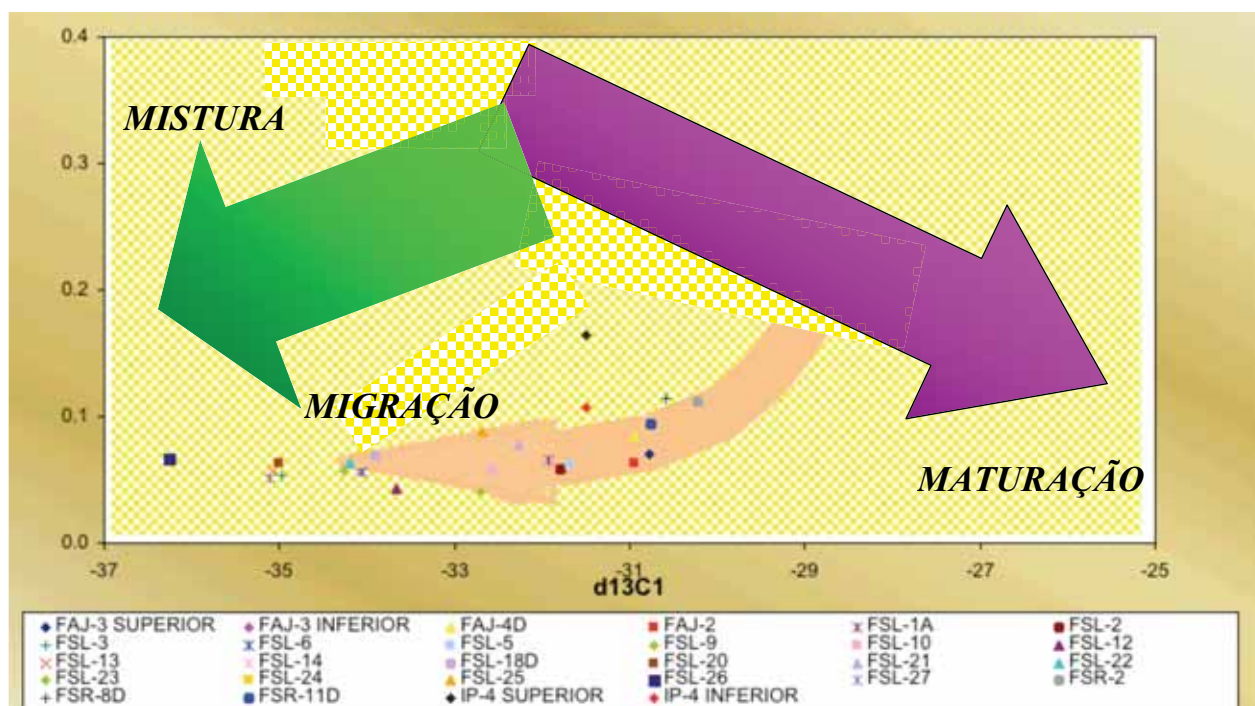


Figura 7.7: Diagrama relacionando a assinatura isotópica $\delta^{13}C_1$ do metano versus a relação C_2/C_1 , mostrando as tendências de migração dos gases (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

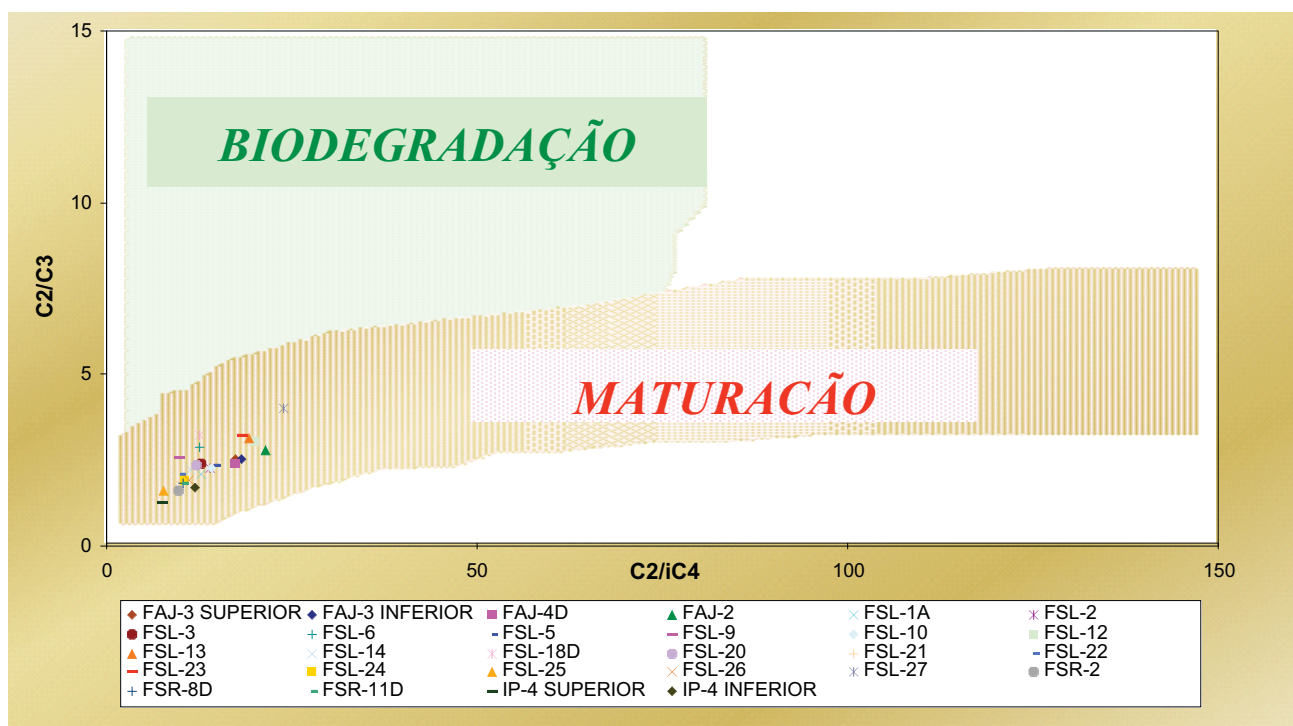


Figura 7.8: Etano/propano *versus* etano/isobutano definindo os campos de maturação e biodegradação de hidrocarbonetos gasosos (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

A Figura 7.8 apresenta a relação entre a razão C_2/C_3 versus C_2/iC_4 . Exemplos reais e experimentais apresentam evidência de que estas razões C_2/C_3 aumentam com a maturação (PRINZHOFER e HUC, 1995). De acordo com este diagrama as amostras de gás analisadas apresentam um *trend* de maturação. Entretanto, de acordo com as discussões preliminares observou-se que o processo de biodegradação e mistura de petróleos, alteraram alguns destes parâmetros, e portanto comprometem a eficácia deste gráfico.

7.5.1 Diagrama de estrela tipo “Gastar”

De acordo com a técnica introduzida primeiramente por PRINZHOFER *et al.*, 1998, 11 parâmetros geoquímicos (C_2/C_3 , iC_4/nC_4 , $\delta^{13}C_2$, $\delta^{13}C_3$, $\delta^{13}C_4$, $\delta^{13}C_{2-1}$, $\delta^{13}C_{2-1}$, $\delta^{13}C_{3-2}$, $\delta^{13}C_{n-iC_4}$, $\delta^{13}C_{n-iC_4}$, $\delta^{13}C_{n-iC_4}$), todos positivamente correlacionados com a maturação, com três deles ligados com a eficiência da acumulação (as três diferenças de razões isotópicas) e três também ligadas com a distância de migração (os três últimos parâmetros envolvendo metano). Estes parâmetros foram adaptados a um diagrama estrela conforme comumente usado para a fração C_6-C_8 para *oil fingerprint* e normalizados seguindo o sugerido por PRINZHOFER *et al.*, 1998 (Figura 7.9).

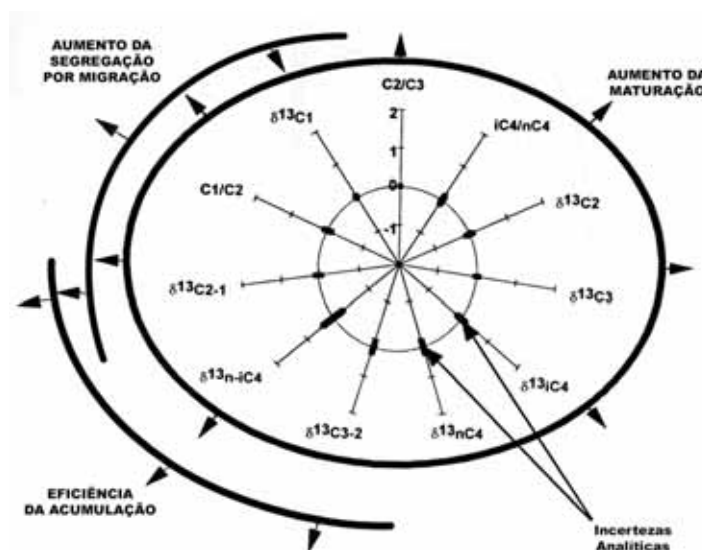


Figura 7.9: Parâmetros usados no tipo “Gastar” que refletem processos de maturação, migração segregativa e eficiência de acumulação), e como cada processo afeta os 11 parâmetros geoquímicos.

As Figuras 7.10a e b, 7.11a e b, 7.12a e b, 7.13a e b apresentam respectivamente: a variação dos 11 parâmetros geoquímicos dispostos em um diagrama estrelas e a variação isotópica do carbono dos compostos individuais (C_1 - C_4) das amostras de gás analisadas. Os gráficos apresentam as amostras dispostas separadamente por blocos. Os gráficos sugerem que as maiores heterogeneidades dos gases analisados estão relacionadas aos parâmetros de maturação (lado direito do diagrama estrela). Entretanto, algumas amostras apresentam evidências de gás biodegradado (redução preferencial do isótopo mais leve do carbono ^{12}C no propano (n - C_3) e butano (n - C_4) consequentemente diminuindo a concentração relativa destes hidrocarbonetos no gás) o que pode levar uma interpretação equivocada quanto a origem. Portanto, devido aos vários processos concomitantes no gás (discutidos anteriormente) estes resultados não são conclusivos.

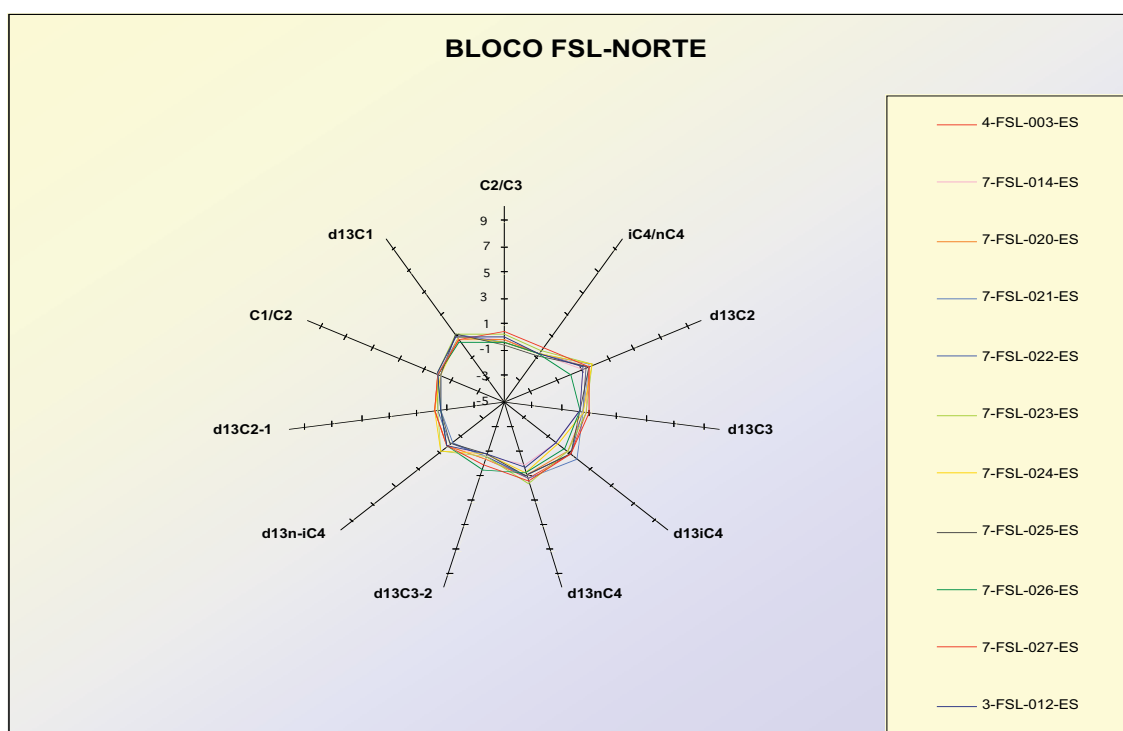


Figura 7.10a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-norte)

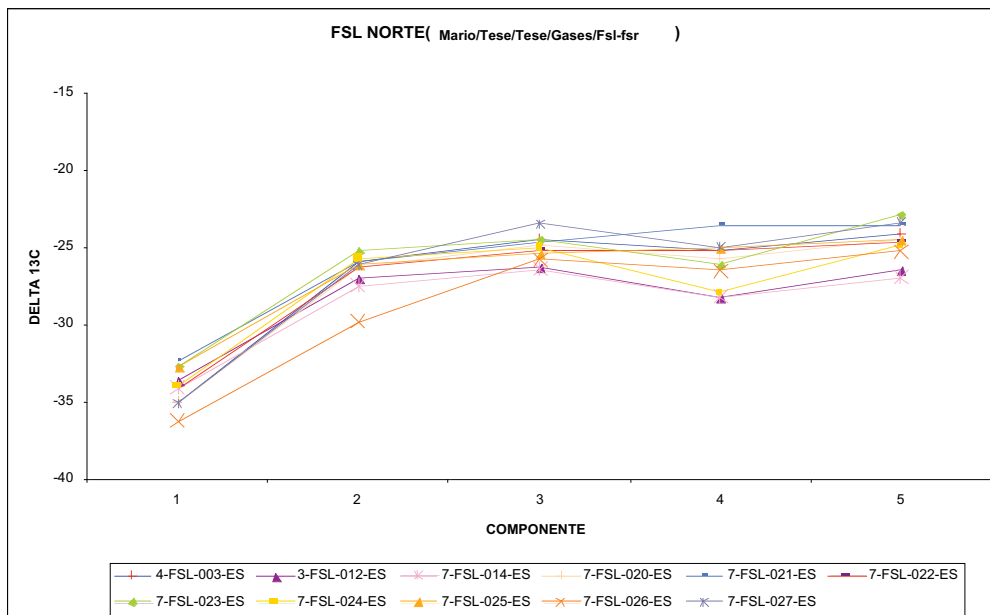


Figura 7.10b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia Norte (FSL-NORTE)

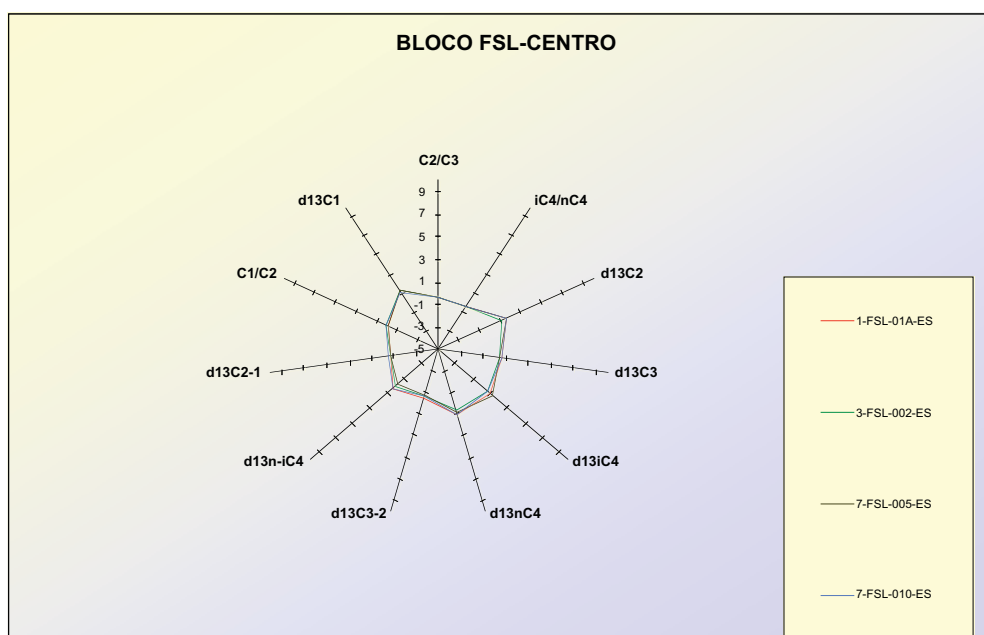


Figura 7.11a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-CENTRO)

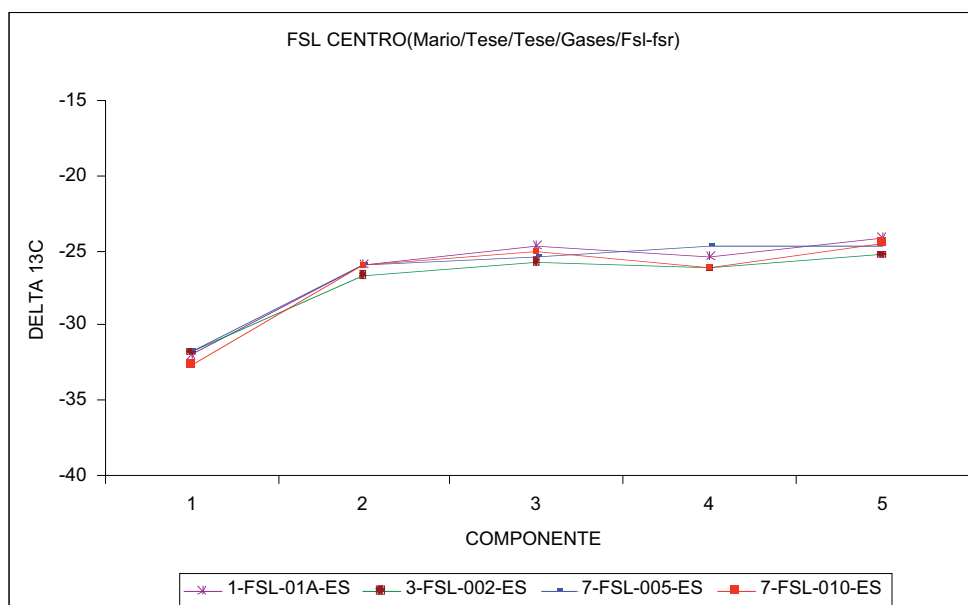


Figura 7.11b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-centro)

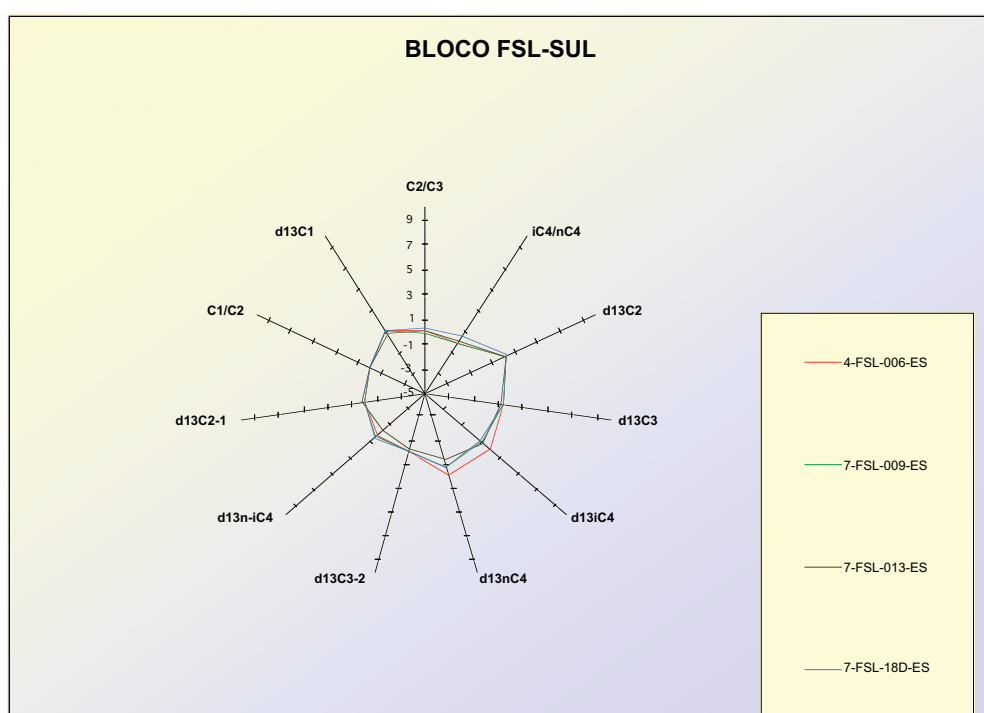


Figura 7.12a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia Sul (FSL-sul)

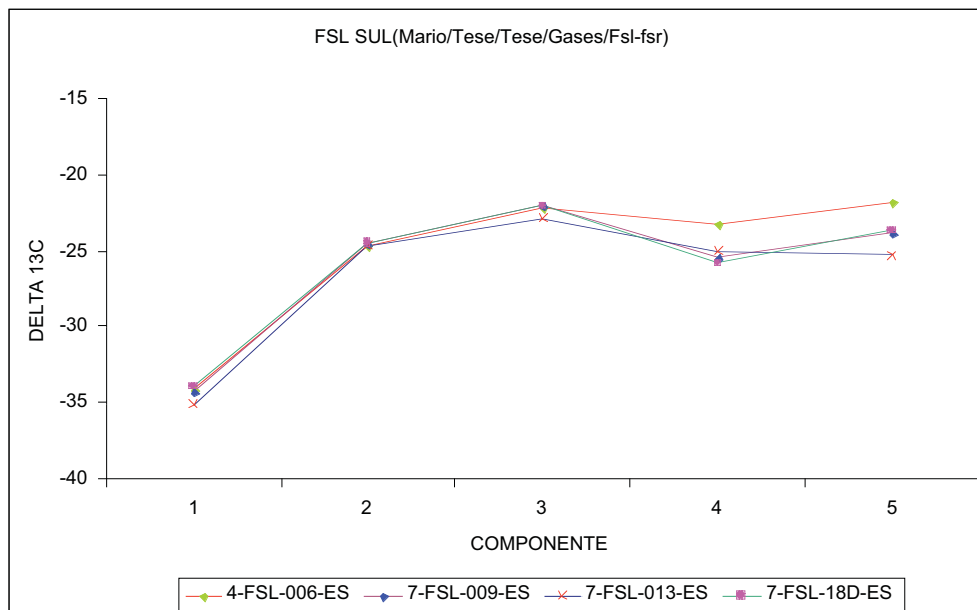


Figura 7.12b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços do campo Fazenda Santa Luzia (FSL-sul)

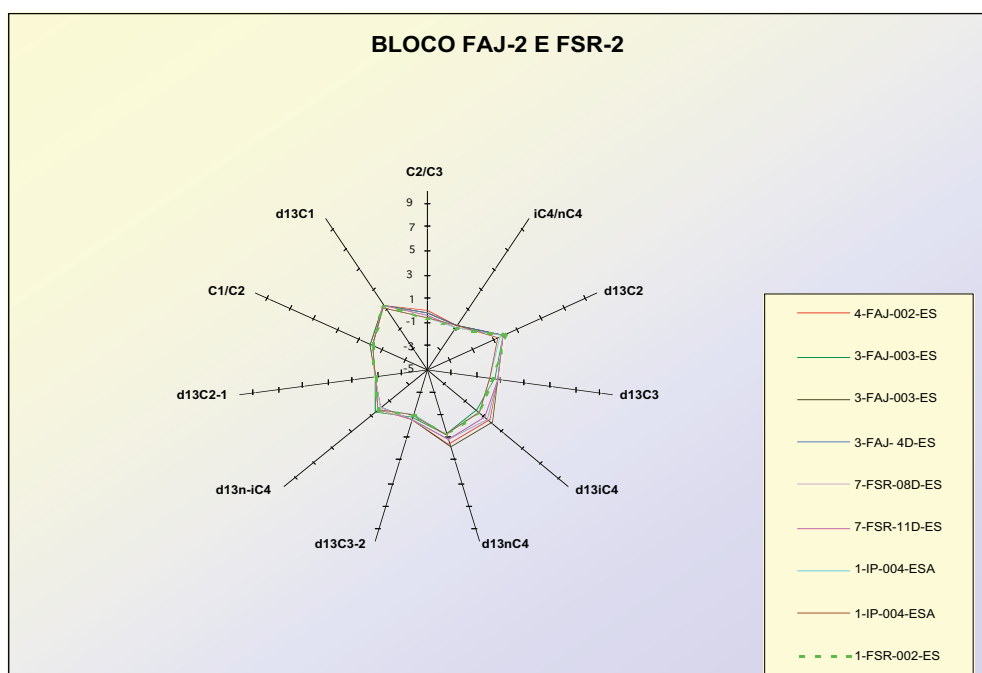


Figura 7.13a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços dos blocos Fazenda Juerana (FAJ) e Fazenda São Rafael (FSR)

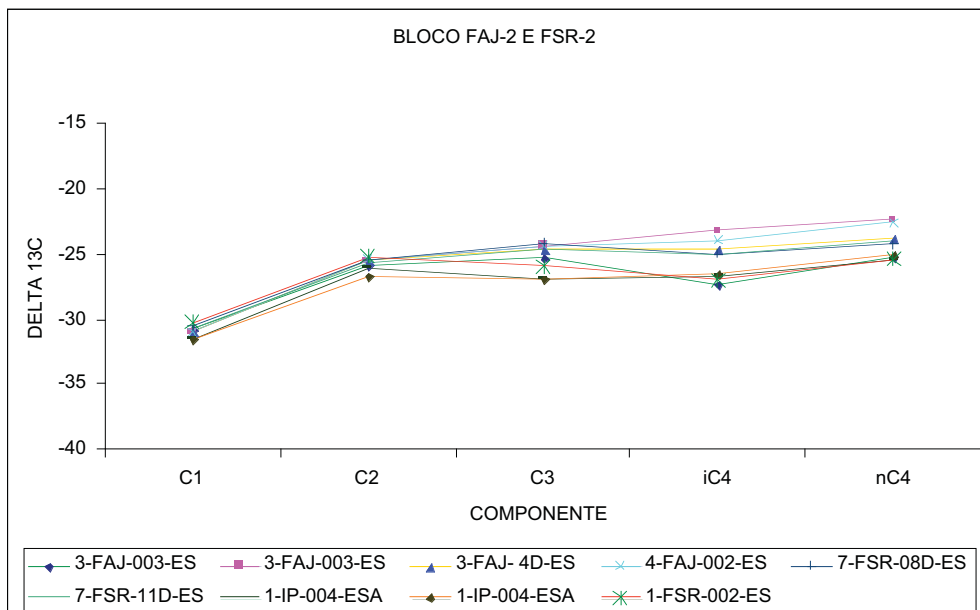


Figura 7.13b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos poços dos blocos Fazenda Juerana (FAJ) e Fazenda São Rafael (FSR)

Embora os parâmetros relacionados com a migração (razões correlacionadas com o metano) não apresentem variações enquanto avalia-se o mesmo bloco, quando plota-se todas as amostras de gás analisadas dos diferentes blocos em um mesmo diagrama (Figura 7.14a e b), pode-se observar evidências de variações composicionais e isotópicas do metano, o que indica diferentes distâncias de migração percorridas pelo gás, corroborando as conclusões obtidas no capítulo 5 item 5.5 onde foi sugerida uma direção preferencial E-NE de preenchimento dos campos através dos estudos de biomarcadores.

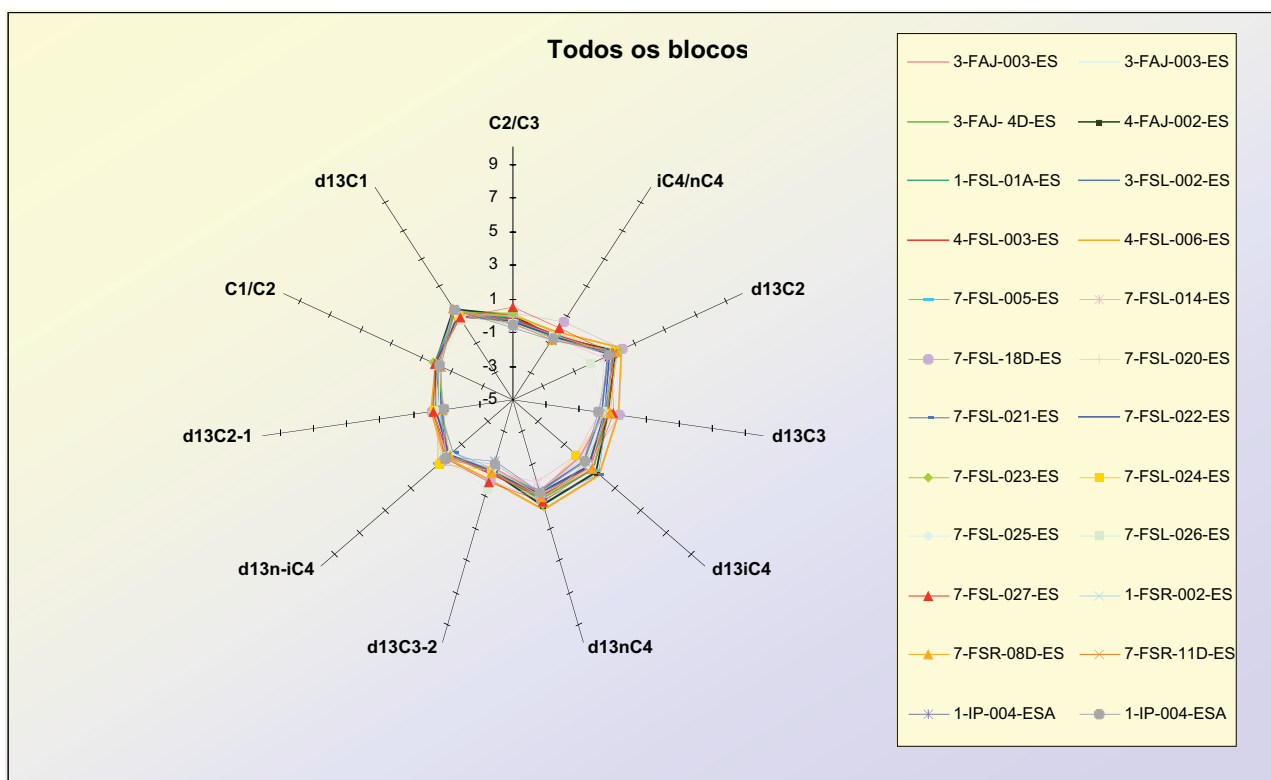


Figura 7.14a: Diagrama de estrela tipo “Gastar” para as amostras de hidrocarbonetos gasosos de todos os hidrocarbonetos estudados

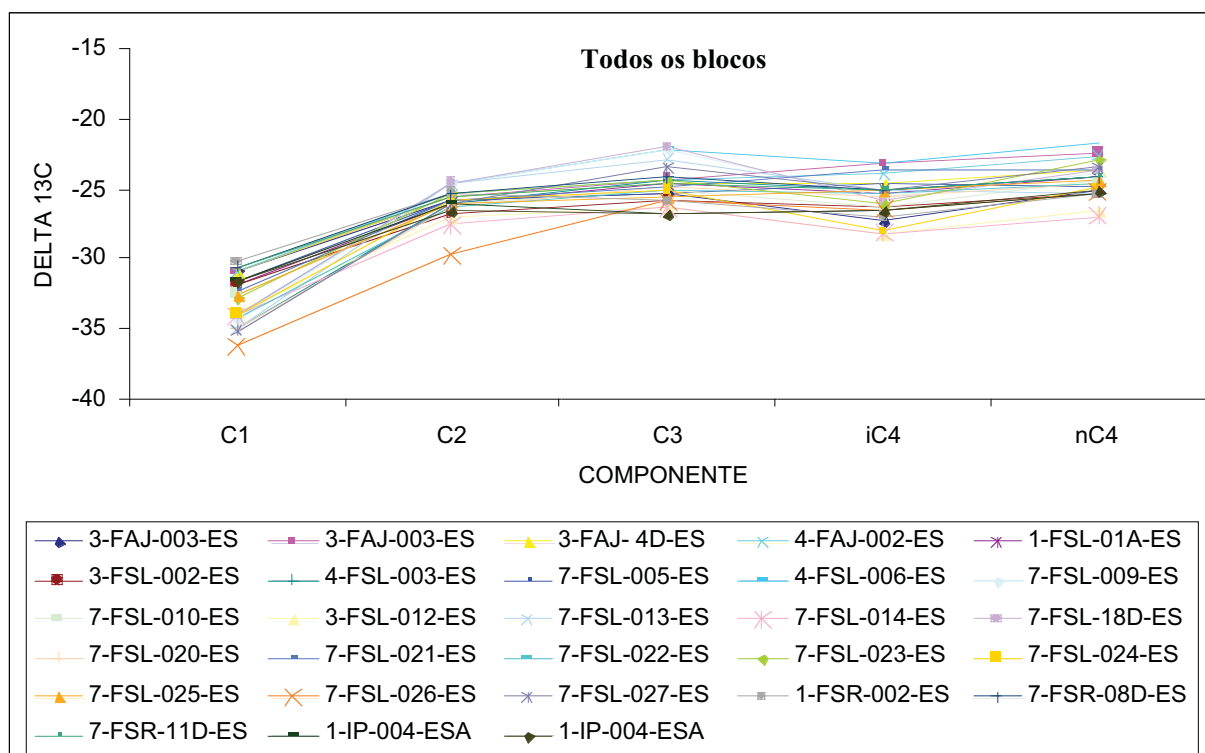


Figura 7.14b: Composição isotópica do carbono dos hidrocarbonetos gasosos de todas as amostras estudadas

7.5.2 Análise multicomponentes

Outra técnica utiliza a análise multicomponentes ou a análise dos componentes principais (*PCA*). Este processamento estatístico dos dados permite representar uma base de dados multidimensional complexa na melhor projeção 2D escolhida. Os dois vetores principais que definem este plano são os dois primeiros vetores de Eigen. A confecção do diagrama (Figura 7.15) segue a metodologia sugerida por PRINZHOFER *et al.*, e define que o primeiro autovetor (V1) é mais eficiente para caracterizar maturação, enquanto o autovetor V2 não pode ser ligado a maturação e parece ser consistente com um fracionamento devido à migração.

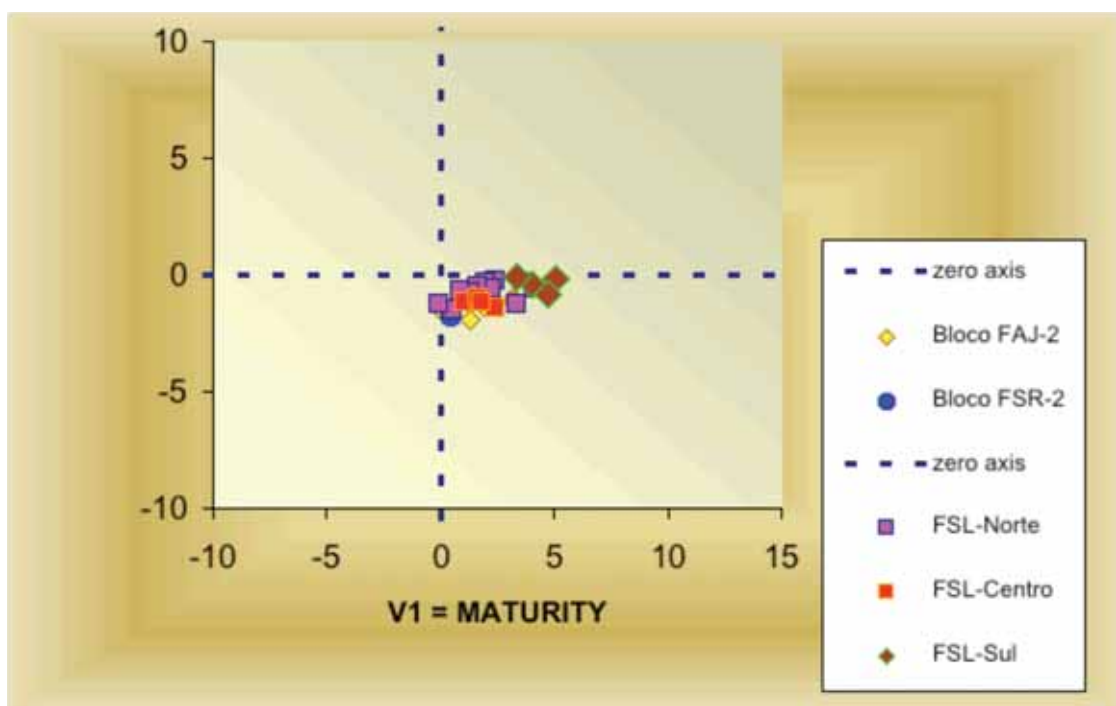


Figura 7.15: Representação da análise dos componentes principais (PCA) dos hidrocarbonetos gasosos de todas as amostras (modificado de PRINZHOFER *et al.*, 1998)

A Figura 7.15 exibe um gradiente de maturação com efeito de migração desprezível para as amostras de gás analisadas. Entretanto, o diagrama V1-V2 não possibilitou a separação dos blocos seguindo o *trend* de maturação e migração, sugerido no capítulo 5. Portanto não serão utilizados.

Embora, a mistura de petróleos com diferentes níveis de evolução térmica e biodegradação dificultem a interpretação dos resultados, as análises dos gases amostrados sugerem que o craqueamento primário a partir do querogênio, foi o principal processo responsável pela geração dos hidrocarbonetos gasosos pesados nas amostras analisadas (PRINZHOFER e HUC, 1995; LORANT *et al.*, 1998). Os petróleos que migraram menores distâncias foram aqueles amostrados nos poços localizados no campo de Fazenda São Rafael e aqueles que migraram maiores distâncias foram aqueles do campo de fazenda Santa Luzia, concordando com o observado no estudo de biomarcadores que sugere a direção E-NE para o preenchimento dos reservatórios.

CAPÍTULO 8:

8 CONCLUSÕES

A caracterização geoquímica dos óleos armazenados nos campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia permitiu as seguintes conclusões:

- ✓ Todos os hidrocarbonetos analisados pertencem ao Sistema Petrolífero Cricaré-Mucuri/Urucutuca (!), ou seja, foram gerados a partir de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre de água salgada, e acumulados em arenitos da Formação São Mateus de idade albiã.
- ✓ Os parâmetros obtidos com biomarcadores permitem atestar a origem lacustre, de água salgada, para os hidrocarbonetos aí acumulados (hopano/esterano $> 5,0$, C_{26} tricíclico/ C_{25} tricíclico $> 1,29$, razão isotópica do carbono variando entre $-24,5\%$ e $-25,5\%$ PDB).
- ✓ A principal característica dos óleos acumulados nos Campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia é a mistura em proporções distintas entre óleo de um primeiro pulso, que foi intensamente biodegradado com outro de pulso posterior, mais evoluído termicamente.
- ✓ A história de preenchimento dos reservatórios têm que contemplar, necessariamente ao menos uma fase de intensa biodegradação. Esta intensidade é atestada pelos altos valores da razão $25\text{norhopano}/C_{30}\text{Hopano}$, sempre maior que 3,0.
- ✓ As amostras dos poços 7-FSL-18D-ES, 7-FSL-27-ES, e 7-FSL-20-ES apresentam indícios de biodegradação incipiente após preenchimento de seus reservatórios pelo último pulso de migração.
- ✓ Dentre os parâmetros de evolução térmica obtidos com biomarcadores, as razões entre T_s/T_s+T_m e entre C_{29}/C_{29TS} foram as que apresentaram os resultados mais consistentes com a densidade API.

- ✓ A distribuição dos valores da razão de biodegradação 25norHopano/C30Hopano juntamente com as de evolução térmica T_s/T_s+T_m e C29/C29TS permitem sugerir que o preenchimento dos reservatórios ocorreram de leste-nordeste para oeste-sudoeste.
- ✓ As amostras de óleo referentes aos reservatórios drenados pelos poços do Campo de São Rafael são, de modo geral, mais evoluídas termicamente que as de Fazenda Santa Luzia.
- ✓ Existe grande similaridade entre os cromatogramas gasosos da maioria das amostras analisadas, principalmente quando se compara óleo dos dois campos individualmente. Esta similaridade está associada à origem comum aos hidrocarbonetos acumulados – lacustres de água salgada.
- ✓ As variações observadas nos parâmetros globais (*bulk parameters*), e na cromatografia gasosa *fingerprint* estão associadas a processos de alteração secundária, ou seja, que ocorreram após a acumulação dos hidrocarbonetos.
- ✓ A mistura entre óleo biodegradado e não-biodegradado é o principal efeito que controla as características dos hidrocarbonetos explotados nos referidos campos. Nos reservatórios que receberam maior contribuição do último pulso de migração, os óleos apresentam parâmetros globais e composicionais pertinentes a hidrocarbonetos de melhor qualidade. Diversamente, nos reservatórios onde houve maior participação de óleos mais biodegradados a qualidade é pior.
- ✓ Óleos com maior °API apresentam maiores teores de saturados, menores de não-hidrocarbonetos (resinas e asfaltenos), e conseqüentemente menores teores de metais (níquel e vanádio), são também isotopicamente mais pesados (mais ricos em ^{13}C). As razões entre biomarcadores indicam que estes são também os mais evoluídos termicamente.
- ✓ Os gases analisados são de origem termogênica, sendo gerados diretamente do querogênio (craqueamento primário).

- ✓ A biodegradação foi também caracterizada nos hidrocarbonetos gasosos, a partir das grandes variações nos valores das razões isotópicas do carbono do propano e isobutano.
- ✓ A amostra de gás do poço 7-FSL-27-ES é a que está mais biodegradada, por este motivo, os parâmetros utilizados para definir o tipo de craqueamento que originou o mesmo, indicam craqueamento secundário.
- ✓ Os gases dos poços do Campo de Fazenda São Rafael são os mais evoluídos termicamente, corroborando com os parâmetros associados aos óleos.
- ✓ A metodologia de cromatografia gasosa pelo método “fingerprint” mostrou-se eficiente para reconhecer heterogeneidades dos óleos dos dois campos.
- ✓ Em relação ao Campo de São Rafael, o reservatório produtor de óleo no 1-FSR-2-ES não deve se comunicar com os demais. No mesmo campo, há indicação que o reservatório produtor do poço 1-IP-4-ES não se comunica com os demais do Bloco do FAJ-2.
- ✓ Em relação ao Campo de Fazenda Santa Luzia, os óleos mais evoluídos termicamente situam-se em reservatórios do Bloco FSL-centro, poços 1-FSL-1A-ES, 3-FSL-2-ES, e 7-FSL-5-ES, e nos reservatórios dos poços 7-FSL-21-ES, 7-FSL-25-ES, e 7-FSL-27 T-ES
- ✓ Também no Campo de Fazenda Santa Luzia, os reservatórios dos poços do Bloco FSL-sul contém os óleos mais intensamente biodegradados. Estes reservatórios não devem estar comunicados.
- ✓ A comunicação entre os reservatórios dos blocos FSL-norte e FSL-centro não deve ocorrer.
- ✓ A comunicação entre os reservatórios do 7-FSL-10-ES e os demais do Bloco FSL-centro não deve ocorrer.

- ✓ O reservatório em produção no 7-FSL-27-ES, 1685/1726m, não está comunicado com o do intervalo testado, 1887/1908m, no mesmo poço.

A menor densidade API encontrada no óleo produzido no poço acima designado se justifica pela superimposição de dois processos de biodegradação. Um mais intenso, que descaracterizou o primeiro óleo migrado, e outro, menos intenso, que ocorreu após o último pulso de migração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELSON, P. H., HOERING, T. C., 1961, *Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms*. In: Proceedings of the Natural Academic Scientists, p. 623-632. United States of America.
- AECKERSBERG, F., BAK, F., WIDDEL, F., 1991, *Anaerobic oxidation of saturated hydrocarbons to CO₂ by a new type of sulfate-reducing bacterium*: Archives of Microbiology, v. 156, p. 5-14.
- AQUINO NETO, F. R., TRENDL, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1983, *Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums*. In: Advances in Organic Geochemistry, 1979, (Edited by Bjoroy, M. *et al.*), Wiley, Chichester, p.659-667.
- ALBAIGES, J., BORBON, J. e WALKER, II., W. 1985, *Petroleum isoprenoid hydrocarbons derived from catagenetic degradation of archaeobacterial lipids*. Organic Geochemistry, v. 8, p. 293-297.
- DANESH, A. 1998, *PVT emphase behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, ed. Elsevier, v. 47, p.34.
- ASMUS, H. W., GOMES, J. B. e PEREIRA, A C. B., 1971, *Integração geológica regional da Bacia do Espírito Santo*. In: 25º Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, SBG, v. 3, p. 235-252.
- BACOCOLI, G. e MORALES, R. G., 1973, *Bacia do Espírito Santo – Geologia e perspectivas petrolíferas*. Rio de Janeiro, Petrobrás/Comunicação Interna.

- BAILEY, N. J. L., JOBSON, A. M., ROGERS, M. A., 1973a, *Bacterial degradation of crude oil: comparison of field and experimental data*: Chemical Geology, v. 11, p. 203-221.
- BAILEY, N. J. L., KROUSE, H. R., EVANS, C. R., ROGERS, M.A., 1973b, *Alteration of crude oil by waters and bacteria-evidence from geochemical and isotopic studies*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v.57, p. 1276-1290.
- BAILEY, N. J.L., EVANS, C.R., MILNER., C. W. D., 1974, *Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from Western Canada basin*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 58, p. 2284-2294.
- BALLY, A. W., GORDY, P. L. e STEWART, G. A., 1966, *Structure, Seismic data orogenic evolution of southern Canadian rocky mountains*, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 14, p. 337-381.
- BARKER, F., FRIEDMAN., I., 1969, *Carbon isotopes in pelites of the Precambrian Uncompahgre formation, Needle Mountains, Colorado*. Geol. Soc. Amer. Bull., 80, p.1403-1408.
- BARKER, J. F. e POLLOCK, S. J., 1984, *The geochemistry and origin of natural gases in southern Ontario*. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 32, n. 3, p. 313-326.
- BARWISE, A. J. G., 1990, *Role of nickel ad vanadium in petroleum classification*. Energy and Fuels, v. 4, p. 647-652.
- BEHAR, F., KRESSMANN, S., RUDKIEWICZ, J. L., VANDENBROUCKE, M., 1992, *Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking*. Organic Geochemistry, v. 19, n. 1-3, p. 173-189.

- BERNER, U. FABER, E., STHAL, W., 1992, *Mathematic simulation of the carbon isotope fractionation between huminitic coals and related methane*. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), v. 94, p. 315-319.
- BERNER, U., FABER, E., SCHEEDER, G., PANTEN, D., 1995, *Primary cracking of algal and land plant kerogens. Kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane*. Chemical Geology, v. 126, n. 3-4, p. 233-246.
- BLANC, P., CONNAN, J., 1992, *Generation and expulsion of hidrocarbons from a Paris basin Toarcian source rock: an experimental study by confined-system pyrolysis*. Energy and Fuels, V.6, p.666-667.
- BLANC, P. e CONNAN, J., 1993, *Crude oils in reservoirs: the factors influencing their composition*, In: Bordenave, M.L ed., Applied Petroleum Geochemistry: Paris, Technip, p. 151-174.
- BLANC, P. e CONNAN J., 1994, *Preservation, degradation, and destruction of trapped oil*. In The petroleum system - From source to Trap, AAPG Memoir, (Edited by Magoon, L. e Down W. G.). The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Mem. v. 60, p. 237-247.
- BONDAR, A. D., 1987, *Role of diffusion in differentiation of carbon isotopes of methane of the earth's crust (in Russian)*. Geokhimiya, v. 9, p. 1274-1283.
- BRAY, E. E., e EVANS, E. D., 1961, *Distribution of n_paraffins as a clue to recognition of source beds*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 22, p. 2-15.
- CALDAS, J., THOMAS, M. , BEHAR, E. *et al.*, 1995, *Influence of solvents and the asphaltene content on the flocculation threshold of crude oils and asphaltene solution*, In: First International symposium on colloid chemistry in oil production. Rio de Janeiro, Brasil, November 26-29. p. 17-21.

- CAÑIPA-MORALES, N. K., GALÁN-VIDA., C. A., GUSMÁN-VEJA, M. A., JARVIE, D. M., 2003, *Effect of evaporation on C₇ light hydrocarbon parameters*. Organic Geochemistry, v.34, *in press*.
- CARVALHO, K. W. B. e GARRIDO, J. L. P., 1966, *Reconhecimento geológico da bacia sedimentar Bahia Sul/Espírito Santo*. Petrobrás/Dexpro/Relatório Interno.
- CERQUEIRA, J. R, TRINDADE, L. A. F., ELIAS, V.O., 2001, *Estimating API gravity based on oil shows in cuttings and core samples from brazilian basins*, 20th International Meeting on Organic Geochemistry, 10-14 September, 2001, Nancy, France, Abstracts, v. 1, p. 483.
- CHAPPE, B., ALBRECHT, P., MICHAELIS, W., 1982, *Polar lipids of archeobacteria in sediments and petroleums*, Science, v. 217, p. 65-66.
- CHEN, J., FU, J., SHENG, G. LANAU, C., 1995, *The diamnond hydrocarbons Ratios: Novel maturity indices for over-mature crude oils*. In 17th International Meeting on Organic Geochemistry, Conastia-San Sebastian, p. 407-409.
- CHOSSON, P., CONNAN, J., DESSERT, D., E LANAU, C., 1992, *In vitro biodegradation of steranes and terpanes: A clue to understanding geological situations*. In: Biological Markers in Sediments and Petroleum. Ed. J. M. Moldowan, P. Albrecht, e R. P. PHILP, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., p. 320-349.
- CHUNG, H. M. e SACKETT, W. M., 1979, *Use of stable isotope compositions of pyrolytically derived methane as a maturity indices for carbonaceous materials*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 43, p. 1979-1988.
- CLAYTON, C., 1991, *Carbon isotope study on methane from German coal deposits*. Hobson G. C. (Eds.). Advances in Organic Geochemistry, 1966, Pergamon Press, Oxford, p. 1-26.

- COLOMBO, U. F., GASSARRINI, R., GONFIANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMULLER, M., 1970, *Carbon isotope study on methane from German coal deposits*. Hobson G. D., Speers, G. C., (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*, 1966, Pergamon Press, Oxford, p. 1-26.
- CONCEIÇÃO, J. C. J., MISUZAKI, A. M. P., ALVES, D. B., SZATMARI, P., 1994, *Controle tectônico do magmatismo meso-cenozóico no sul e sudeste do Brasil e seu papel na evolução das bacias sedimentares. Fase I: bacias do Espírito santo, Mucuri e Cururuxatiba*. Petrobrás/Comunicação Interna. 96p.
- CONNAN, J., 1974, *Time-temperature relation in oil genesis: reply*. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* v. 60, p. 2516-2521.
- CONNAN, J., LE TRAN, K., VAN DER WEID, B., 1975, *Alteration of petroleum in reservoirs*. *Proc. 9th World Pet. Congr. Tokyo*. London: Applied Science Publ., 2, p.171-178.
- CONNAN J., ORGEVAL, J. J., 1976, *Relationship between hydrocarbons and mineralizations: the Saint-Privat barite deposit (Lodève basin, France)*: *Bulletin du Centre de Recherches de Pau-SNPA*, v. 10, p. 359-374.
- CONNAN, J., CASSOU, A. M., 1980, *Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, v. 44, p. 1-23.
- CONNAN, J., 1984, *Biodegradation of crude oils in reservoirs*, In: J. Brooks e D.H. Welte, eds., *Advances in petroleum Geochemistry*: London, Academic Press, v. 1, p. 299-335.
- CONNAN, J. e DESSERT, D., 1987, *Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32-C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments*, *Organic Geochemistry*, v. 11, p. 103-113.

- CONNAN, J., MONTEL, F., BLANC, P., SAHUQUET, B., JOUHANNEI, R., 1991, *Experimental study of expulsion of hidrocarbons from shaly source rocks: importance of pressure on expulsion efficiencies*, (abs.). European Association of Organic Geochemistry, 15th International Meeting on Organic Geochemistry, Manchester, England, September 16-20, p.14-15.
- CZOCHANSKA, Z., GILBERT, T. D., PHILP, R. P., *et al.*, 1988, *Geochemical application of steranes and triterpane biomarkers to a description of oils from Taranaki Basin in New Zeland*, Organic Geochemistry, v. 12, p. 123-135.
- DAHL, B. e SPEERS, C., 1985, *Organic geochemistry of the Oseberg field*. In: Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf, Norwegian Petroleum Society, p. 185-195.
- D'AVILA, R. S. F., BIASUSI, A. S., GUIRRO, A. C., BRANDÃO, J. R., 1998, *Uucutuca-Urucutuca(?): A new Petroleum System in Espírito Santo Basin, Brazil*. In: American Association of Petroleum Geologists. International Conference and Exhibition, 1998, Rio de Janeiro, RJ. Extended abstracts. p. 102
- DANESH, A. 1998, *PVT emphase behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, ed. Elsevier, v. 47, p.34.
- DE BOER, R. B., LEERLOYER, K., EIGNER, *et al.* 1992, *Screening of crude oils asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors*. AIME, paper n. SPE24987, Cannes, France, November. 16-18.
- DEINES, E. T., 1980, *Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes*. Organic Geochemistry, eds. G. Eglinton e M. T. J. Murphy. Springer Verlag, New Yourk, p. 306-329.

- DEROO, G., TISSOT, B., MCCROSSAN, R.G., DER, F., 1974, *Geochemistry of the heavy oils of Alberta. In: Oil Sands Fuel of the Future*. Memoir 3, Can. Soc. Pet. Geol. 148-167, 184-189.
- DOMINE, F., 1991, *High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane, and 1-phenylbutane: is pressure an important geochemical parameter?: Organic Geochemistry*, v. 17, p.619-634.
- DURAND, B., 1981, *Present trends in organic geochemistry in research on migration of hydrocarbons*. In: *Advances in Organic Geochemistry*, v. 1, John Wiley & Sons Limited, p. 117-128.
- ENGLAND, W. A., MACKENZIE, A. S., MANN, D. M. *et al.*, 1987, *The movement and entrapment of Petroleum in the subsurface*, *Journal of the Geological Society of London*, v. 144, p. 327-347.
- ENGLAND, W. A., 1990, *The organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation*. *Nature*, v. 272, p. 216-222.
- ENGLAND, W. A. e CUBITT, J. M., 1995, *Geochemistry of reservoirs: an introduction*. In *The Geochemistry of Reservoirs*, Geological Society Special Publication, n. 86, p. 1-3.
- EGLINTON, G., SCOTT, P. M., BESKU, T., BURLINGAME, A. L. CALVIN, M., 1964, *Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment*. *Science*, v. 145, p. 263-264.
- EGLINTON, G., CALVIN, M., 1967, *Chemical fossils*. *Scientific American*, v. 261, p. 32-43.
- EGLINTON, G., 1973, *Chemical fossils: A combined Organic Geochemical and Environmental Approach*. *Pure and Applied Chemistry*, v. 34, p. 611-632.

- EKWEOZOR, C.M., OKOGUN, J.T., EKONG, D.E.U., MAXWELL, J.R., 1981, *Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger delta (Nigeria) me: Analysis of crude oils for triterpanes*". Chemical Geology, v. 27, p. 11-28.
- ESTRELLA, G. O., MELLO, M. R., GAGLIANONE, P. C., AZEVEDO, R.L.M, TSUBONE, K., ROSSETTI, E., CONCHA, J. M. e BRUNING, I. M. R.A., 1984, *The Espirito Santo Basin (Brazil): source rock characterization and petroleum habitat*. In: Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation. Ed. Demaison, G. e Murriss, R.J., AAPG Memoir v. 35, p. 253-271.
- EVANS, R., ROGERS, AL, BAILEY, J., 1971, *Evolution and alteration of petroleum in Western Canada*. Chemistry Geology, v. 8. p.147-170.
- EVANS, R. e STAPLING, F. L., 1971, *Regional facies of organic metamorphism in geochemical exploration*, In: third International Geochemical Exploration Symposium: Proceedings of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 11, p. 517-520.
- FABER, E., 1987, *Zur Isotopengeochemie gasformiger Kohlenwasserstoffe*. Erdöl, Erdgas, Kohle, v. 103, n. 5, p. 210-218.
- FABER, E., STAHL, W. J., WHITICAR, M. J., 1992, *Distinction of bacterial and thermogenic hydrocarbon gases*. Bacterial gas, R. Vially Ed., p. 63-74.
- FEDORAK, P. M., FOGHT, J. M., WESTLAKE, D. W. S., 1983, *Comparative studies on microbial degradation of aromatics and saturates in crude oil*, In: J. E. ZAJIC, D. G., COOPER, T. R. JACK, AND N. KOSARIC, eds., Microbial enhanced oil recovery: Tulsa, Penn Well Books, p. 162-172.
- FRANCK, D. J., SMITH, J. O., SACKETT, W. M., 1974. *Evaluation of carbon-isotope compositions of natural methanes*. AAPG. Bulletin, v. 58, p. 2319-2325.

- FRANCOIS, R., 1987, *A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 17-27.
- FREEMAN, K. H., 1991, *The carbon isotopic composition of individual compounds from ancient and modern depositional environments*. Tese de Doutorado, Indiana University Bloomington, Indiana, EUA.
- FREEMAN, K. H., HAYES, J. M., TRENDL, J. M. *et al.*, 1990, *Evidence from GC-MS Carbon isotopic measurements for multiple origins of sedimentary hydrocarbons*, *Nature*, v. 353, p. 254-256.
- FRIEDRICH, H. U., JUNTGEN, H., 1972, *Some measurements of ^{12}C ^{13}C ratios in methane or ethane desorbed from hard coal or released by pyrolysis*. In Gaetner H. R., Wehner H. Eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 1971, Pergamon, Oxford, p.639-646.
- FROTA, E. S. T. e CARVALHO, I. S. 1996, *Variações no paleoambiente deposicional decorrentes de ingressões marinhas durante a fase rift da Bacia do Espírito Santo*. Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 4., Rio Claro, p.179-181.
- FROTA, E. S. T. 1996a, *Estratigrafia molecular e isotópica do Cretáceo Inferior na porção sul da bacia do Espírito Santo, Brasil*. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, 223p.
- FROTA, E. S. T. 1996b, *Caracterização geoquímica de intervalos Cenomaniano-santonianos perfurados na plataforma continental da bacia do Espírito Santo-Mucuri*. Petrobrás/Comunicação Interna n. 35/97, 52p.
- FROTA, E. S. T., MELLO, M. R. e CUNHA, C. H. R., 1997, *Atualização do modelo geoquímico da Bacia do Espírito Santo-Mucuri*. Petrobrás/Comunicação Interna. 56p.

- FROTA, E. S. T., 1998, *Geochemical characterization and classification of oils from the Espírio Santo basin (Brazil) using principal component analysis*, 6th Congress ALAGO Isla Margarita. Venezuela October, 18-21.
- GALIMOV, E. M., 1973 *Carbon isotopes in oil and gas geology*. Nedra, Moscow. 384p.; National Aeronautics and Space Administration, Washington D. C. [Translation (1973) from Russian], 395p.
- GALIMOV, E. M., 1975, *Carbon isotopes in oil-gas geology*. NASA technical translation NASA TTF-682, U. S. Government Printing Office.
- GALIMOV, E. M., 1988, *Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks*. Chemical Geology, v. 71, p. 77-96.
- GEORGE, S. C., BOREHAM, C. J., MINIFIE, S. A., TEERMAN, S. C., 2002, *The effect of minor to moderate biodegradation on C₅ to C₉ hydrocarbons in crude oils*. Organic Geochemistry, v.33, p. 1293-1317.
- GOFFÉ, B., e VILLEY, M., 1984, *Texture d'un matériel carboné impliqué dans un métamorphisme haute pression-basse température (Alpes françaises): les hautes pressions influencent-elles la carbonification?*: Bulletin de Minéralogie, v.107, p. 81-91.
- GOMES, J. C., CARVALHO, R. S., LIMA, F.R.J. e ABDALLAH, E. T., 1988, *Revisão geológica regional da Bacia do Espírito Santo*. Rio de Janeiro. Petrobrás/Comunicação Interna
- GONZALES, G. R. e HOLGUIN, Q. N., 1991, *Geology of the source rocks of México*. In: Proceedings of the 12th World Petroleum Congress.

- GOOSENS, H., DUE, J., DE LEEUW, B., *et al.*, 1983. *The pristine formation index, a new molecular maturity parameter. A simple method to assess maturity by pyrolysis/evaporation-gas chromatography of unextracted samples.* Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 52, p. 1189-1193.
- GOOSENS, H., DUE, J., DE LEEUW, B., SCHENCK, J. W. BRASSEL, P. A., 1983, *Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils.* Nature, v. 312, p. 440-442.
- GOUGH, M.A., ROWLAND, S.J., 1990, *Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum,* Nature, v. 344, April 1990, p. 648-650.
- GRANTHAM, P. J., POSTHUMA, J. L, BAAK, A., 1983, *Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils.* In: Advances in Organic Geochemistry 1981 (M. Bjørøy et al., eds) J. Wiley and Sons, New York, p.675-683.
- GUSSOW, W. C., 1953, *Differential trapping of hydrocarbons.* Acta. Soc. Geol., v. 1, p. 4-5. In LEVORSEN, A. I., 1967, Geology of Petroleum, 2nd Edition, W. H. Freeman and Company, San Francisco, p. 724.
- HEINERICH, J., TIBANA, P. e WINTER, W. R., 1983, *Evolução tectono-sedimentar da Plataforma de Regência – Bacia do Espírito Santo.* Macaé. Rio de Janeiro. Petrobras/Comunicação Interna.
- HOEFS, J., 1980, *Stable Isotope Geochemistry.* 2nd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York p.208.
- HOERING, T. C. e MOORE, H. E., 1958, *The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils.* Geomichimica et Cosmochimica Acta, v. 13, p. 225-232.

- HORSFIELD, B., SCHENK, H. J., MILLS, N., WELTE, D. H., 1991, *Closed-System programmed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir: compositional e Kinetic findings(abs.):* European Association of Organic Geochemistry, 15th International Meeting on Organic Geochemistry, Manchester, England, September 16-20, p.56
- HUGHES, W. B., HOLBA, A. G., MILLER, D. E. e RICHARDSON, J. S., 1985, *Geochemistry of Ekofisk crude oil.* In: *Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf* (ed. B. M. Thomas), Graham e Trotman, p. 75-92
- HUNT, J. M., 1979, *Petroleum Geochemistry and Geology:* San Francisco, Freeman, W.H., 617p.
- HUNT, E. J., 1996, *Petroleum Geochemistry and Geochemical.* 2nd Edition, New York. W. H. Freeman and Company.
- HWANG, R. J. e BASKIN, D. K.1994,- *Reservoir connectivity and oil homogeneity in a large –scale reservoir.* Proc., Middle East Geoscience Conference, Manama, Bahrain, 25-27 April 1994, p. 679.
- IOPPOLO, M., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., 1991, *Phenols in crude oils (abs.):* European Association of Organic, Geochemists, 15th International Meeting on Organic Geochemistry, Manchester, England, September, 16-20, p.56.
- JAMES, A. T., 1983, Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. AAPG Bulletin, v. 67, n. 7, p. 1176-1191.
- JAMES, A. T., 1990, Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. v. 74, n. 9, p. 1441-1458.

- KARWEIL, J., 1969, *Aktuelle Probleme der Geochemie der Kohle*, In: Advances in Organic Geochemistry, 1968, eds. Shenk P. A e Havenaar, I, Oxford, Pergamon Press, p. 59-84.
- KAUFMAN, R. L., AHMED, A. S., e HEMPKINS, W. B., 1987, *A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations*. In Proc. Of the Sixteenth annual convention of the Indonesia Petroleum Association
- KAUFMAN, R. L., AHMED, A. S., 1990, *Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoir: Applications in the Gulf of Mexico*. In: Proceedings from the GCSSEPM Foundation 9th annual research conference. p. 263-282. México.
- KAWANAKA, S., PARK, S. e MANSOORI, G., 1991, *Organic Deposition from reservoir fluids: a thermodynamic predictive technic*. SPE Reservoir Engineering, May: p. 185-192.
- KILLOPS, S. D., e AL-JUBOORI, M. A H. A., 1990, *Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums*. Organic Geochemistry, v. 15, p. 147-160.
- KROOSS, B. M., SCHLOMER, S., GASCHNITZ, R., LITTKE, R., 1998, *Aspects of natural gas generation and migration in sedimentary systems*. In V. M. Goldschmidt Conference 1998, Mineral. Mag. V. 62, p. 818-819.
- LAFARGUE, E. e BARKER, C., 1988, *Effect of water washing on crude oil compositions*. AAPG, Memoir, v. 72, p. 263-282.
- LARTER, S.R., APLIN, A.C., 1995. *Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities*. In: The Geochemistry of Reservoirs, 1995. J. M. Cubitt e W. A. England, ed. Geological Society Special Publications n.86, p.5-32.

- LEITE, M. P., 1991, *Deposição e evolução diagenética dos reservatórios de Membro Mucuri (Cretáceo Inferior), nos campos de Rio Preto e São Mateus, Bacia do Espírito Santo, Brasil*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.
- LEWAN, M. D., 1984, *Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2231-2238.
- LEWAN, M. D., 1993, *Primary oil proportionality of vanadium to nickel in crude oils*. In: *Proceedings of the 13th World Petroleum Congress*, v. 2, p. 419-442, Buenos Aires.
- LI, M., LARTER, S. R., FROLOV, Y. B. J., 1994, *High resolution chromatography*. v. 17, p. 230-236.
- LORANT, F., PRINZHOFER, A., BEHAR, F., HUC, A. Y., 1998, *Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbons gases*. *Chemical Geology*, v. 147, p. 249-264.
- MCCAFFREY, M. A., 2003, *Oil Tracers, LLC Petroleum Dictionary and Encyclopedia*. www.oiltracers.com/dictionary/results.asp.
- MACKENZIE, A. S., 1984, *Application of biological markers in petroleum geochemistry*. *Advances in Petroleum Geochemistry 1983*, v. 1, Academic Press, p. 115-214.
- MCKIRDY, D.M., E POWELL., T. G., 1974, *Metamorphic alteration of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: New evidence from Australia and South Africa*. *Geol.*, 2, 591-596.

- MAGNIER, C., TRINDADE, L. A., CERQUEIRA, J. R., *et al.* 1999, *Using geochemistry to unravel oil heterogeneities and reservoir connections: Campos Basin*. In: 19th International Meeting on Organic Geochemistry. Part II, p. 641-642, Istanbul Turkey.
- MANGO, F. D., 1990, *The origin of light cycloalkanes in petroleum*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 23-27.
- MAGOON, L.B., DOW, W.G., 1994, *The petroleum system-from source to trap*: AAPG Memoir v. 60, p.3-23.
- MATTAVELLI, L., RICCHIUTO, D., GRIGNANI, D., SCHOELL, M., 1983, *Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy*. AAPG Bulletin, v. 67, p.2239-2254.
- MELLO, M. R., 1986, *Workshop on practical applications of biological marker in petroleum exploration*. Petroleos Brasileiros S. A., Rio de Janeiro.
- MELLO, M. R., 1988, *Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian marginal basins*. Ph. D. dissertation, University of Bristol, Bristol, UK. p. 139-149.
- MELLO, M. R., GAGLIANONE, P. C., BRASSEL, S. C., MAXWELL, J. R. ,1988, *Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils*. *Marine and Petroleum Geology*, v. 5, p. 205-223.
- MELLO, M. R., HESSEL, M. H. R., MOHRIAK, W. U., FROTA, E. S. T. e KOUTSOUKOS, E. A. M., 1996, *Início da influência marinha no ambiente deposicional das bacias do sul-sudeste brasileiro no Eocretáceo, e suas implicações exploratórias*. Petrobrás/Cenpes, Relatório Interno, 135p.

- MELLO, M. R., TRINDADE, L. A., 1997, *Geoquímica del Petróleo*. Petróleos Brasileiros S.A., Rio de Janeiro.
- MILNER, C. W. D., ROGERS, M. A. e EVANS, C. R., 1977, *Petroleum transformations in reservoirs*. Journal of Geochemical Exploration, v. 7, p. 101-153.
- MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K., GALLEGOS, E. J., 1985, *Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks*. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 69, p. 1255-1268.
- MOLDOWAN, J. M., FAGO, F. J., CARLSON, R.M.K, YOUNG, D. C., DUYNE, G.V., CLARDY, J., SCHOELL, M., PILLINGER, C. T. e WATT, D. S. 1991, *Rearranged hopanes in sediments and pretroleum*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55, p. 3333-3353.
- MOLDOWAN, J. M., DAHL, J., HUIZINGA, B. J. *et al.*, 1994, *The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms*. Science, v. 265, p. 768-771.
- MONTEL, F. e GOUEL, P., 1985, *Prediction of compositional grading in a reservoir column*, Society of Petroleum Engineers, n. 14410, Las Vegas.
- MOSMAN, R. e PEREIRA, C. P., 1971, *Petrografia e gênese das rochas sedimentares do Aptiano e Albo-aptiano da Bacia do Espírito Santo*. Rio de Janeiro, Petrobrás/Comunicação Interna. 24p.
- OJEDA, H. A. O., 1977, *Bacia do Espírito Santo - Integração geológica regional – Relatório de Congresso*. Petrobrás/Comunicação Interna.

- OLIVEIRA, A. I. e LEONARDOS, O. H., 1943, *Porção norte da plataforma de regência, Bacia do Espírito Santo: caracterização bioestratigráfica e contribuição à interpretação geológica*. Rio de Janeiro. Petrobrás/Comunicação Interna.
- OLIVEIRA, R. M., 1989, *Modelo deposicional e história diagenética dos calcários albianos da Formação Barra Nova no Campo de Lagoa Piabanha, Bacia do Espírito Santo*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.
- OREMLAND, R. S., WHITICAR, M. J., STROHMAIER, F. E. e KIENE, R. P., 1988. *Bacterial ethane formation from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1895-1904.
- ORR, W. L., 1974, *Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturations. Study of Big Horn Basin Paleozoic oils*. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 50, p. 2295-2318.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1984, *Predictive microbial biogeochemistry from molecular fossils to prokaryotic membranes*. *Trends Biochem. Sciences*, v.7, p. 236-239.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1994, *The microbial origin of fossil fuel*. *Scientific American*, v. 251, p. 709-729.
- PALACAS, J. G., ANDERS, D. E. e KING, J. D., 1984, *South Florida Basin: A prime example of carbonate source rocks in Petroleum*. In: *Petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*, n. 18, *Studies in Geology*, AAPG, p. 71-96.
- PALMER, S. E., 1984, *Effect of water washing on C₁₅₊ hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines*: *AAPG Bulletin*, v.68, p. 137-149.

- PEREIRA FILHO, J. S., FRANCA, R. L., STIRLING, R. A ., 2000, *A formação São Mateus na plataforma de Regência – Bloco Alto- Bacia do Espírito Santo*. Petrobrás/ Comunicação Interna/São Mateus, ES.
- PERNATON, E., PRINZHOFER, A. e SCHENEIDER, F., 1996, *Reconsideration of methane signature as a criterion for the genesis of natural gas: influence of migration on isotopic signature*: Revue de IFP, v. 51, n. 5, p. 635-651.
- PETERS, K.E., CASSA, M. R., 1984, *Applied source rock geochemistry. In the petroleum system, from source to trap*. v. 60. AAPG Memoir, The American Association of Petroleum Geologists, p. 93-120.
- PETERS, K.E., e MOLDOWAN, J. M., 1993, “*The Biomarker Guide*”. New York. Englewood Cliffs e Prentice Hall, N J, p.363.
- PETERS, K. E., ACHOLLA, F. V., CLAYPOOL, G. E., ROONEY, M. A. *et al.*, 1996, *Diamondoid maturation and correlation parameters for highly mature crude oil and condensates*. In: Memorias V. Congresso ALAGO, v. 83, p. 98-99, Cancun, Mexico.
- PETERS, K. E., FRASER, H. T., AMRIS, W., RUSTANO, B., HERMANTO, E., 1999, *Geochemistry of crude oils from Eastern Indonesia*. AAPG. v. 83, n. 12, p. 1927-1942.
- PERNATON, E. PRINZHOFER, A., SCHNEIDER, F., 1996, *Reconsideration of methane signature as a criterion for the genesis of natural gas: Influence of migration on isotopic signature*. Revue de IFP, v. 51, n. 5, p. 635-651.
- PHILIPP, W., DRONG, H. J., FÜCHTBAUER, H., HADDENHORST, H. G., JANKOWSKY, W., 1963, *The history of migration in the Gifhorn (NW-Germany)*. Proc. 6th World Pet. Congr. Frankfurt, Sec. I, Paper 19, PD2.

- PONTE, F. C., DAUZACKER, M. V., PORTO, R., 1978, *Origem e acumulação de petróleo nas bacias sedimentares brasileiras*. In: Congresso Brasileiro do Petróleo I, Rio de Janeiro, IBP, p. 121-146.
- PRICE, P. L., 1985, *Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration*. AAPG, v. 60, p. 213-214.
- PRICE, P. L., 1983, *Solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration*. Organic Geochemistry, v. 4, p. 201-221.
- PRICE, P. L., 1985, *Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration*. AAPG, v. 60, p. 213-214.
- PRICE, P. L., O' SULLIVAN, T. e ALEXANDER, R., 1987, *The nature and occurrence of oil in Seram, Indonesia*. In: Proceeding of the Indonesia Petroleum Association 16th Annual Convention, v. 1, p. 141-173, Jakrta, Noviembre.
- PRICE, P. L., 1985, *Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration*. AAPG, v. 60, p. 213-214.
- PRINCE, L. C., 1980, *Crude oil degradation as an explanation of the depth rule*. Chemical Geology, v. 28, p. 1-30.
- PRINCE, L. C., 1982, *Organic Geochemistry of core samples from an ultra-deep hot well (300 °C, 7km)*: Chemical Geology, v. 37, p. 215-228.
- PRINZHOFER, A. e HUC, A., 1995, *Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases*, Chemical Geology, v. 126, p. 281-290.

- PRINZHOFER, A. e PERNATON, E, 1997, *Isotopically light methane in natural gas: Bacteria imprint or segregative migration?* Chemical Geology, v. 142, p. 193-200.
- PRINZHOFER, A. e LORANT, F., 1997, *Ethane: propane diagram for gas genesis characterization*. 18th International meeting EOAG, 22-26, September 1997, Maastricht, proceedings, p. 567-568.
- PRINZHOFER, A., MELLO, M., TAKAKI, T., 1998, *Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable in maturity and migration estimates*. Petrobras/Comunicação Interna.
- RABUS, R., WILKES, H., WIDDEL, F., 2001, *Anaerobic microbial degradation of hydrocarbons: organisms and reactions*. In: Earth System Process, 24-28, Junho 2001, Edinburgh, Scotland, p.112.
- RANGEL, H. D., LIMAR, R., BIASSUSSI, A .S., 1990, *Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo*. Petrobras/Depex/Comunicação Interna.
- REGALLI, M., 1992, *Estudo bioestratigráfico regional dos sedimentos pré-Alagoas na Bacia do Espírito Santo*. Rio de Janeiro. Petrobrás/Relatório Interno.
- REED, W. E., 1997, *Molecular composition of weathered petroleum and comparison with its possible source*. Geochemica et Cosmochimica Acta, v. 41, p. 710-724.
- RICE, D. D. e CLAYPOOL, G. E., 1981, *Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas*. AAPG Bulletin, v. 67, p. 1199-1218.
- RICE, D. D., 1992, *Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas*. Biogenic Natural Gas, p. 1-28, ed, Durand, B.

- ROGERS, M. A., MCALARY, J. D., BAILEY, N. J. L., 1974, *Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin*. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. v. 58, p. 1806-1824.
- RODRIGUES, R. e TAKAKI, T., 1987, *O cretáceo inferior nas bacias sedimentares da costa sudeste do Brasil: análise isotópica e suas implicações paleoambientais*. Revista Brasileira de Geociências, v. 17, p. 177-179.
- RODRIGUES, R., TRINDADE, L.A ., CARDOSO, J. N., AQUINO NETO, F. F., 1988, *Biomarker stratigraphy of the lower cretaceous of Espírito Santo Basin, Brazil*. Organic Geochemistry, v. 13, p. 707-714.
- RODRIGUES, R., ALVES, R. G., VIEIRA R. A. B. 1992, *Estudo Geoquímico dos Óleos da Bacia do Espírito Santo*. Petrobrás/Comunicação Interna.
- RODRIGUES, R., 1995, *A ocorrência de evidências marinhas (biomarcadores e isótopos estáveis de carbono) na seqüência sedimentar pré-Alagoas da Bacia do Espírito Santo*. Petrobrás/Comunicação Interna.
- ROONEY, M. A., CLAYPOOL, G. E., CHUNG, G. E., 1995, *Modelling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons*. Chemical Geology, v. 126, n. 3-4, p. 219-232.
- RUBISSTEIN, I., STRAUZ, O. P., SPYCKERELLE, C., CRAWFORD, R. J. e WESTLAKE, D. W. S., 1977, *The origin of oil sand bitumens of Alberta*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 41, p. 1341-1353.
- SANTOS NETO, E. V., PRINZHOFER, A., TAKAKI, T., MELLO, M., ROOS. S., 1999, *Compositional and Isotopic variations in gaseous hydrocarbons from the Potiguar basin, Brazil: An alternative approach to the characterization of Petroleum Systems*. AAPG Hedberg Research Conference. Natural Gas Formation and Occurrence.

- SCHIEFELBEIN, C. F; ZUNBERGE, J. E., LICH, H., BROWN, S., 1996, *The recognition and utilization of mixed oils in basin analysis*. In: V Congresso Latino Americano de Geoquímica Orgânica, Cancun, México, p. 121-122.
- SCHIEFELBEIN, C. F; ZUNBERGE, J. E., CAMERON, N. C., BROWN, S. W., 2000, *Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins*. In: Petroleum systems of South Atlantic margins, MELLO, M. R. e KATS, B. J. ed. AAPG Bulletin, Memoir, v. 73, p. 15-26.
- SCHOELL, M., 1980, *The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 649-661.
- SCHOELL, M., 1983, *Genetic characterization of natural gases*: AAPG Bulletin, v. 67, n. 12, p. 2225-2238.
- SCHOELL, M., 1988, *Origins of methane in the earth*; *Chemical Geology*, v. 71, 265p.
- SCHULTE, A., 1980, *Compositional variations within a hydrocarbon column due to gravity*, SPE, n. 9235, Dallas.
- SEIFERT, W. K., E PRICE, P. L., 1985, *Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration*. AAPG, v. 60, p. 213-214.
- SEIFERT, W. K e MOLDOWAN, J. M., 1978, *Applications of steranes, terpanes, and nonaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 77-95.
- SEIFERT, W. K e MOLDOWAN, J. M., 1978, *Paleoreconstruction of biological markers*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 783-795.

- SEIFERT, W. K., E MOLDOWAN, J. M., 1986, *Use of biological markers in petroleum exploration*. In: Biological Markers in the Sedimentary Record. (Edited by R. B. Johns). In: Methods in Geochemistry and Geophysics, v. 24, p. 261-290, Elsevier.
- SHANMUGAM, G., 1985, *Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin*. : AAPG Bulletin, v. 69, p. 1241-1254.
- SILVERMAN, S. R., 1965, *Migration and segregation of oil and gas*. In: Fluids in subsurface environments, n. 4, AAPG Memoir, p. 53-65.
- SILVERMAN, S. R., 1967, *Carbon isotope evidence for the role of lipids in petroleum formation*. Journal of American oil Chemistry Society, v. 44, p. 691-695.
- SIMONEIT, B. R. T., KAWKA, O. E. e BRAULT, M., 1988, *Origin of gases and condensates in the Guaymas basin hydrothermal system, Gulf of California*. Chemical Geology, v. 71, p. 169-182.
- SLENTZ, L. W., 1981, *Geochemistry of reservoir fluids as unique approach to optimum reservoir management* SPE 9582, Present at the Middle East oil technical conf. of the SPE. Manama Baharain.
- SMALLEY, P. C., ENGLAND, W. A .1992, *Assessing Reservoir Compartmentalization during field appraisal: how geochemistry can help*. European Petroleum conference, Cannes, França, 16-18 Novembro, p. 423-431.
- SMALLEY, P. C., DODD, T. A., STOCKDEN, I. L., *et al.*, 1995, *Compositional heterogeneities in Oilfield Formation waters: identifying them, using them*. In: The geochemistry of reservoirs, n. 86, Geological Society special publication, p. 59-69.

- SMITH, J. E., ERDMAN, J. G., MORRIS, D. A., 1971, *Migration, Accumulation and Retention of Petroleum in the Earth*. Proc. 8th World Pet. Congr. Moscow. London: Applied Science Publ., 2, p. 13-26 .
- SOFER, Z., 1984, *Stable carbon isotope compositions of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration*. AAPG Bulletin, v. 68, p. 31-49.
- SOFER, Z., ZZUMBERGE, J. E., LAY, V., 1986, *Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) Basin*. Organic Geochemistry, v. 10, p. 377-389.
- SOFER, Z., 1988, *Biomarkers and carbon isotopes oils in the Jurassic smackover trend of the gulf coast states, USA*. Organic Geochemistry, v. 12, p. 421-432.
- STHAL, W. J., CAREY, B. D., 1975, *Source rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, West Texas*. Chemical Geology, v. 16, p. 257-267.
- STETTER, K., 2001, *Hyperthermophilic archae and bacteria from hot petroleum reservoirs*. In: Earth System Process, p. 24-28, Junho 2001, Edinburgh, Scotland, p.112.
- TAGLIARI, C. V., 1993, *Evolução das seqüências mistas (siliciclásticas e carbonáticas) sob a influência da halocinese durante o albo-aptiano na Plataforma de Regência, Bacia do Espírito Santo*. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- TAGLIARI, C., V., 1996, *A sedimentação mista (siliciclasticos x carbonatos) e o exemplo da Plataforma de Regência - Bacia do Espirito Santo*, 39º Congresso Brasileiro de Geologia, 1996, Salvador, BA, v. 5, p.192-195.

- TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., RULLKOTTER, J., E SINNIGHE DAMSTÉ, J. S. 1987, *Restricted utility of the pristane/phenanthrene ratio as a palaeoenvironmental indicator*. Nature, v. 330, p. 641-643.
- TEN HAVEN, H. L., 1996, *Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies*, Organic Geochemistry, v. 24, n. 10/11, p. 957-976.
- THOMAS, J. E., 2001, Fundamentos Engenharia do Petróleo, Interciência. 180p.
- THOMPSON, K. F. M., 1983, *Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons*. Geochimica et Cosmochimica Acta., V. 47, p. 303-316.
- THOMPSON, K. F. M., 1987, *Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates*. Organic Geochemistry, v. 11, n. 6, p. 573-590.
- THOMPSON, K. F. M., 1988, *Gas-Condensate migration and oil fractionation in Deltaic systems*. Marine and Petroleum Geology, v. 5, p. 237-246.
- TIBANA, P. e ALVES, R. J., 1973, *Sedimentação carbonática cenomaniana/albiana na bacia do Espírito Santo*. In: 23^o. Congresso Brasileiro de Geologia, Aracaju. SBG. v. 3, p. 339-356.
- TISSOT, B. P. e WELTE, D. H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag. 699p.
- TRINDADE, L. A. F., 1987, *Classificação e alteração de óleos na bacia terrestre do Espírito Santo*. Geochimica Brasiliensis v. 1, n. 1, p. 71-88.
- TRINDADE, L. A. F., 1988, *Estratigrafia e correlações geoquímicas na Bacia do Espírito Santo*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, 175p.

- TRINDADE, L. A. F., MAGNIER, C., CERQUEIRA, J. R., 1998, *Comparison between geochemical parameters derived from biomarkers and light hydrocarbons in brazilian oils*. In: Memorias VI. Congresso ALAGO, Isla de Margarita.
- UNGERER, P. e PELET, R., 1984, *Exploration of kinetic of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basin*. Nature, v. 327, p.52-54.
- VELLEMAN, P. F., 1988, *Data desk: Statistics guide. Learning and using statistics procedures, New York*. Version 6.0.
- VIANA, C. F., 1986, *Evolução paleoambiental eocretácica nas bacias marginais do Brasil*. In: 34º. Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, Anais... Goiânia, SBG, v. 1, p. 1-7.
- VIEIRA, R. A. B., COSTA, L. A R., ALVES, R. G., 1992, *Bacia do Espírito Santo e Mucuri: estudo geológico e análise exploratória das porções onshore e offshore*. São Mateus, ES. Petrobrás/Dexes/Serint. Comunicação Interna. 96 p.
- VIEIRA, R. A. B., MENDES, M. P., VIEIRA, P. A. COSTA, L. A R., TAGLIARI, C. V., TAGLIARI, C. V., 1993, *Revisão estratigráfica das bacias do Espírito Santo e Mucuri*. Petrobrás/Dexes/Comunicação Interna.
- VIEIRA, R. A. B., MENDES, M. P. VIEIRA, P. A, COSTA, L. A R., TAGLIARI, C. V., BACELAR, L.A P. e FEIJÓ, F. J. , 1994, *Bacia do Espírito Santo e Mucuri*. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 8, n. 1, p. 191-202.
- VOLKMAN, J.K., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., WOODHOUSE, G. W., 1983b, *Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry*. Geochimica et Cosmochimica Acta v.47, p.785-794.

- VOLKMAN, J. 1988, *Biological markers compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks*. In: Lacustrine petroleum source rocks, AAPG, Tulsa, p. 103-123.
- WALPLES, D. W. MACHIHARA, T., 1991, *Biomarkers for geologists*. American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration Series, v. 9, p. 91.
- WHITICAR, M. J., SUESS, E. e WEHNER, H., 1985, *Thermogenic hydrocarbons in surface sediments of the Bransfield Strait, Antarctic Peninsula*, Nature, v. 314, p. 87-90.
- WHITICAR, M. J., 1990, *A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane*, In: Advances in Organic Geochemistry, 1989, eds., Durand, B. e Behar, F., Pergamon Press, p. 531-547.
- WHITICAR, M. J., 1992, *Isotopes tracking of microbial methane formation and oxidation*, In: Adams, D. D., Crill, P. M. e Seitzinger, S.P. eds., *Cycling of reduced gases in the hydrosphere: Mitteilung* (Communication). Stuttgart, Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuch-handlung, v. 23.
- WHITICAR, M. J. 1994, *Correlation of Natural gases with sources*. In: Petroleum System-from source to trap. Eds, Magoon, L. B. e Dow, W. G. AAPG Bulletin Memoir 60. p. 261-283.
- WILKES, H., RABUS, R., WIDDEL, F., 2001, *Molecular insights into the anaerobic biodegradation of hydrocarbons and petroleum*. In: Earth System Process, 24-28, junho 2001, Edinburgh, Scotland, p.112.
- WOLF, B., BIASUSSI, A. S. e TRINDADE, L. A., 1986, *Origem e alteração do petróleo na bacia terrestre do Espírito Santo*. Rio de Janeiro. Petrobrás/Comunicação Interna.

ZEHNDER, A J. B., ed. 1988, *Biology of anaerobic microorganisms*: New York, John Wiley, 318p.

ZOBELL, C. E., 1973, *Microbial degradation of oil: present status, problems and perspectives*, in D. G. AHEARN AND S. P. MEYERS, eds., *The microbial degradation of oil pollutants*: Baton Rouge, LA, Center for Wetland Resources, p. 3-16.

ZUMBERGE, J. E., 1987, *Prediction of source rocks characteristic based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* v.51, p. 1625-1637.

ANEXOS

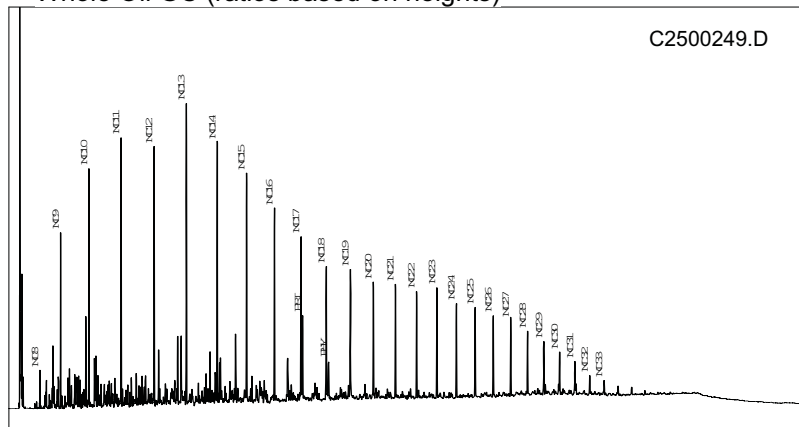
SUMÁRIOS GEOQUÍMICOS



Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990506958
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 1FSL 0001A ES Depth: 1877 - 2030(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7860877.2 Lon: 417576.2

Whole Oil GC (ratios based on heights)



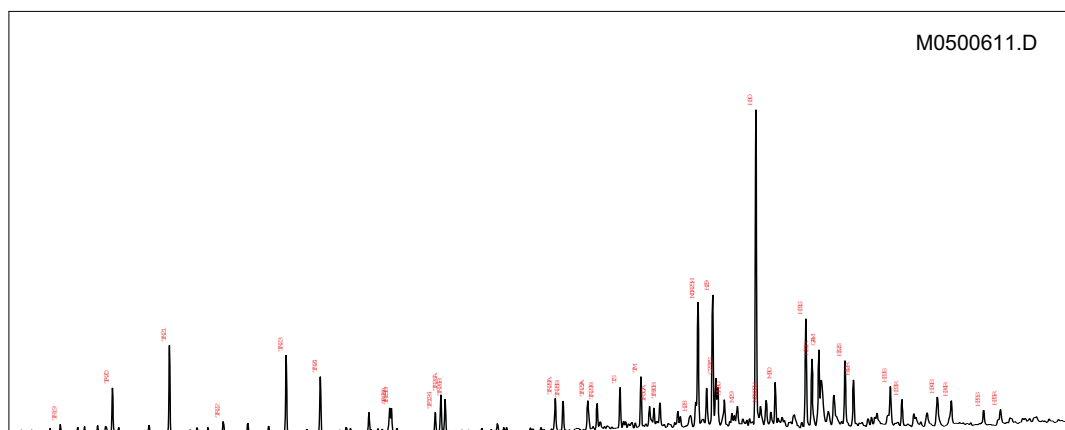
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.25
Pri/nC17: 0.51
Phy/nC18: 0.28
CPI-1: 1.08
17/(17+C27): 0.67

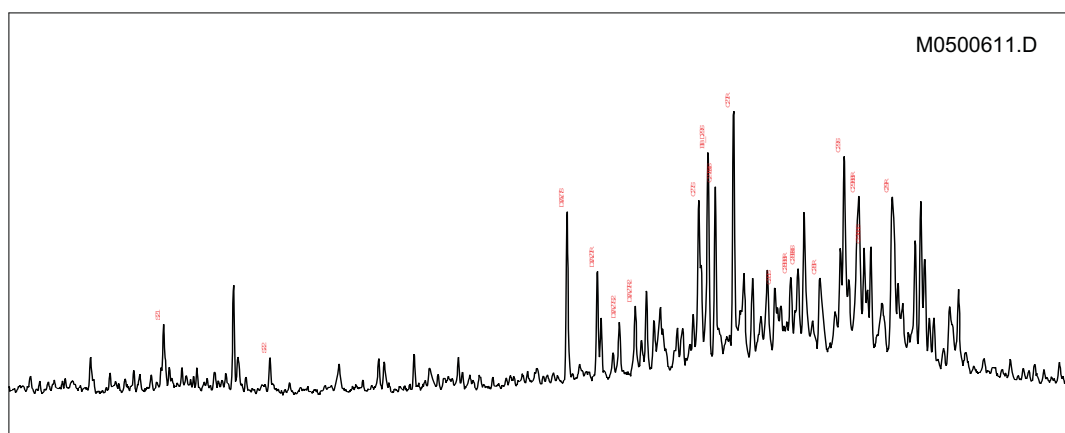
Bulk Parameters

API Gravity: 30.30
% Sulfur: 0.20
Nickel: 16.00
Vanadium: 3.20
delC13 Whole Oil: -25.15
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 60.92
% Aromatics: 19.92
% Res+Asph: 19.16

Mass Chromatogram m/z 191



Mass Chromatogram m/z 217



Terpane & Sterane Ratios

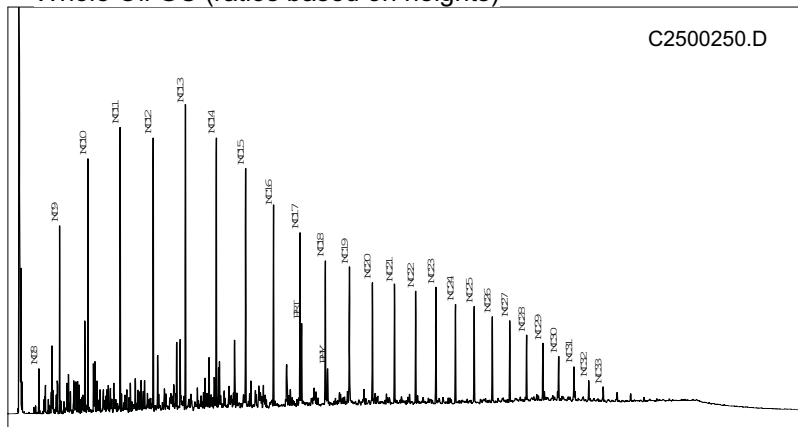
Hopanes/Steranes: 8.29
Tricyclics/Hopanes: 0.54
Total Hopanes(ppm): 3525.34
Ts/(Ts+Tm): 0.44
Norneo/H29: 0.36
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.41
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.53
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.13
26/25Tri: 1.47
Total Steranes(ppm): 359.80
20S/(20S+20R) St: 0.55
a β S/(a β S+aaa): 0.43
% 27 a β R&S (218): 50.64
% 28 a β R&S (218): 19.61
% 29 a β R&S (218): 29.75
DIA/REG Cholestanes: 0.73
25NOR/Hopane: 3.11
TPP (m/z 259): 0.85
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 2.78



Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990507133
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name3FSL 0002 ES Depth: 1808 - 1997(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7860928 Lon: 417175

Whole Oil GC (ratios based on heights)



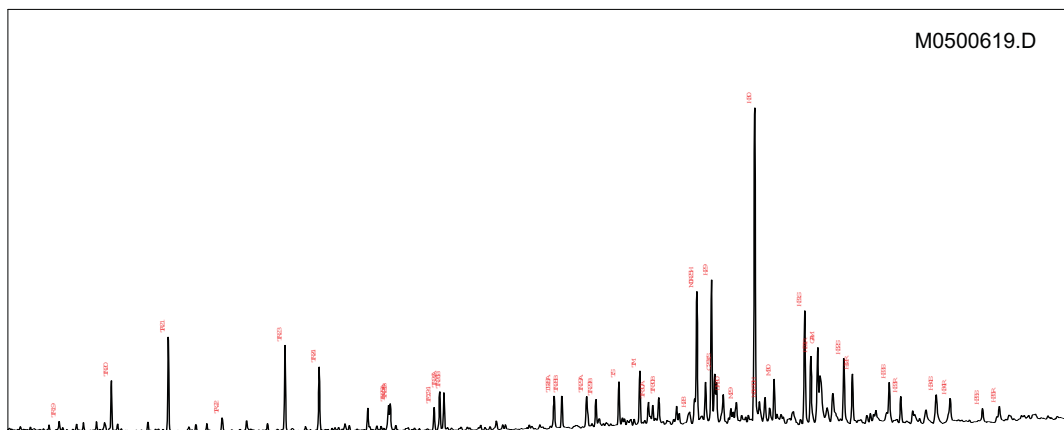
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.30
Pri/nC17: 0.48
Phy/nC18: 0.25
CPI-1: 1.08
17/(17+C27): 0.68

Bulk Parameters

API Gravity: 30.70
% Sulfur: 0.07
Nickel: 10.00
Vanadium: 1.80
delC13 Whole Oil: -25.35
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 61.62
% Aromatics: 20.90
% Res+Asph: 17.48

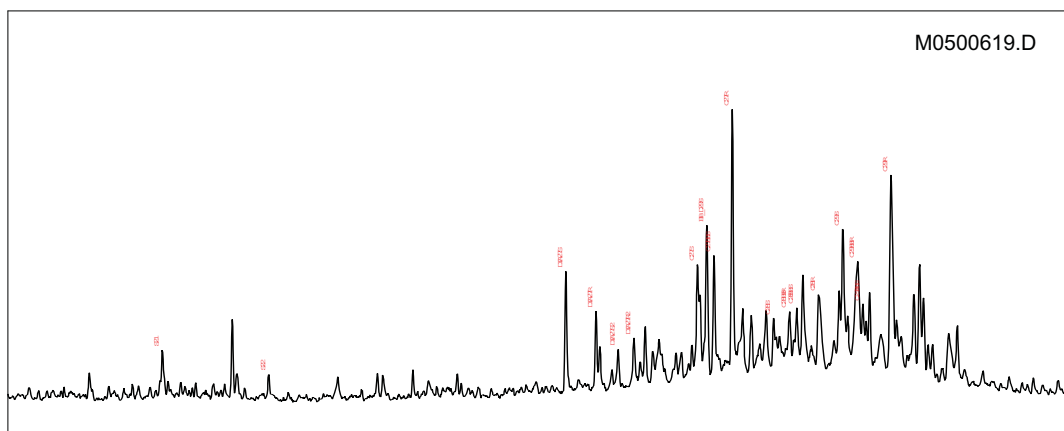
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 8.20
Tricyclics/Hopanes: 0.57
Total Hopanes(ppm): 3382.03
Ts/(Ts+Tm): 0.45
Norneo/H29: 0.33
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.45
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.52
TET/26Tri: 0.30
21/23Tri: 1.10
26/25Tri: 1.49
Total Steranes(ppm): 348.71
20S/(20S+20R) St: 0.42
a β S/(a β S+aaa): 0.34
% 27 a β S&S (218): 51.68
% 28 a β S&S (218): 20.87
% 29 a β S&S (218): 27.45
DIA/REG Cholestanes: 0.55
25NOR/Hopane: 3.02
TPP (m/z 259): 0.86
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.00

Mass Chromatogram m/z 217

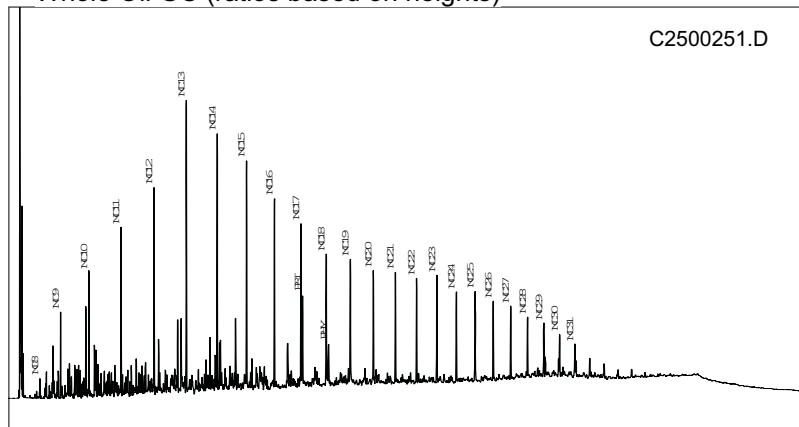




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990507352
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name4FSL 0003 ES Depth: 1653 - 1790(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7863387.6 Lon: 416274.6

Whole Oil GC (ratios based on heights)



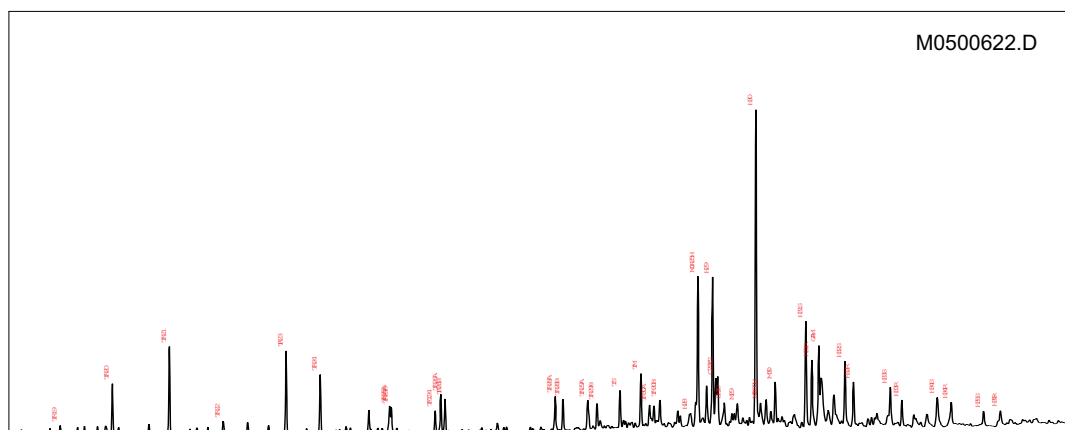
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.17
Pri/nC17: 0.54
Phy/nC18: 0.30
CPI-1:
17/(17+C27): 0.69

Bulk Parameters

API Gravity: 24.10
% Sulfur: 0.26
Nickel: 14.00
Vanadium: 3.90
delC13 Whole Oil: -24.79
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 52.59
% Aromatics: 24.30
% Res+Asph: 23.11

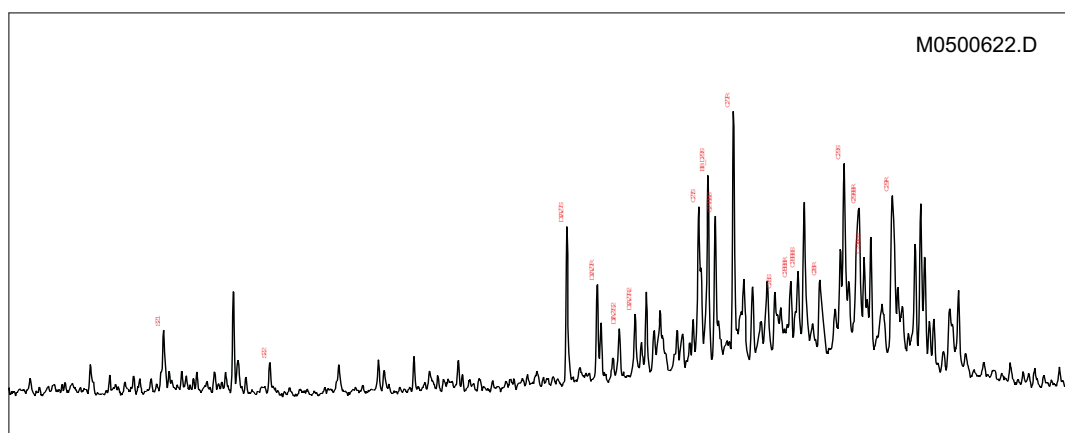
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 8.95
Tricyclics/Hopanes: 0.55
Total Hopanes(ppm): 4638.70
Ts/(Ts+Tm): 0.41
Norneo/H29: 0.31
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.47
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.26
H35/H34: 0.53
TET/26Tri: 0.31
21/23Tri: 1.06
26/25Tri: 1.37
Total Steranes(ppm): 426.85
20S/(20S+20R) St: 0.53
a β S/(a β S+aaa): 0.41
% 27 a β R&S (218): 48.71
% 28 a β R&S (218): 20.90
% 29 a β R&S (218): 30.39
DIA/REG Cholestanes: 0.66
25NOR/Hopane: 3.34
TPP (m/z 259): 0.87
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.18

Mass Chromatogram m/z 217

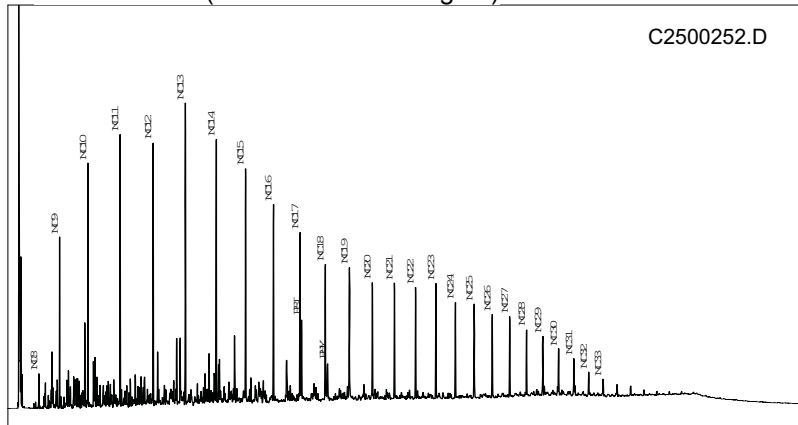




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990507568
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0005 ES Depth: 1911 - 2026(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7860658 Lon: 417446.5

Whole Oil GC (ratios based on heights)



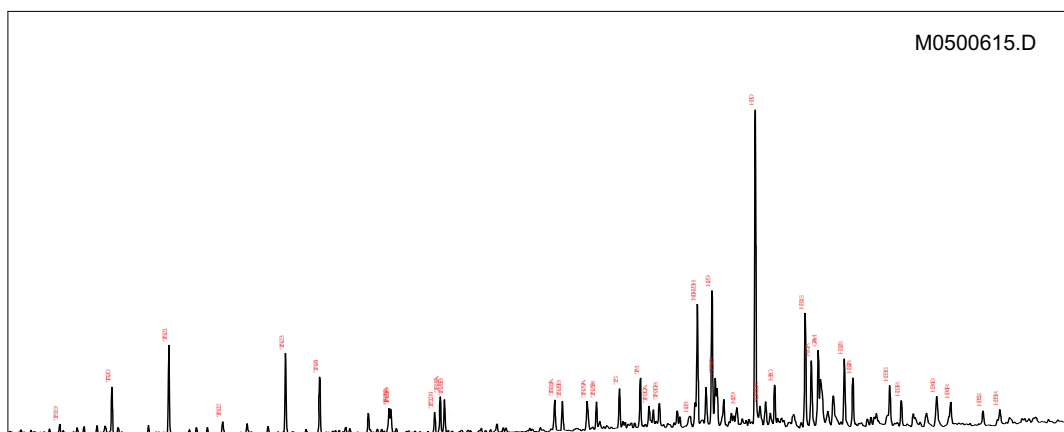
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.25
Pri/nC17: 0.46
Phy/nC18: 0.26
CPI-1: 1.07
17/(17+C27): 0.67

Bulk Parameters

API Gravity: 28.40
% Sulfur: 0.20
Nickel: 11.00
Vanadium: 2.90
delC13 Whole Oil: -25.31
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 60.42
% Aromatics: 21.19
% Res+Asph: 18.39

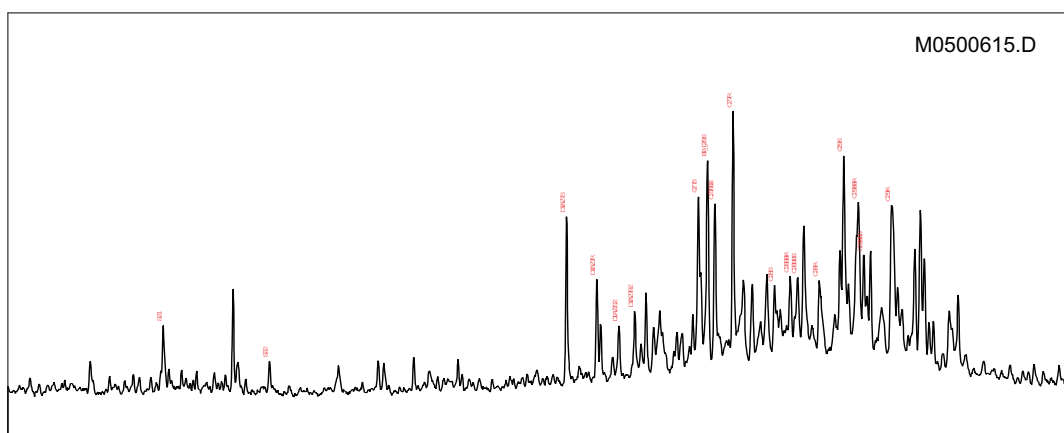
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 9.21
Tricyclics/Hopanes: 0.53
Total Hopanes(ppm): 3937.76
Ts/(Ts+Tm): 0.44
Norneo/H29: 0.35
H28/H29: 0.03
H29/H30: 0.43
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.53
TET/26Tri: 0.30
21/23Tri: 1.11
26/25Tri: 1.44
Total Steranes(ppm): 362.48
20S/(20S+20R) St: 0.56
a β S/(a β S+aaa): 0.41
% 27 a β R&S (218): 50.19
% 28 a β R&S (218): 19.78
% 29 a β R&S (218): 30.03
DIA/REG Cholestanes: 0.69
25NOR/Hopane: 3.07
TPP (m/z 259): 0.85
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 2.87

Mass Chromatogram m/z 217

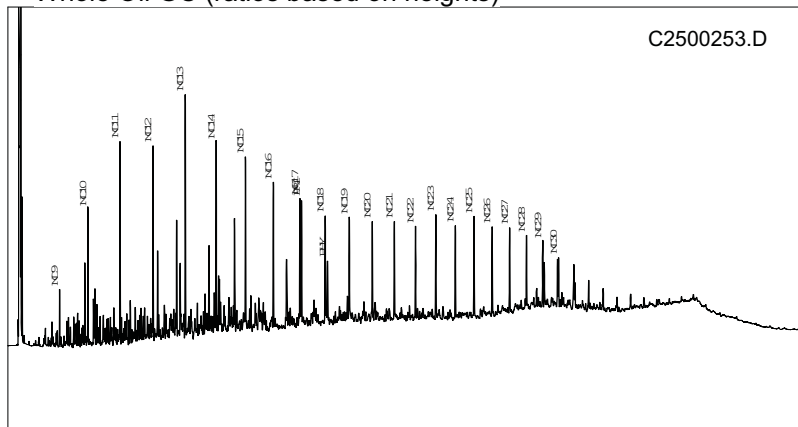




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990507725
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name4FSL 0006 ES Depth: 1704.5 - 1827(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7859588 Lon: 416165

Whole Oil GC (ratios based on heights)



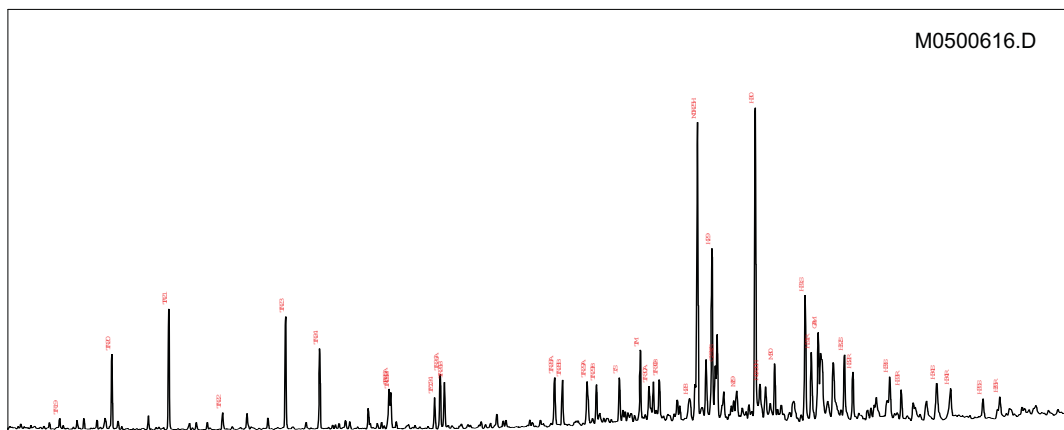
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.33
Pri/nC17: 1.00
Phy/nC18: 0.50
CPI-1:
17/(17+C27): 0.58

Bulk Parameters

API Gravity: 21.00
% Sulfur: 0.11
Nickel: 8.10
Vanadium: 2.50
delC13 Whole Oil: -24.06
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 47.02
% Aromatics: 18.21
% Res+Asph: 34.77

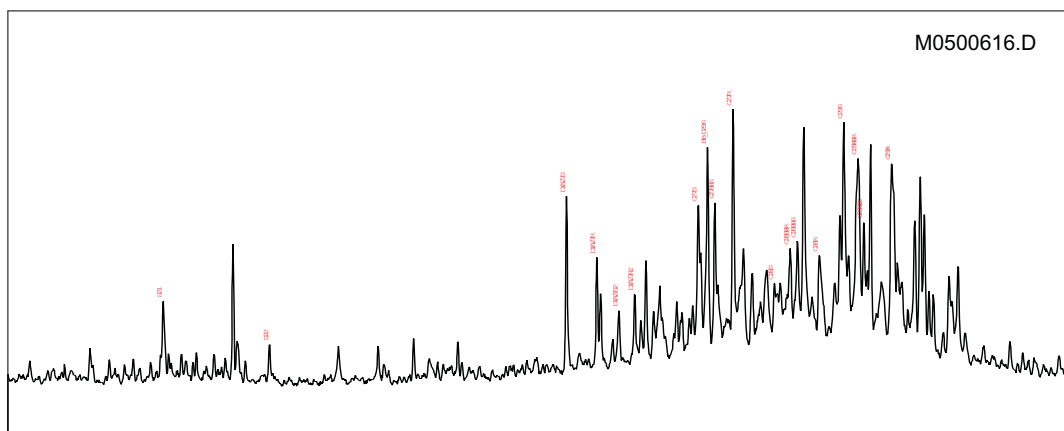
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 7.75
Tricyclics/Hopanes: 0.71
Total Hopanes(ppm): 4256.77
Ts/(Ts+Tm): 0.38
Norneo/H29: 0.31
H28/H29: 0.07
H29/H30: 0.55
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.28
H35/H34: 0.58
TET/26Tri: 0.32
21/23Tri: 1.07
26/25Tri: 1.31
Total Steranes(ppm): 413.10
20S/(20S+20R) St: 0.54
a β /(a β +aaa): 0.43
% 27 a β R&S (218): 44.51
% 28 a β R&S (218): 22.05
% 29 a β R&S (218): 33.44
DIA/REG Cholestanes: 0.80
25NOR/Hopane: 4.28
TPP (m/z 259): 0.89
TET24/H30: 0.10
H29/C29Ts: 3.25

Mass Chromatogram m/z 217

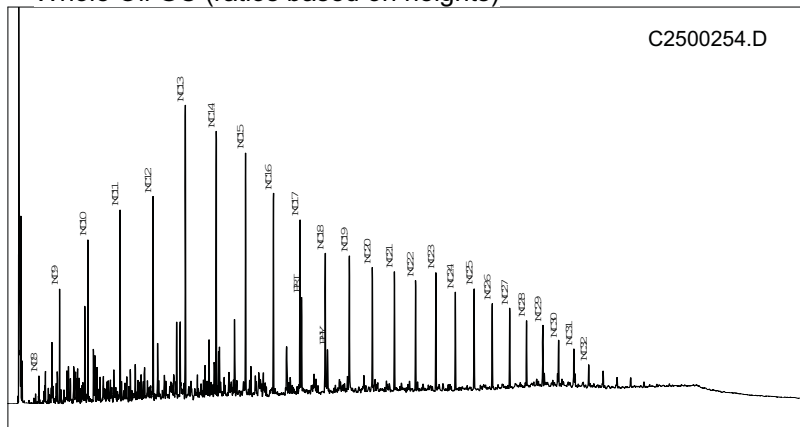




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990508044
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0010 ES Depth: 1821 - 2063(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7860657.5 Lon: 417725.6

Whole Oil GC (ratios based on heights)



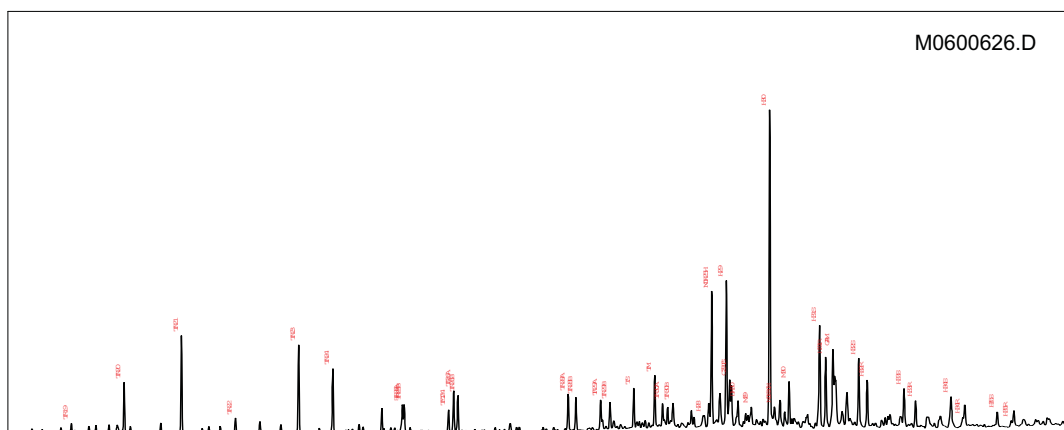
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.43
Pri/nC17: 0.57
Phy/nC18: 0.29
CPI-1: 1.09
17/(17+C27): 0.68

Bulk Parameters

API Gravity: 25.90
% Sulfur: 0.22
Nickel: 12.00
Vanadium: 3.30
delC13 Whole Oil: -25.17
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 59.33
% Aromatics: 20.07
% Res+Asph: 20.60

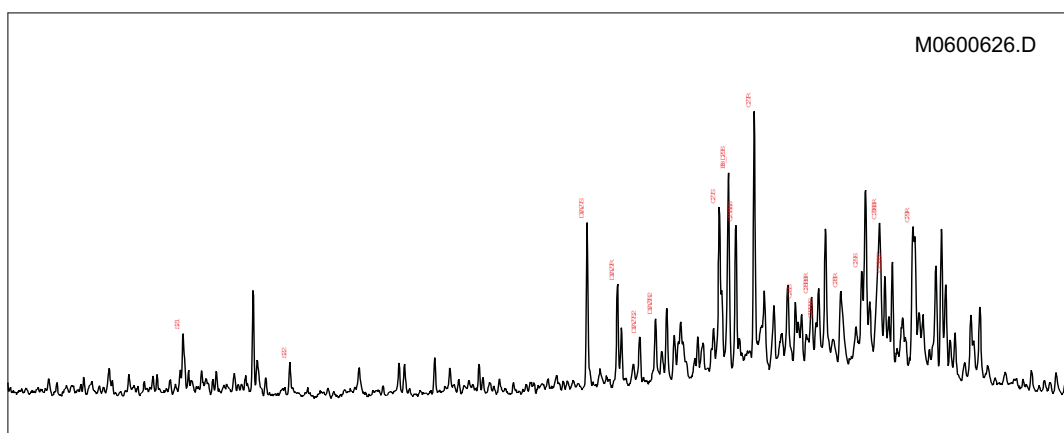
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 8.73
Tricyclics/Hopanes: 0.60
Total Hopanes(ppm): 3710.12
Ts/(Ts+Tm): 0.44
Norneo/H29: 0.31
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.46
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.25
H35/H34: 0.53
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.11
26/25Tri: 1.41
Total Steranes(ppm): 354.11
20S/(20S+20R) St: 0.39
a β S/(a β S+aaa): 0.50
% 27 a β R&S (218): 49.77
% 28 a β R&S (218): 20.33
% 29 a β R&S (218): 29.90
DIA/REG Cholestanes: 0.67
25NOR/Hopane: 3.35
TPP (m/z 259): 0.85
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.21

Mass Chromatogram m/z 217

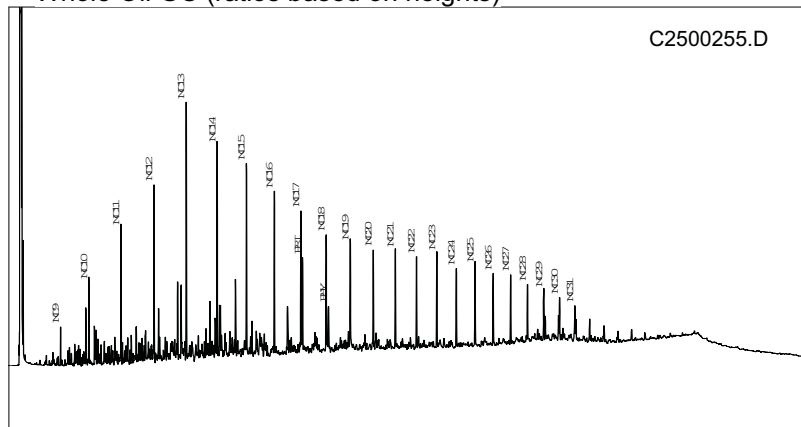




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990508251
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name3FSL 0012 ES Depth: 1617 - 1774(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7862860 Lon: 416656

Whole Oil GC (ratios based on heights)



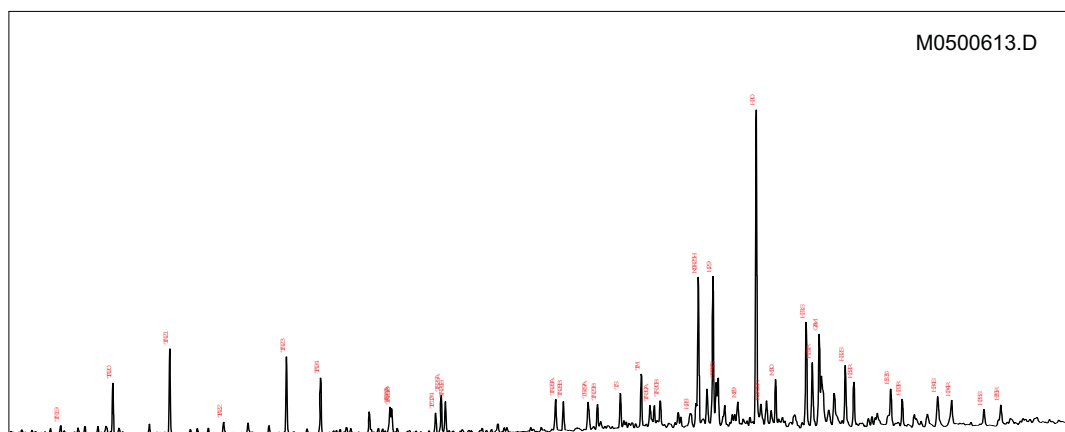
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.33
Pri/nC17: 0.70
Phy/nC18: 0.33
CPI-1:
17/(17+C27): 0.67

Bulk Parameters

API Gravity: 22.60
% Sulfur: 0.08
Nickel: 5.10
Vanadium: 2.10
delC13 Whole Oil: -24.63
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 51.05
% Aromatics: 20.50
% Res+Asph: 28.45

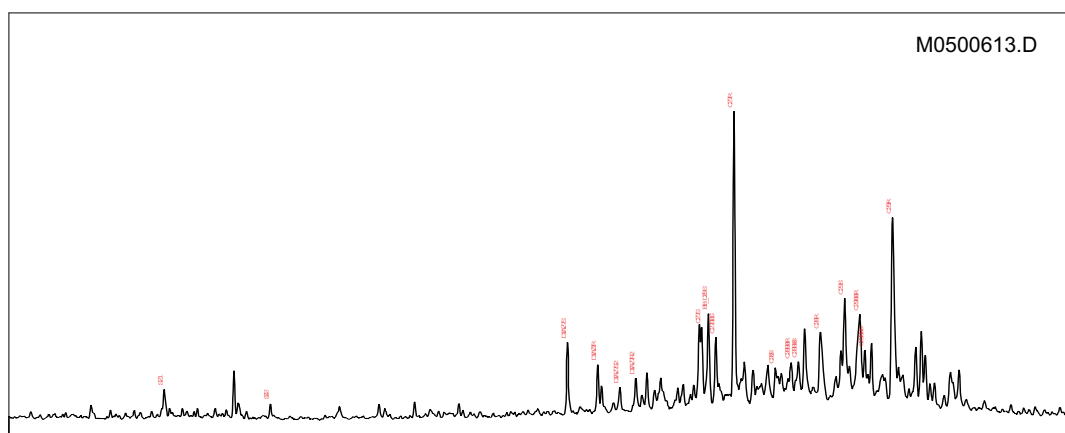
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 6.33
Tricyclics/Hopanes: 0.53
Total Hopanes(ppm): 5324.66
Ts/(Ts+Tm): 0.40
Norneo/H29: 0.29
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.48
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.29
H35/H34: 0.64
TET/26Tri: 0.30
21/23Tri: 1.11
26/25Tri: 1.36
Total Steranes(ppm): 693.72
20S/(20S+20R) St: 0.36
a β S/(a β S+aaa): 0.33
% 27 a β R&S (218): 48.14
% 28 a β R&S (218): 20.17
% 29 a β R&S (218): 31.69
DIA/REG Cholestanes: 0.33
25NOR/Hopane: 3.33
TPP (m/z 259): 0.87
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.46

Mass Chromatogram m/z 217

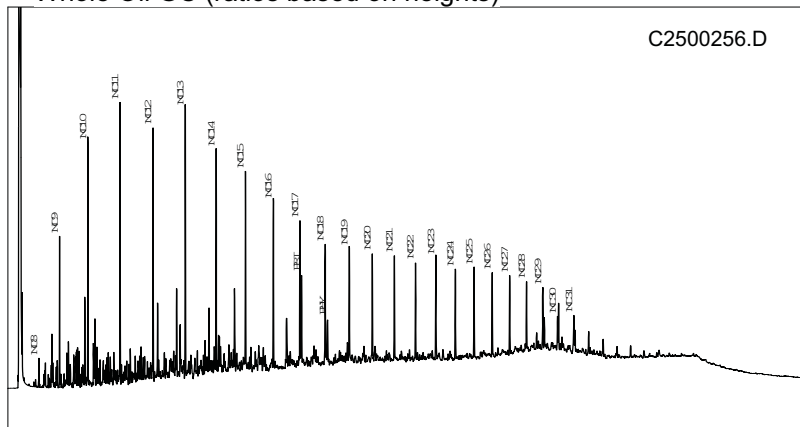




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990508479
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0013 ES Depth: 1608 - 1784(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7859424 Lon: 416080.8

Whole Oil GC (ratios based on heights)



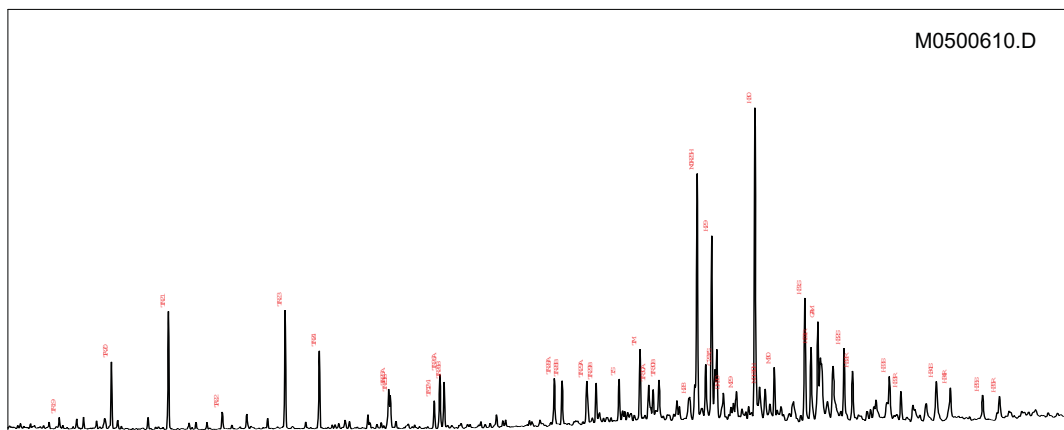
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.00
Pri/nC17: 0.63
Phy/nC18: 0.38
CPI-1:
17/(17+C27): 0.64

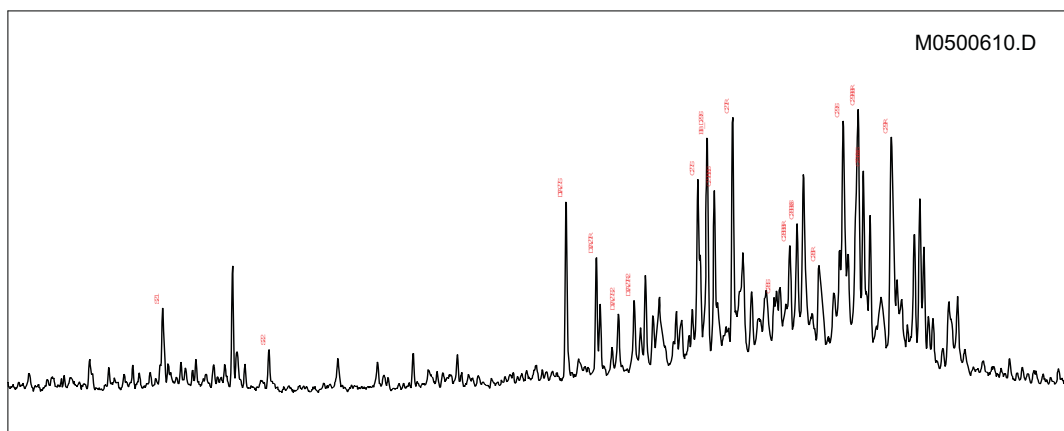
Bulk Parameters

API Gravity: 21.80
% Sulfur: 0.41
Nickel: 8.30
Vanadium: 3.30
delC13 Whole Oil: -23.82
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 55.94
% Aromatics: 19.28
% Res+Asph: 24.78

Mass Chromatogram m/z 191



Mass Chromatogram m/z 217



Terpane & Sterane Ratios

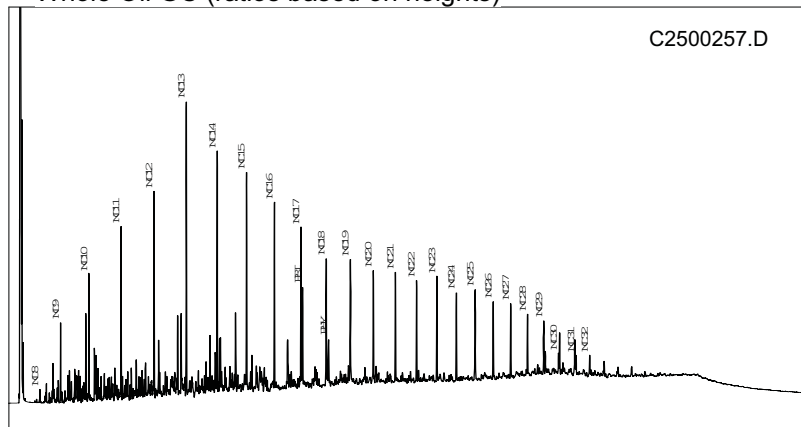
Hopanes/Steranes: 5.57
Tricyclics/Hopanes: 0.68
Total Hopanes(ppm): 4263.19
Ts/(Ts+Tm): 0.37
Norneo/H29: 0.27
H28/H29: 0.07
H29/H30: 0.59
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.32
H35/H34: 0.64
TET/26Tri: 0.28
21/23Tri: 1.00
26/25Tri: 1.38
Total Steranes(ppm): 603.49
20S/(20S+20R) St: 0.51
a β S/(a β S+aaa): 0.49
% 27 a β R&S (218): 38.21
% 28 a β R&S (218): 21.73
% 29 a β R&S (218): 40.06
DIA/REG Cholestanes: 0.74
25NOR/Hopane: 4.23
TPP (m/z 259): 0.84
TET24/H30: 0.09
H29/C29Ts: 3.76



Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990508636
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0014 ES Depth: 1727 - 1793(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7863069.9 Lon: 416449.9

Whole Oil GC (ratios based on heights)



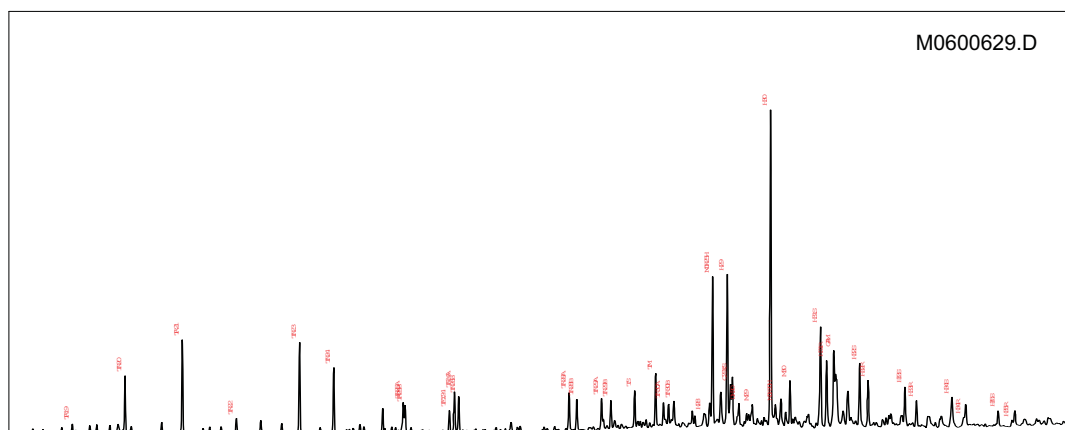
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.29
Pri/nC17: 0.59
Phy/nC18: 0.33
CPI-1: 1.18
17/(17+C27): 0.68

Bulk Parameters

API Gravity: 22.20
% Sulfur: 0.26
Nickel: 16.00
Vanadium: 3.80
delC13 Whole Oil: -24.66
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 55.92
% Aromatics: 19.69
% Res+Asph: 24.39

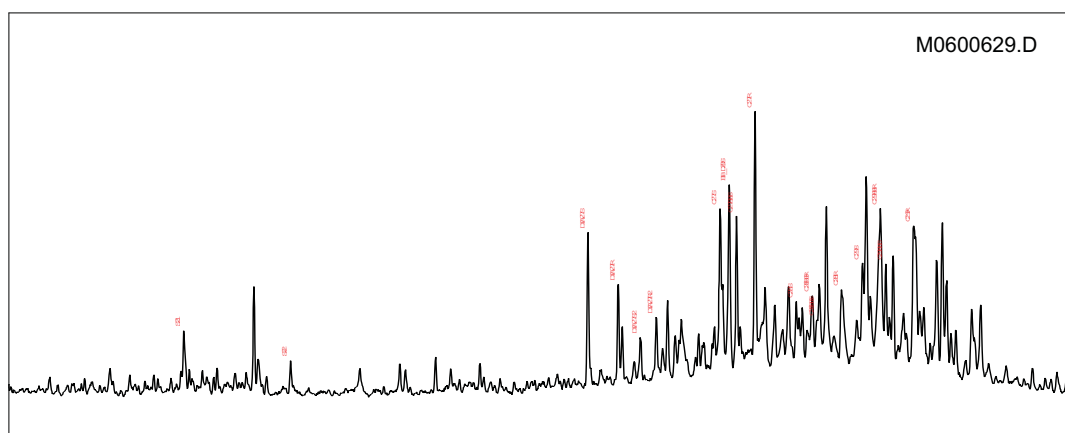
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 8.52
Tricyclics/Hopanes: 0.62
Total Hopanes(ppm): 4271.84
Ts/(Ts+Tm): 0.41
Norneo/H29: 0.27
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.48
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.57
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.04
26/25Tri: 1.33
Total Steranes(ppm): 410.47
20S/(20S+20R) St: 0.40
a β S/(a β S+aaa): 0.51
% 27 a β R&S (218): 48.31
% 28 a β R&S (218): 20.30
% 29 a β R&S (218): 31.39
DIA/REG Cholestanes: 0.62
25NOR/Hopane: 3.66
TPP (m/z 259): 0.86
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.71

Mass Chromatogram m/z 217

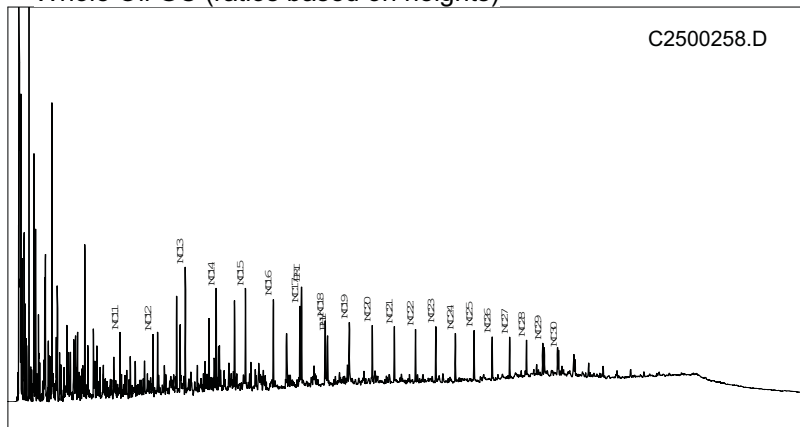




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990508853
Basin: ESPIRITO SANTO (TER) Well Name: 7FSL 0018D ES Depth: 1711 - 1856(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7859790.2 Lon: 416198.1

Whole Oil GC (ratios based on heights)



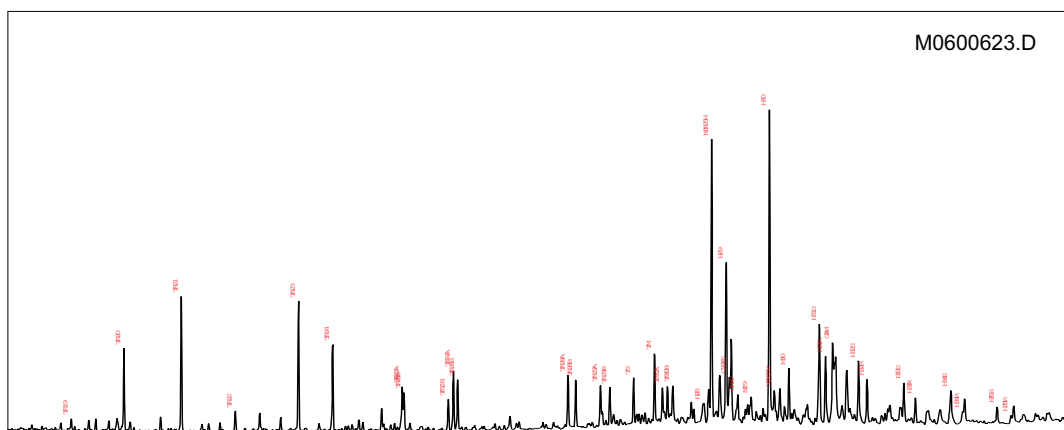
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.13
Pri/nC17: 1.31
Phy/nC18: 0.73
CPI-1:
17/(17+C27): 0.65

Bulk Parameters

API Gravity: 24.20
% Sulfur: 0.29
Nickel: 15.00
Vanadium: 3.80
delC13 Whole Oil: -24.00
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 57.17
% Aromatics: 20.08
% Res+Asph: 22.75

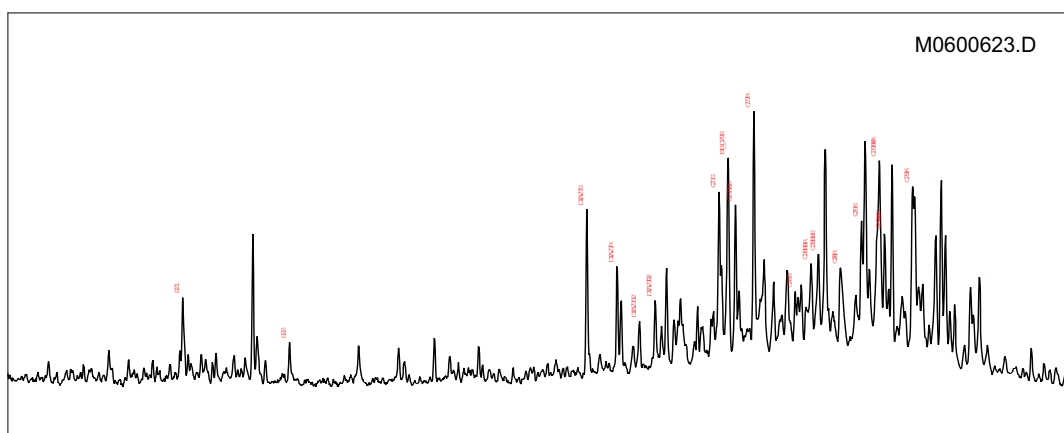
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 7.29
Tricyclics/Hopanes: 0.84
Total Hopanes(ppm): 3930.74
Ts/(Ts+Tm): 0.40
Norneo/H29: 0.27
H28/H29: 0.06
H29/H30: 0.50
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.26
H35/H34: 0.53
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.05
26/25Tri: 1.35
Total Steranes(ppm): 402.62
20S/(20S+20R) St: 0.42
a β S/(a β S+aaa): 0.50
% 27 a β R&S (218): 45.35
% 28 a β R&S (218): 20.38
% 29 a β R&S (218): 34.27
DIA/REG Cholestanes: 0.70
25NOR/Hopane: 4.62
TPP (m/z 259): 0.88
TET24/H30: 0.10
H29/C29Ts: 3.68

Mass Chromatogram m/z 217

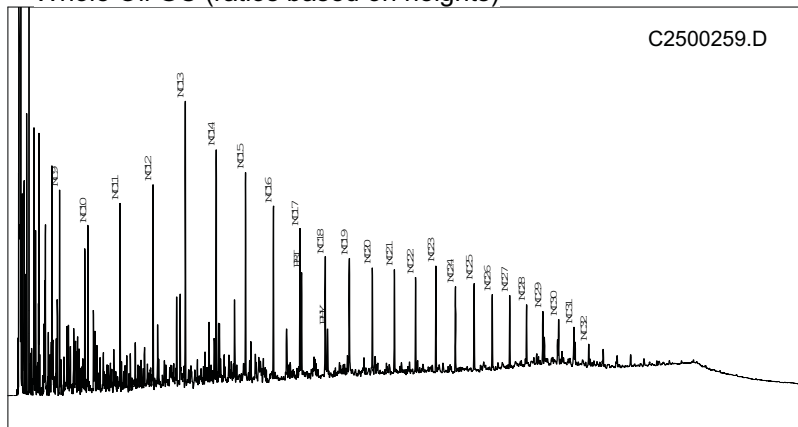




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990509039
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0020 ES Depth: 1698 - 1741(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7863150 Lon: 416750.1

Whole Oil GC (ratios based on heights)



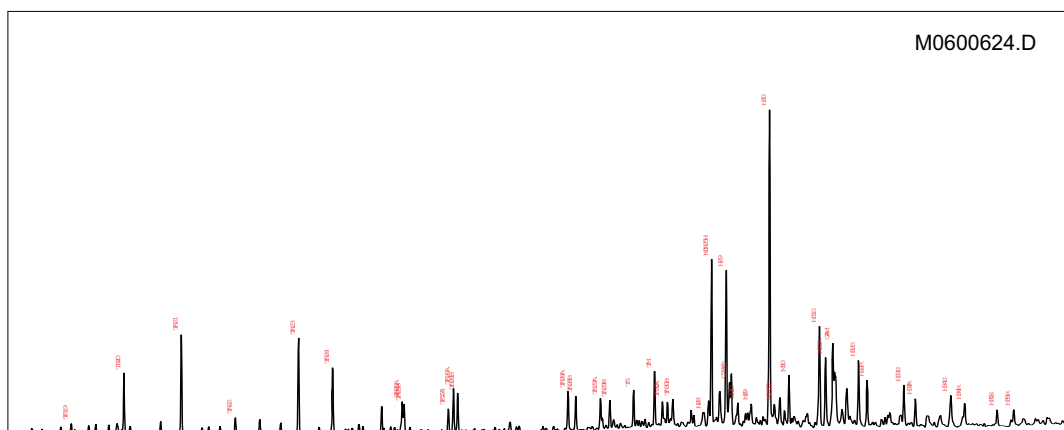
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.14
Pri/nC17: 0.68
Phy/nC18: 0.41
CPI-1: 1.08
17/(17+C27): 0.67

Bulk Parameters

API Gravity: 22.40
% Sulfur: 0.32
Nickel: 16.00
Vanadium: 4.10
delC13 Whole Oil: -24.65
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 56.75
% Aromatics: 19.34
% Res+Asph: 23.91

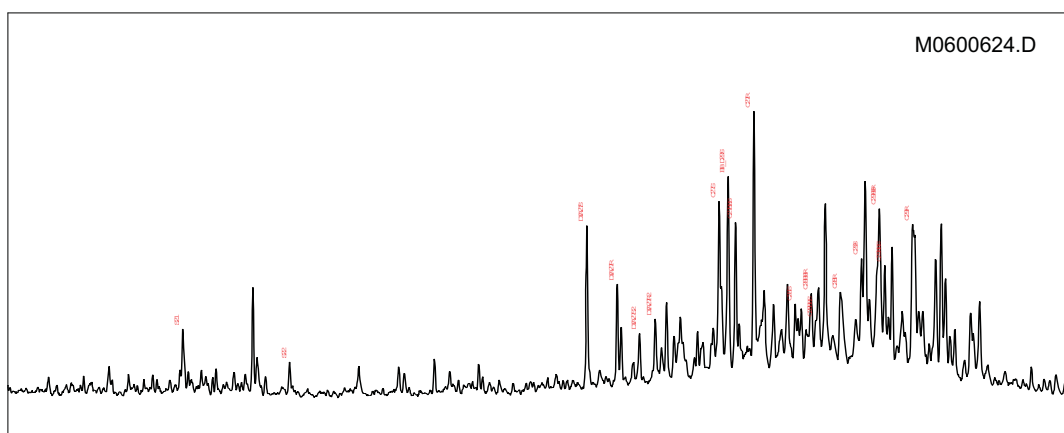
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

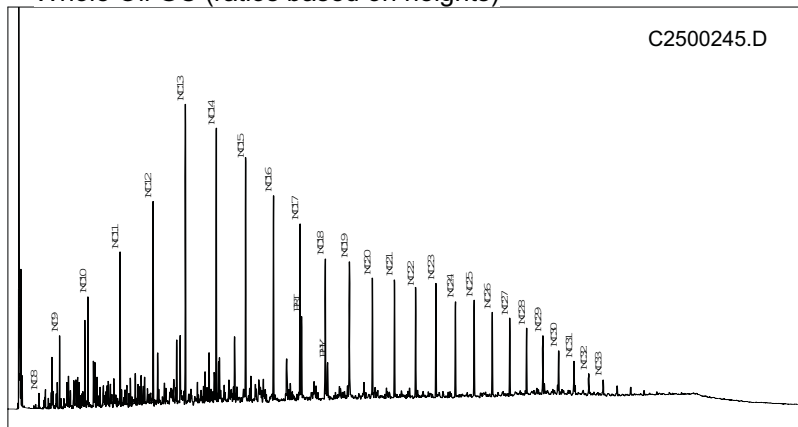
Hopanes/Steranes: 8.40
Tricyclics/Hopanes: 0.62
Total Hopanes(ppm): 4460.74
Ts/(Ts+Tm): 0.41
Norneo/H29: 0.27
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.49
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.26
H35/H34: 0.59
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.04
26/25Tri: 1.41
Total Steranes(ppm): 430.53
20S/(20S+20R) St: 0.41
a β S/(a β S+aaa): 0.51
% 27 a β R&S (218): 48.88
% 28 a β R&S (218): 19.29
% 29 a β R&S (218): 31.83
DIA/REG Cholestanes: 0.64
25NOR/Hopane: 3.81
TPP (m/z 259): 0.85
TET24/H30: 0.08
H29/C29Ts: 3.72

Mass Chromatogram m/z 217



Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990509256
 Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0021 ES Depth: 1712 - 1825(M)
 Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7862910 Lon: 416970

Whole Oil GC (ratios based on heights)



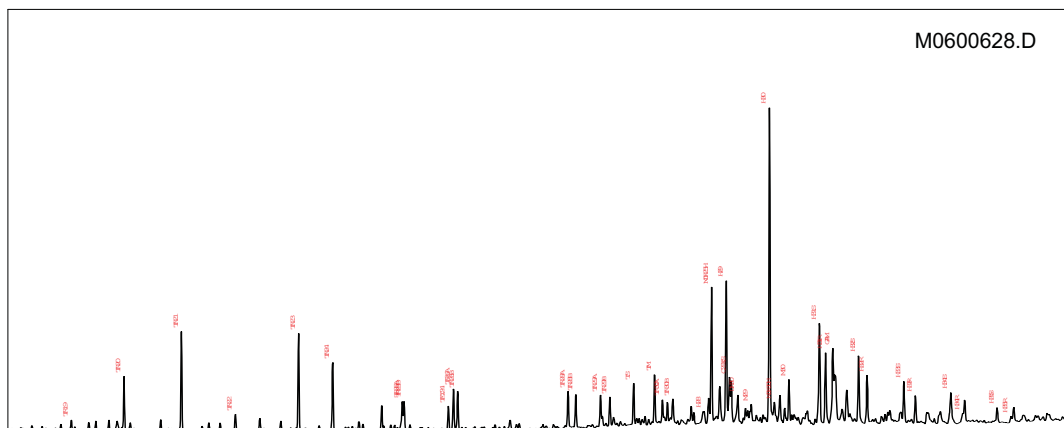
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.43
 Pri/nC17: 0.46
 Phy/nC18: 0.24
 CPI-1: 1.04
 17/(17+C27): 0.70

Bulk Parameters

API Gravity: 27.60
 % Sulfur: 0.17
 Nickel: 13.00
 Vanadium: 2.10
 delC13 Whole Oil: -25.08
 delC13 Saturates:
 delC13 Aromatics:
 % Saturates: 57.11
 % Aromatics: 23.45
 % Res+Asph: 19.44

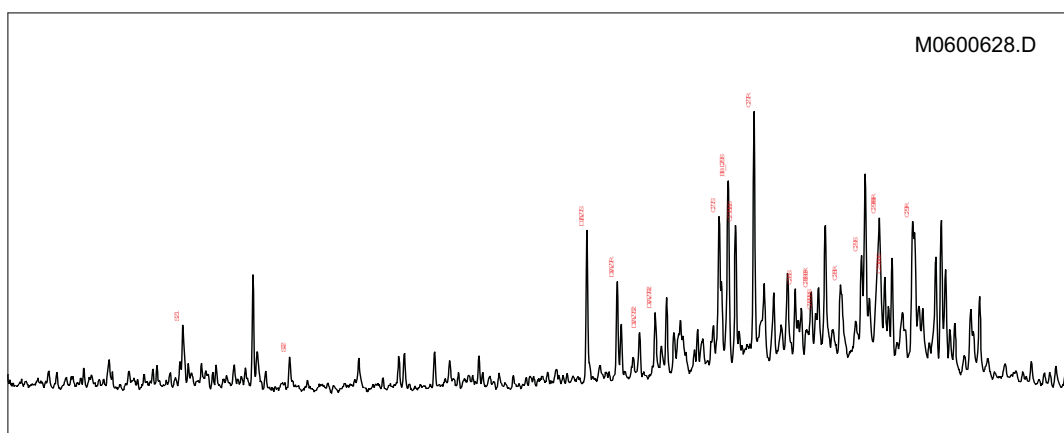
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 9.11
 Tricyclics/Hopanes: 0.63
 Total Hopanes(ppm): 3676.83
 Ts/(Ts+Tm): 0.46
 Norneo/H29: 0.31
 H28/H29: 0.04
 H29/H30: 0.45
 OL/H30: 0.00
 GAM/H30: 0.24
 H35/H34: 0.52
 TET/26Tri: 0.30
 21/23Tri: 1.02
 26/25Tri: 1.40
 Total Steranes(ppm): 335.78
 20S/(20S+20R) St: 0.41
 aββ/(aββ+aaa): 0.48
 % 27 aββR&S (218): 50.24
 % 28 aββR&S (218): 20.14
 % 29 aββR&S (218): 29.61
 DIA/REG Cholestanes: 0.66
 25NOR/Hopane: 3.32
 TPP (m/z 259): 0.86
 TET24/H30: 0.08
 H29/C29Ts: 3.19

Mass Chromatogram m/z 217

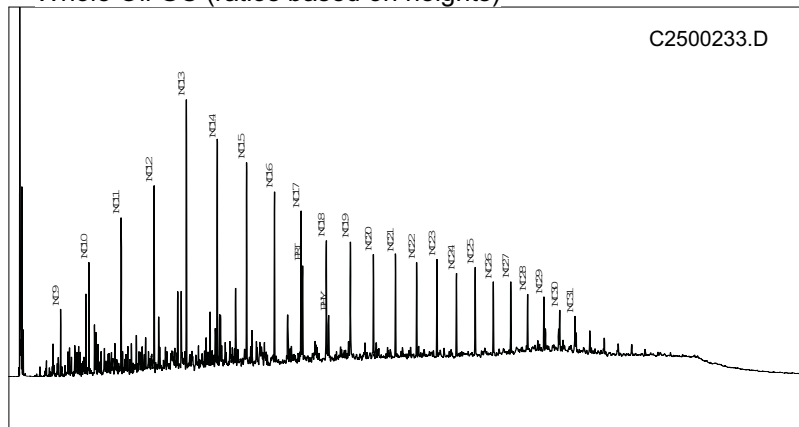




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990509463
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0022 ES Depth: 1711 - 1780(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7863520 Lon: 416520

Whole Oil GC (ratios based on heights)



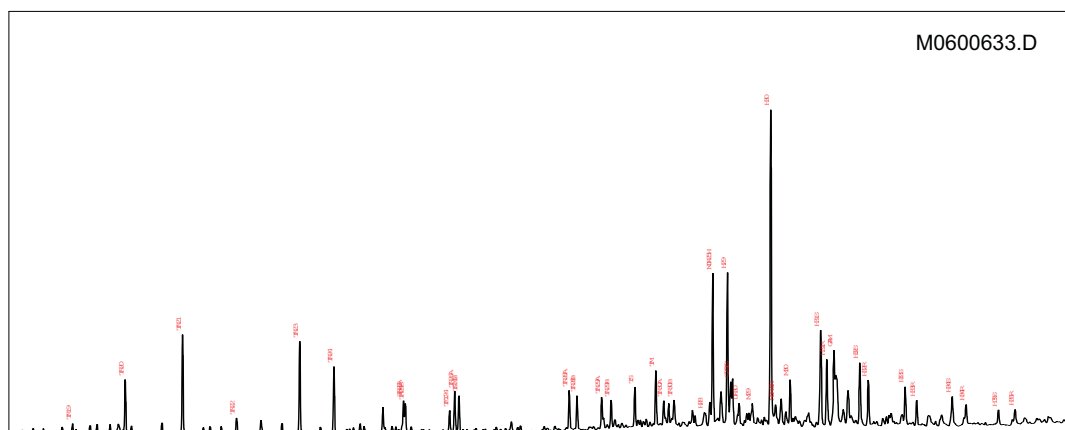
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.40
Pri/nC17: 0.67
Phy/nC18: 0.33
CPI-1:
17/(17+C27): 0.67

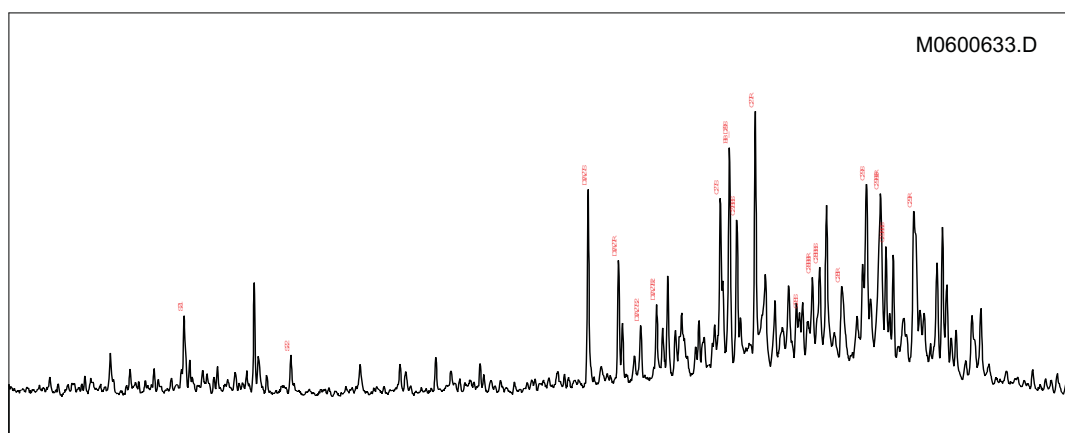
Bulk Parameters

API Gravity: 22.50
% Sulfur: 0.30
Nickel: 15.00
Vanadium: 3.80
delC13 Whole Oil: -24.64
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 56.81
% Aromatics: 21.77
% Res+Asph: 21.42

Mass Chromatogram m/z 191

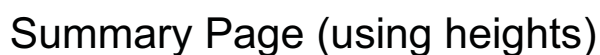


Mass Chromatogram m/z 217



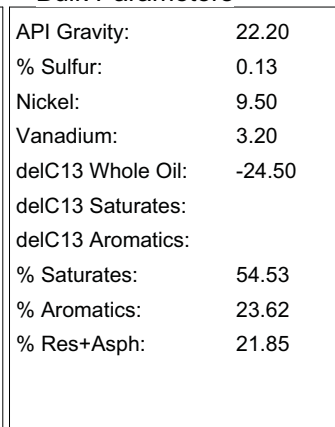
Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 7.10
Tricyclics/Hopanes: 0.62
Total Hopanes(ppm): 3341.16
Ts/(Ts+Tm): 0.42
Norneo/H29: 0.28
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.48
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.60
TET/26Tri: 0.29
21/23Tri: 1.08
26/25Tri: 1.29
Total Steranes(ppm): 389.30
20S/(20S+20R) St: 0.53
a β S/(a β S+aaa): 0.46
% 27 a β R&S (218): 45.59
% 28 a β R&S (218): 21.08
% 29 a β R&S (218): 33.33
DIA/REG Cholestanes: 0.76
25NOR/Hopane: 3.64
TPP (m/z 259): 0.82
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.62



Country:	BRA	Field:	FAZENDA SANTA LUZIA	Sample:	990509622
Basin:	ESPIRITO SANTO (TERWell Name7FSL 0023 ES			Depth:	1604 - 1847(M)
Formation:	FM. SAO MATEUS	Lat:	7862640	Lon:	416860

Bulk Parameters



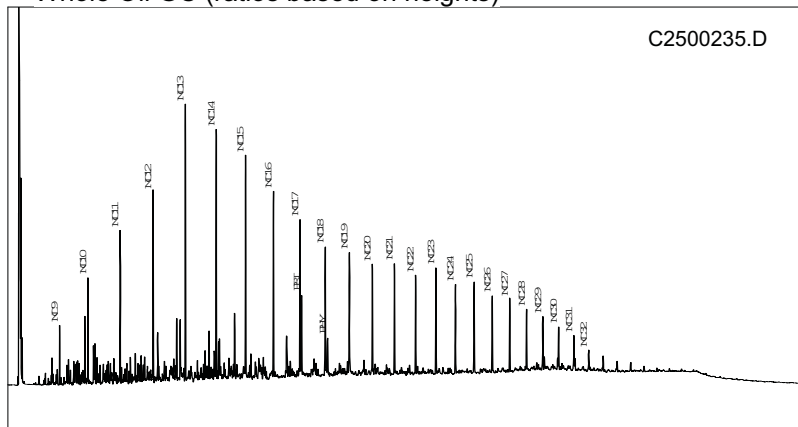
Hopananes/Steranes:	7.92
Tricyclics/Hopananes:	0.56
Total Hopananes(ppm):	4014.70
Ts/(Ts+Tm):	0.41
Norneo/H29:	0.31
H28/H29:	0.05
H29/H30:	0.46
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.25
H35/H34:	0.61
TET/26Tri:	0.29
21/23Tri:	1.07
26/25Tri:	1.39
Total Steranes(ppm):	418.20
20S/(20S+20R) St:	0.52
a β β /(a β β +aaa):	0.41
% 27 a β β R&S (218):	45.91
% 28 a β β R&S (218):	19.72
% 29 a β β R&S (218):	34.37
DIA/REG Cholestanes:	0.71
25NOR/Hopane:	3.30
TPP (m/z 259):	0.87
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	3.26



Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990509898
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0024 ES Depth: 1698 - 1835(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7863450 Lon: 416800

Whole Oil GC (ratios based on heights)



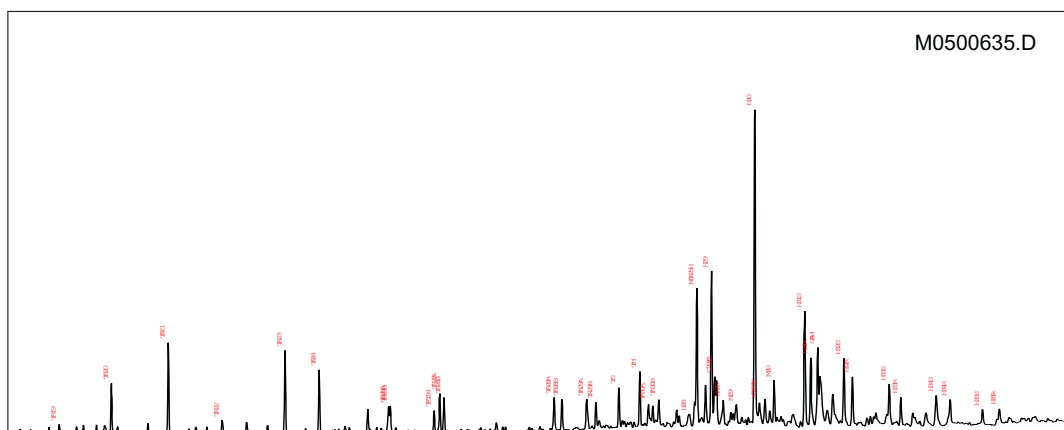
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.40
Pri/nC17: 0.52
Phy/nC18: 0.26
CPI-1: 1.11
17/(17+C27): 0.68

Bulk Parameters

API Gravity: 25.70
% Sulfur: 0.15
Nickel: 10.00
Vanadium: 2.60
delC13 Whole Oil: -25.06
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 51.79
% Aromatics: 23.32
% Res+Asph: 24.89

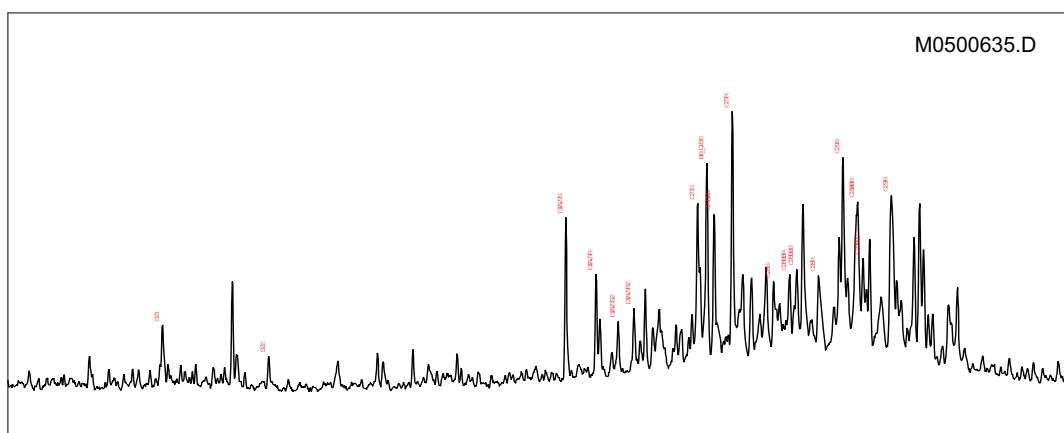
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 9.63
Tricyclics/Hopanes: 0.54
Total Hopanes(ppm): 5403.34
Ts/(Ts+Tm): 0.42
Norneo/H29: 0.31
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.49
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.25
H35/H34: 0.52
TET/26Tri: 0.30
21/23Tri: 1.11
26/25Tri: 1.40
Total Steranes(ppm): 468.08
20S/(20S+20R) St: 0.54
a β S/(a β S+aaa): 0.41
% 27 a β R&S (218): 48.84
% 28 a β R&S (218): 20.78
% 29 a β R&S (218): 30.37
DIA/REG Cholestanes: 0.69
25NOR/Hopane: 3.29
TPP (m/z 259): 0.87
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 3.21

Mass Chromatogram m/z 217





Whole Oil GC (ratios based on heights)



Bulk Parameters

Mass Chromatogram m/z 191



Mass Chromatogram m/z 217



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.29
Tricyclics/Hopanes:	0.54
Total Hopanes(ppm):	5857.39
Ts/(Ts+Tm):	0.44
Norneo/H29:	0.34
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.45
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.23
H35/H34:	0.51
TET/26Tri:	0.30
21/23Tri:	1.03
26/25Tri:	1.38
Total Steranes(ppm):	477.01
20S/(20S+20R) St:	0.57
a β /(a β +aaa):	0.40
% 27 a β R&S (218):	51.59
% 28 a β R&S (218):	19.51
% 29 a β R&S (218):	28.90
DIA/REG Cholestanes:	0.77
25NOR/Hopane:	3.05
TPP (m/z 259):	0.87
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	2.90



Whole Oil GC (ratios based on heights)



Bulk Parameters

Mass Chromatogram m/z 191

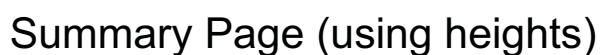


Mass Chromatogram m/z 217



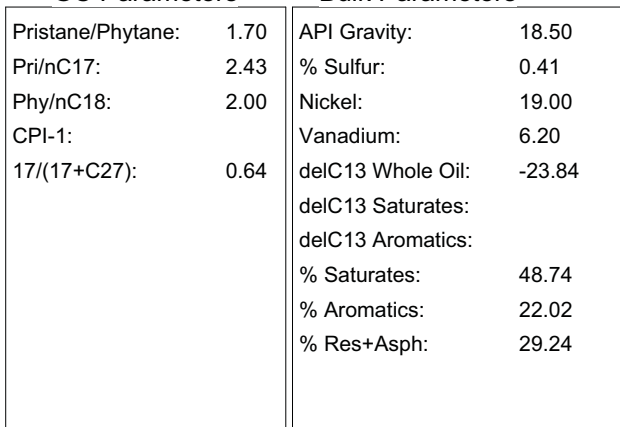
Terpane & Sterane Ratios

Hopan ^{es} /Steran ^{es} :	9.30
Tricycl ^{ics} /Hopan ^{es} :	0.53
Total Hopan ^{es} (ppm):	5218.98
Ts/(Ts+Tm):	0.40
Norneo/H29:	0.31
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.48
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.25
H35/H34:	0.55
TET/26Tri:	0.30
21/23Tri:	1.16
26/25Tri:	1.38
Total Steran ^{es} (ppm):	462.52
20S/(20S+20R) St:	0.53
a β β /(a β β +aaa):	0.41
% 27 a β β R&S (218):	49.50
% 28 a β β R&S (218):	20.55
% 29 a β β R&S (218):	29.95
DIA/REG Cholestan ^{es} :	0.66
25NOR/Hopane:	3.21
TPP (m/z 259):	0.86
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	3.25

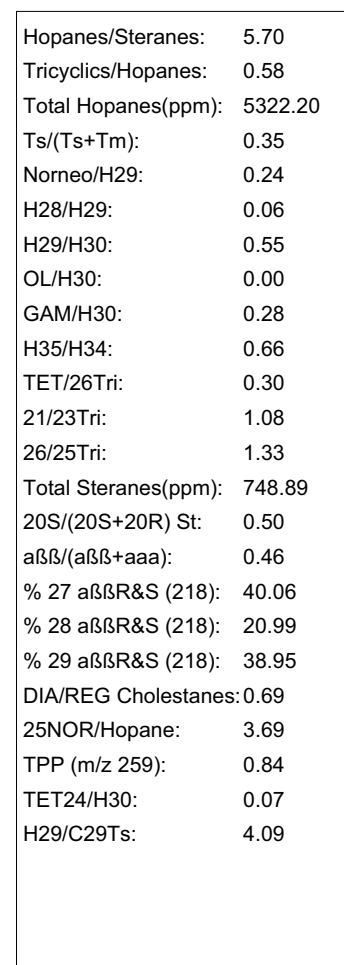


Country:	BRA	Field:	FAZENDA SANTA LUZIA	Sample:	990510498
Basin:	ESPIRITO SANTO (TERWell Name7FSL 0027 ES			Depth:	1685 - 1726(M)
Formation:	FM. SAO MATEUS	Lat:	7862380.1	Lon:	416999.8

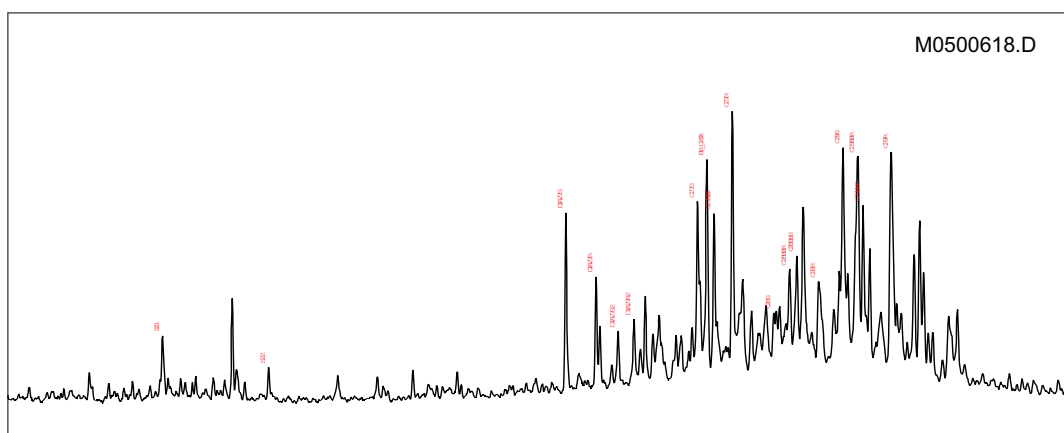
Bulk Parameters



Terpane & Sterane Ratios



M0500618.D

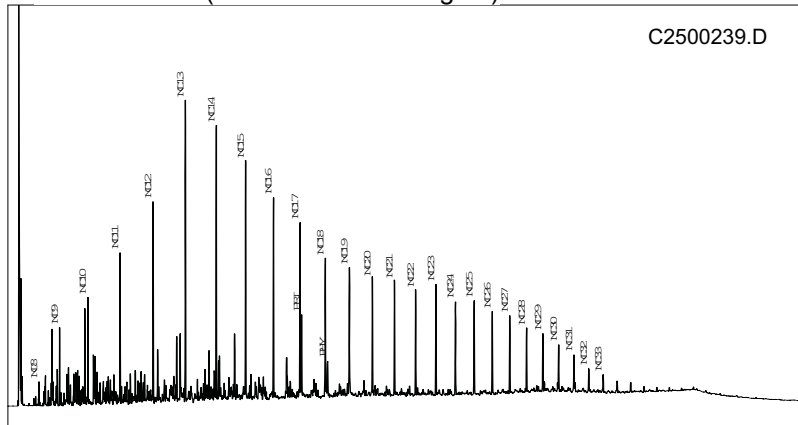




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SANTA LUZIA Sample: 990510571
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSL 0027T ES Depth: 1887 - 1908(M)
Formation: Lat: 7862380.1 Lon: 416999.8

Whole Oil GC (ratios based on heights)



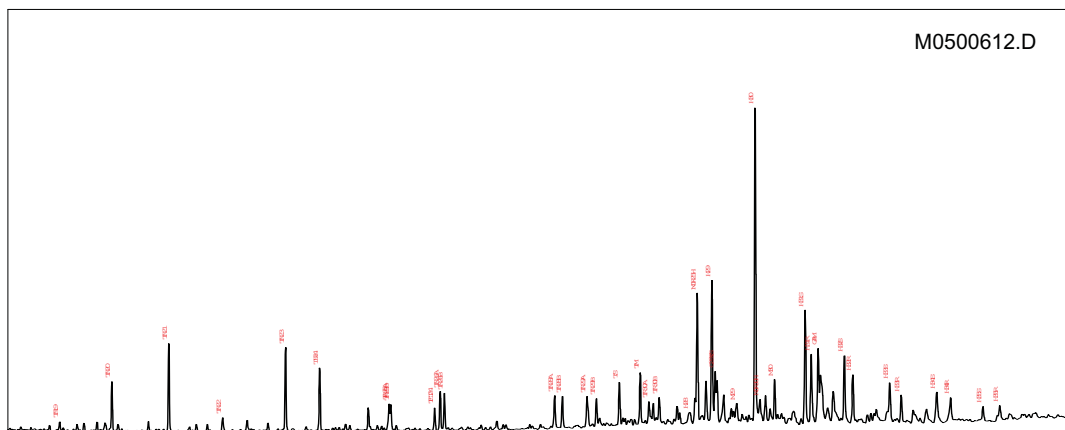
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.43
Pri/nC17: 0.47
Phy/nC18: 0.24
CPI-1: 1.07
17/(17+C27): 0.69

Bulk Parameters

API Gravity: 27.40
% Sulfur: 0.19
Nickel: 14.00
Vanadium: 3.90
delC13 Whole Oil: -25.14
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 53.02
% Aromatics: 25.86
% Res+Asph: 21.12

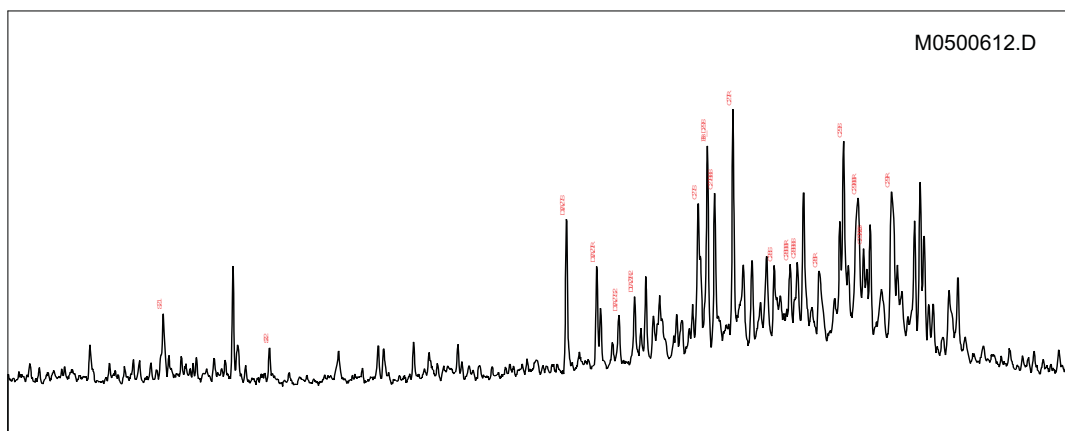
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 9.65
Tricyclics/Hopanes: 0.55
Total Hopanes(ppm): 4456.48
Ts/(Ts+Tm): 0.45
Norneo/H29: 0.35
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.45
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.24
H35/H34: 0.51
TET/26Tri: 0.30
21/23Tri: 1.05
26/25Tri: 1.45
Total Steranes(ppm): 389.41
20S/(20S+20R) St: 0.56
a β S/(a β S+aaa): 0.41
% 27 a β R&S (218): 52.36
% 28 a β R&S (218): 19.84
% 29 a β R&S (218): 27.80
DIA/REG Cholestanes: 0.69
25NOR/Hopane: 3.06
TPP (m/z 259): 0.88
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 2.83

Mass Chromatogram m/z 217

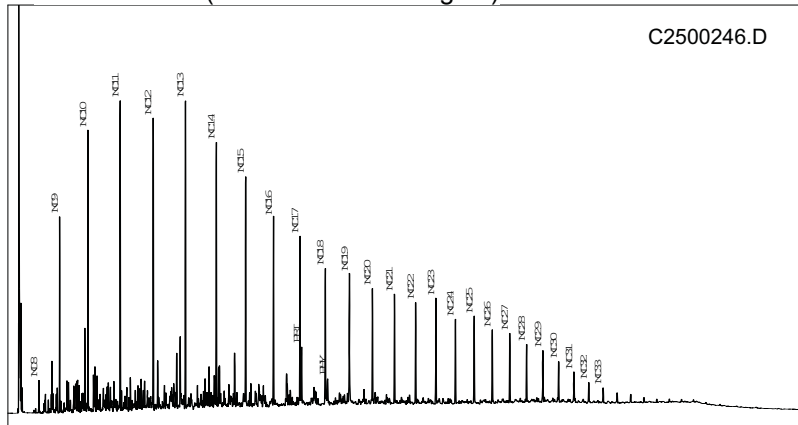




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA JUERANA Sample: 990506222
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name4FAJ 0002 ES Depth: 1884 - 1975(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7868339 Lon: 418343

Whole Oil GC (ratios based on heights)



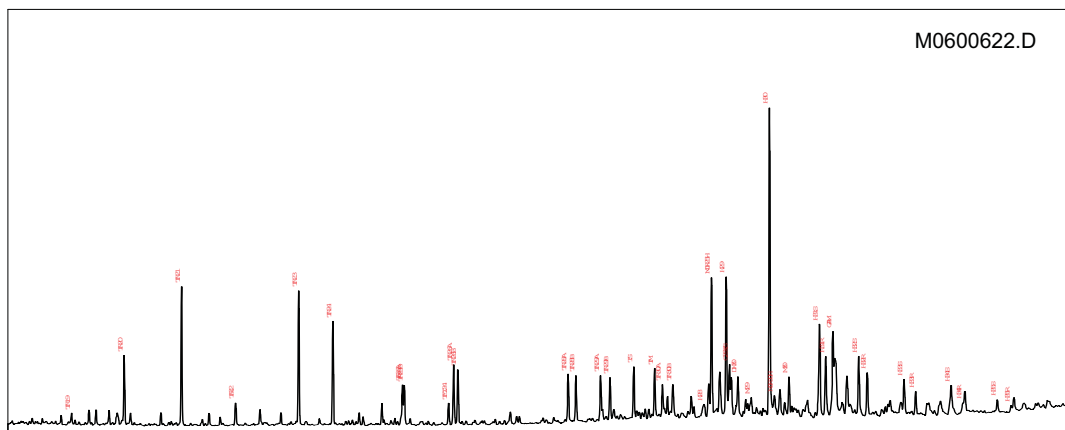
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.50
Pri/nC17: 0.32
Phy/nC18: 0.16
CPI-1: 1.10
17/(17+C27): 0.70

Bulk Parameters

API Gravity: 32.60
% Sulfur: 0.10
Nickel: 6.10
Vanadium: 0.77
delC13 Whole Oil: -25.16
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 67.03
% Aromatics: 16.38
% Res+Asph: 16.59

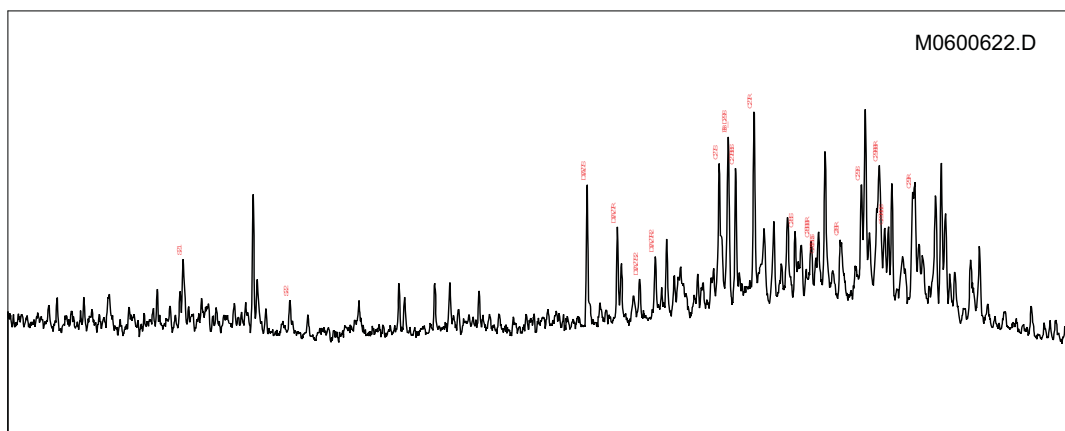
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 11.25
Tricyclics/Hopanes: 0.90
Total Hopanes(ppm): 1842.14
Ts/(Ts+Tm): 0.52
Norneo/H29: 0.37
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.45
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.27
H35/H34: 0.49
TET/26Tri: 0.19
21/23Tri: 1.03
26/25Tri: 1.44
Total Steranes(ppm): 136.84
20S/(20S+20R) St: 0.47
a β S/(a β S+aaa): 0.49
% 27 a β S R&S (218): 52.38
% 28 a β S R&S (218): 18.78
% 29 a β S R&S (218): 28.84
DIA/REG Cholestanes: 0.74
25NOR/Hopane: 3.35
TPP (m/z 259): 0.89
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 2.73

Mass Chromatogram m/z 217

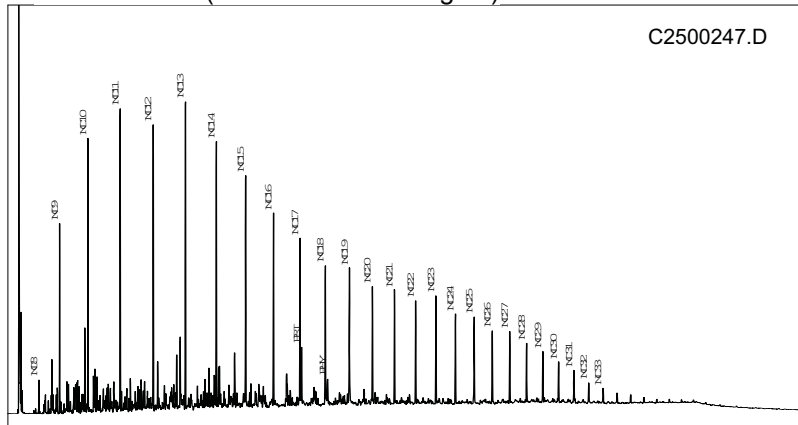




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA JUERANA Sample: 990506492
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name3FAJ 0003 ES Depth: 1828 - 2098(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7868745.9 Lon: 418198.8

Whole Oil GC (ratios based on heights)



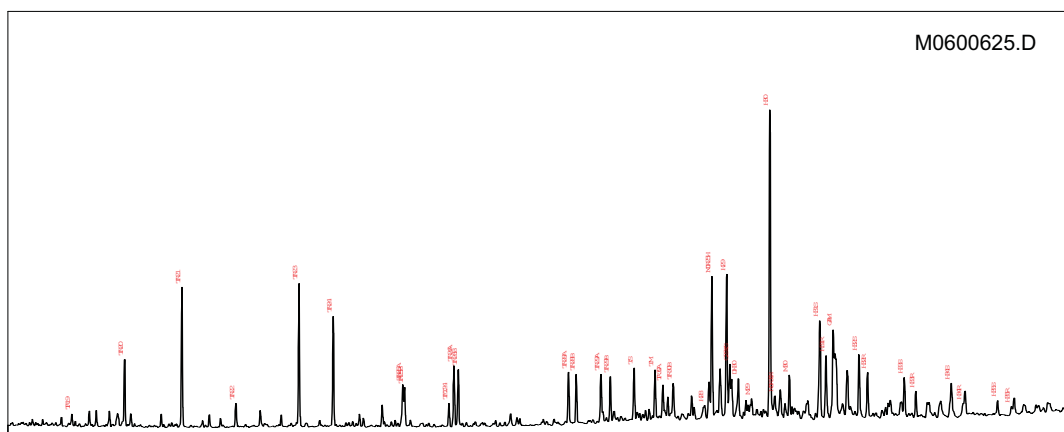
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.29
Pri/nC17: 0.33
Phy/nC18: 0.17
CPI-1: 1.09
17/(17+C27): 0.70

Bulk Parameters

API Gravity: 32.60
% Sulfur: 0.11
Nickel: 6.00
Vanadium: 0.78
delC13 Whole Oil: -25.40
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 43.82
% Aromatics: 8.79
% Res+Asph: 47.40

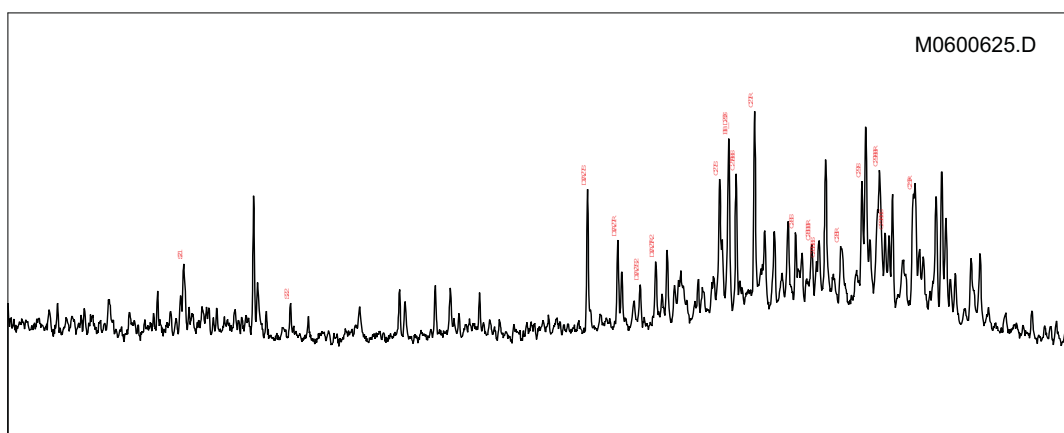
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.89
Tricyclics/Hopanes: 0.90
Total Hopanes(ppm): 1522.83
Ts/(Ts+Tm): 0.52
Norneo/H29: 0.37
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.46
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.29
H35/H34: 0.51
TET/26Tri: 0.20
21/23Tri: 0.99
26/25Tri: 1.45
Total Steranes(ppm): 116.49
20S/(20S+20R) St: 0.52
a β S/(a β S+aaa): 0.46
% 27 a β S&S (218): 52.79
% 28 a β S&S (218): 19.10
% 29 a β S&S (218): 28.11
DIA/REG Cholestanes: 0.72
25NOR/Hopane: 3.14
TPP (m/z 259): 0.89
TET24/H30: 0.08
H29/C29Ts: 2.74

Mass Chromatogram m/z 217

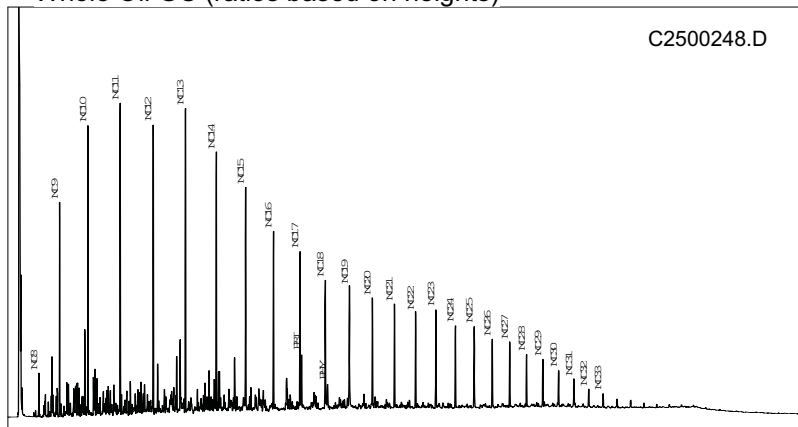




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA JUERANA Sample: 990506732
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name3FAJ 0004D ES Depth: 1893 - 2082(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7867982.9 Lon: 418001.9

Whole Oil GC (ratios based on heights)



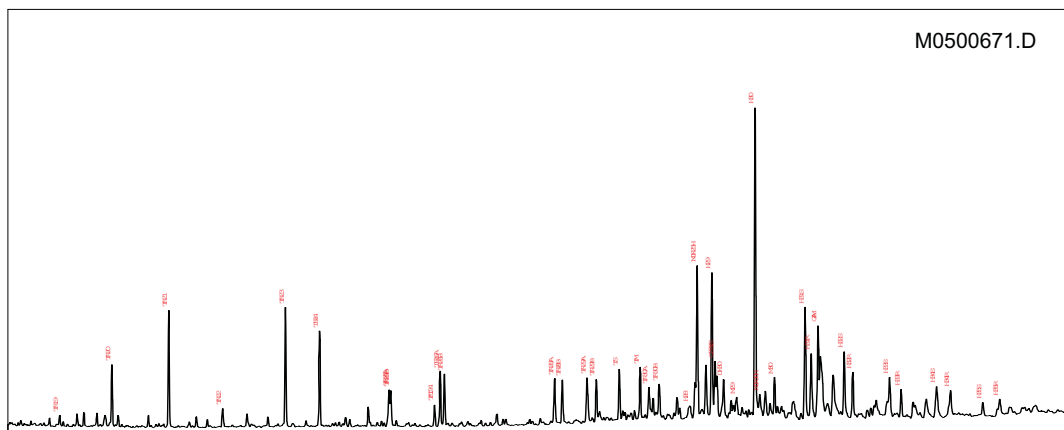
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.43
Pri/nC17: 0.33
Phy/nC18: 0.16
CPI-1: 1.08
17/(17+C27): 0.70

Bulk Parameters

API Gravity: 32.30
% Sulfur: 0.11
Nickel: 6.20
Vanadium: 0.87
delC13 Whole Oil: -25.48
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 68.42
% Aromatics: 18.66
% Res+Asph: 12.92

Mass Chromatogram m/z 191

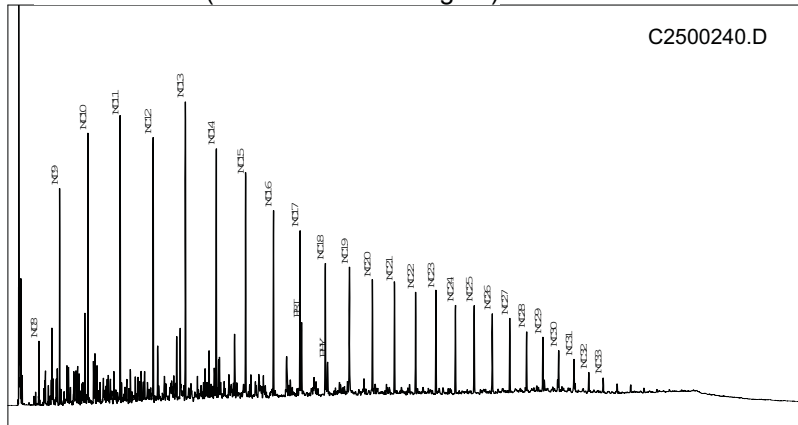




Summary Page (using heights)

Country: BRA Field: FAZENDA SAO RAFAEL Sample: 990510739
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 1FSR 0002 ES Depth: 1840 - 1849(M)
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7868262 Lon: 417049

Whole Oil GC (ratios based on heights)



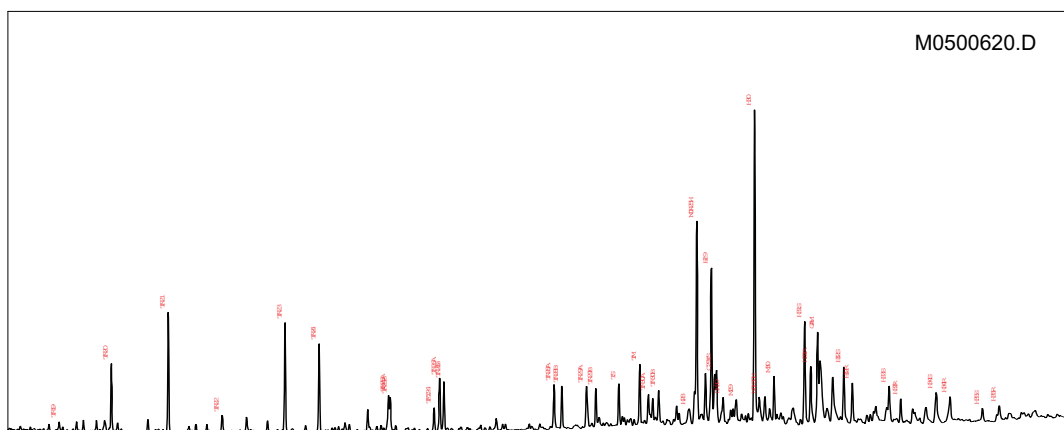
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.50
Pri/nC17: 0.45
Phy/nC18: 0.22
CPI-1: 1.09
17/(17+C27): 0.69

Bulk Parameters

API Gravity: 31.40
% Sulfur: 0.03
Nickel: 1.60
Vanadium: < 0.30
delC13 Whole Oil: -24.83
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 61.93
% Aromatics: 17.43
% Res+Asph: 20.64

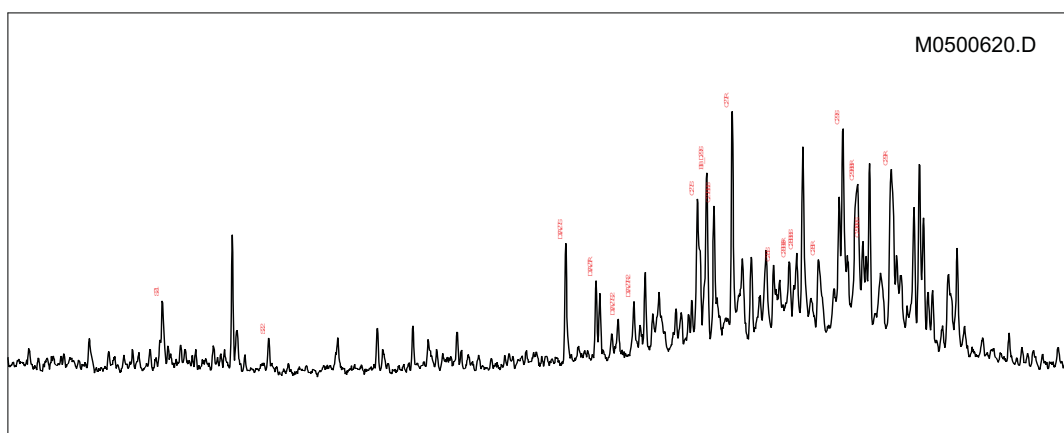
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.64
Tricyclics/Hopanes: 0.76
Total Hopanes(ppm): 5801.80
Ts/(Ts+Tm): 0.41
Norneo/H29: 0.32
H28/H29: 0.05
H29/H30: 0.50
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.29
H35/H34: 0.49
TET/26Tri: 0.23
21/23Tri: 1.10
26/25Tri: 1.47
Total Steranes(ppm): 428.56
20S/(20S+20R) St: 0.54
a β S/(a β S+aaa): 0.39
% 27 a β R&S (218): 48.59
% 28 a β R&S (218): 20.62
% 29 a β R&S (218): 30.78
DIA/REG Cholestanes: 0.57
25NOR/Hopane: 3.77
TPP (m/z 259): 0.92
TET24/H30: 0.08
H29/C29Ts: 3.16

Mass Chromatogram m/z 217





Whole Oil GC (ratios based on heights)



Bulk Parameters

Mass Chromatogram m/z 191



Mass Chromatogram m/z 217

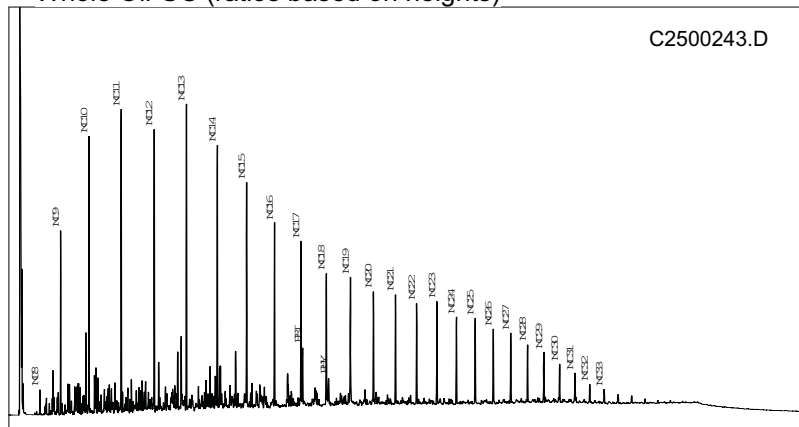


Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.75
Tricyclics/Hopanes:	0.75
Total Hopanes(ppm):	2088.46
Ts/(Ts+Tm):	0.47
Norneo/H29:	0.37
H28/H29:	0.04
H29/H30:	0.47
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.30
H35/H34:	0.49
TET/26Tri:	0.21
21/23Tri:	0.99
26/25Tri:	1.48
Total Steranes(ppm):	163.51
20S/(20S+20R) St:	0.54
a β S/(a β S+aaa):	0.39
% 27 a β R&S (218):	48.47
% 28 a β R&S (218):	21.06
% 29 a β R&S (218):	30.47
DIA/REG Cholestanes:	0.69
25NOR/Hopane:	3.30
TPP (m/z 259):	0.90
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	2.74

Country: BRA Field: FAZENDA SAO RAFAEL Sample: 990511215
 Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 7FSR 0011D ES Depth: 1802 - 1960(M)
 Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7868569.8 Lon: 417829.4

Whole Oil GC (ratios based on heights)



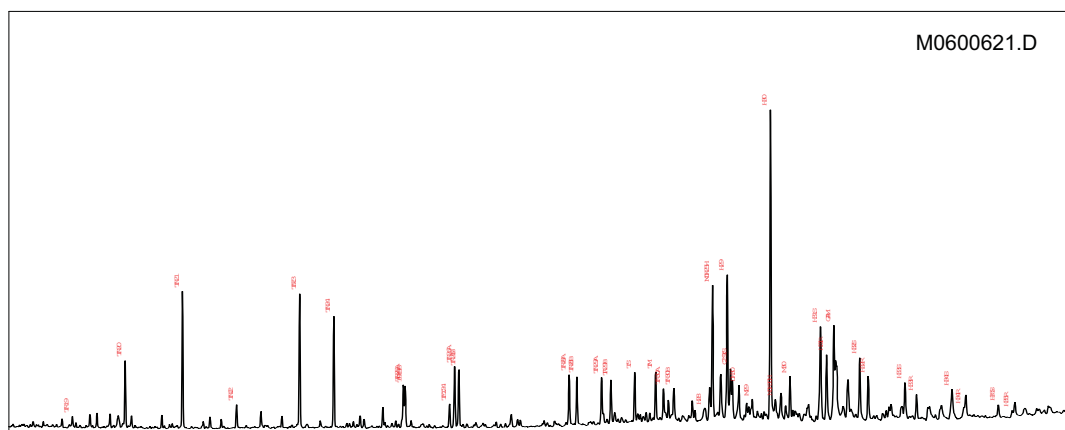
GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.29
 Pri/nC17: 0.35
 Phy/nC18: 0.19
 CPI-1: 1.07
 17/(17+C27): 0.70

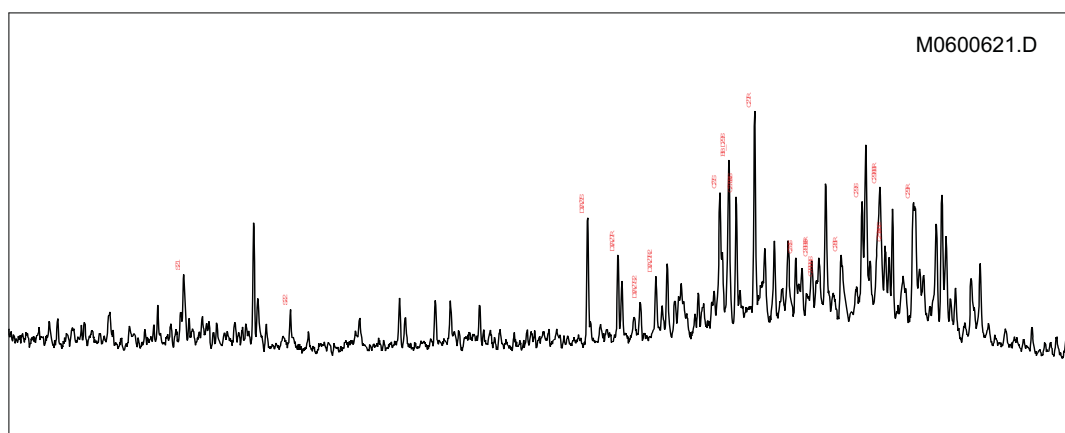
Bulk Parameters

API Gravity: 32.60
 % Sulfur: 0.13
 Nickel: 7.70
 Vanadium: 1.10
 delC13 Whole Oil: -25.34
 delC13 Saturates:
 delC13 Aromatics:
 % Saturates: 63.89
 % Aromatics: 19.26
 % Res+Asph: 16.85

Mass Chromatogram m/z 191



Mass Chromatogram m/z 217



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.55
 Tricyclics/Hopanes: 0.91
 Total Hopanes(ppm): 2110.96
 Ts/(Ts+Tm): 0.51
 Norneo/H29: 0.34
 H28/H29: 0.04
 H29/H30: 0.46
 OL/H30: 0.00
 GAM/H30: 0.31
 H35/H34: 0.47
 TET/26Tri: 0.20
 21/23Tri: 1.02
 26/25Tri: 1.41
 Total Steranes(ppm): 167.13
 20S/(20S+20R) St: 0.50
 aββ/(aββ+aaa): 0.46
 % 27 aββR&S (218): 50.18
 % 28 aββR&S (218): 19.00
 % 29 aββR&S (218): 30.82
 DIA/REG Cholestanes: 0.63
 25NOR/Hopane: 3.15
 TPP (m/z 259): 0.89
 TET24/H30: 0.08
 H29/C29Ts: 2.92

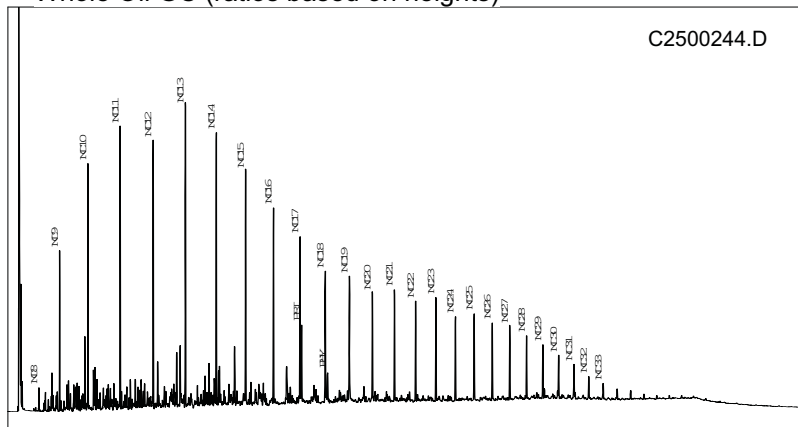


Summary Page (using heights)

Country: BRA
Basin: ESPIRITO SANTO (TERWell Name 11P 0004 ES
Formation: FM. SAO MATEUS Lat: 7867236

Sample: 990511482
Depth: 1883 - 1921(M)
Lon: 418110.7

Whole Oil GC (ratios based on heights)



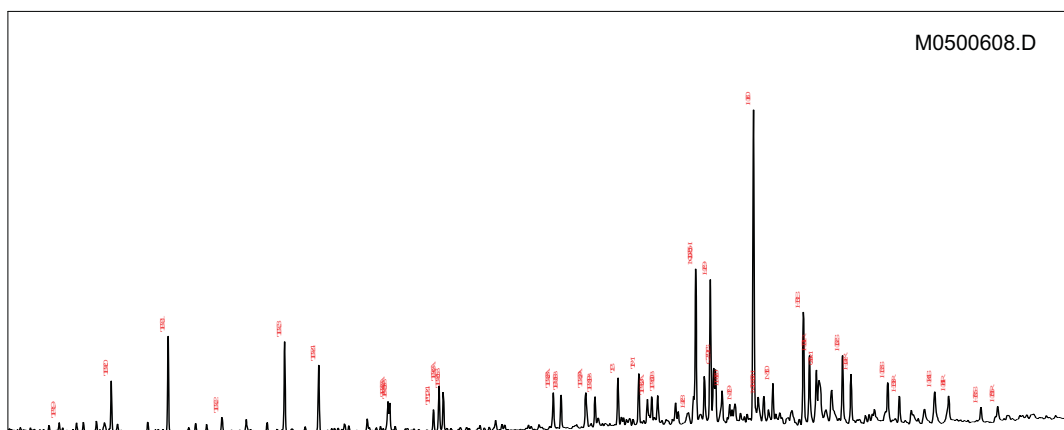
GC Parameters

Pristane/Phytane: 3.00
Pri/nC17: 0.46
Phy/nC18: 0.20
CPI-1: 1.06
17/(17+C27): 0.68

Bulk Parameters

API Gravity: 30.00
% Sulfur: 0.16
Nickel: 12.00
Vanadium: 2.20
delC13 Whole Oil: -25.29
delC13 Saturates:
delC13 Aromatics:
% Saturates: 60.95
% Aromatics: 20.39
% Res+Asph: 18.66

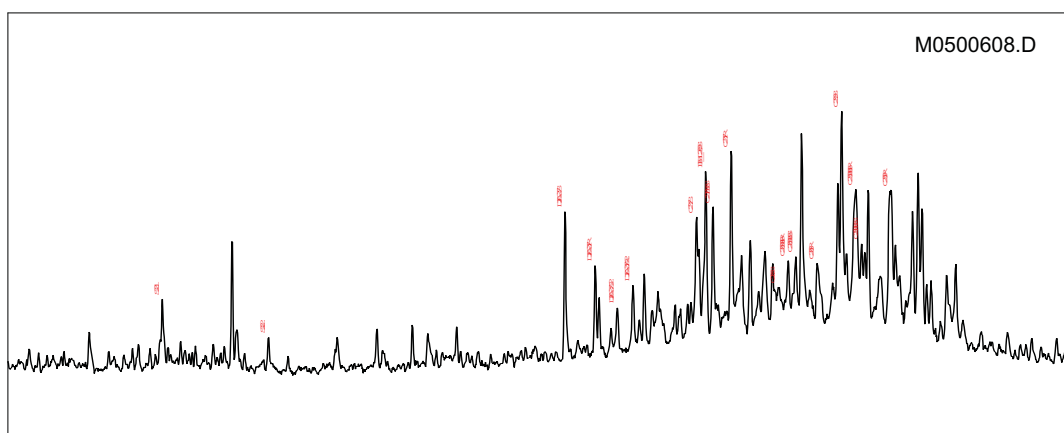
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

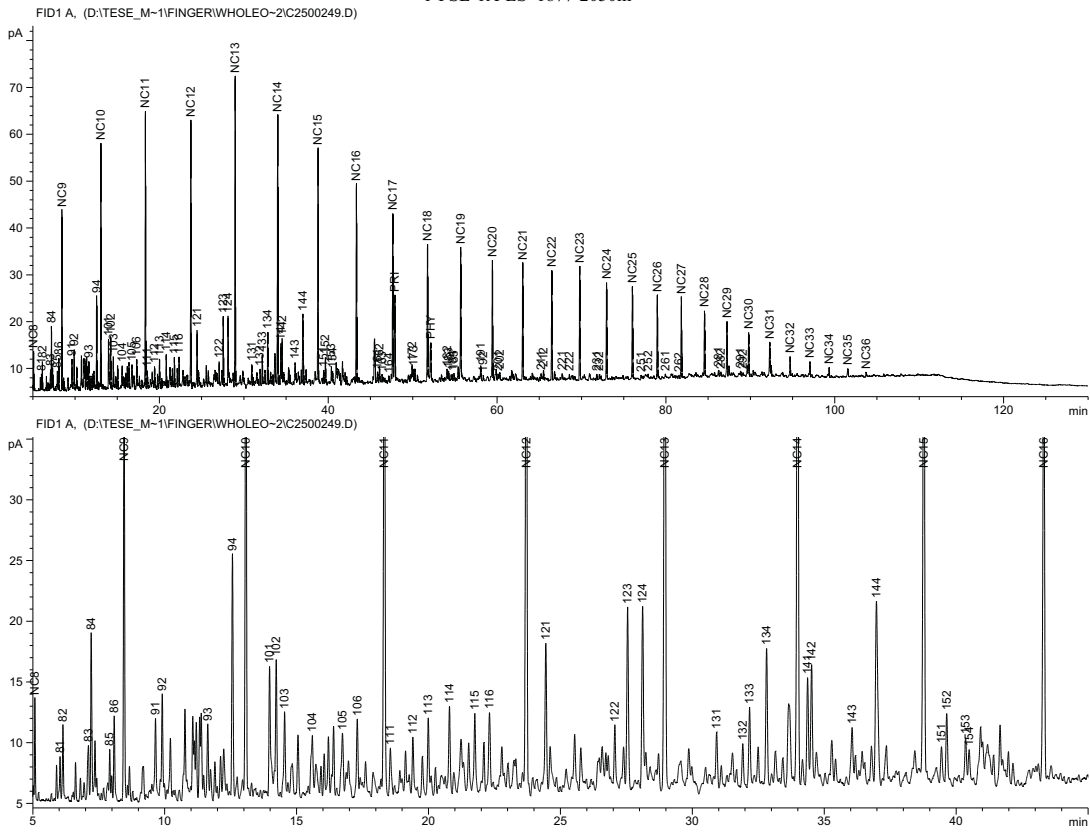
Hopanes/Steranes: 12.29
Tricyclics/Hopanes: 0.59
Total Hopanes(ppm): 3214.16
Ts/(Ts+Tm): 0.48
Norneo/H29: 0.38
H28/H29: 0.04
H29/H30: 0.46
OL/H30: 0.00
GAM/H30: 0.17
H35/H34: 0.49
TET/26Tri: 0.26
21/23Tri: 1.07
26/25Tri: 1.47
Total Steranes(ppm): 222.19
20S/(20S+20R) St: 0.61
a β S/(a β S+aaa): 0.37
% 27 a β R&S (218): 50.98
% 28 a β R&S (218): 19.39
% 29 a β R&S (218): 29.63
DIA/REG Cholestanes: 0.85
25NOR/Hopane: 3.49
TPP (m/z 259): 0.90
TET24/H30: 0.07
H29/C29Ts: 2.61

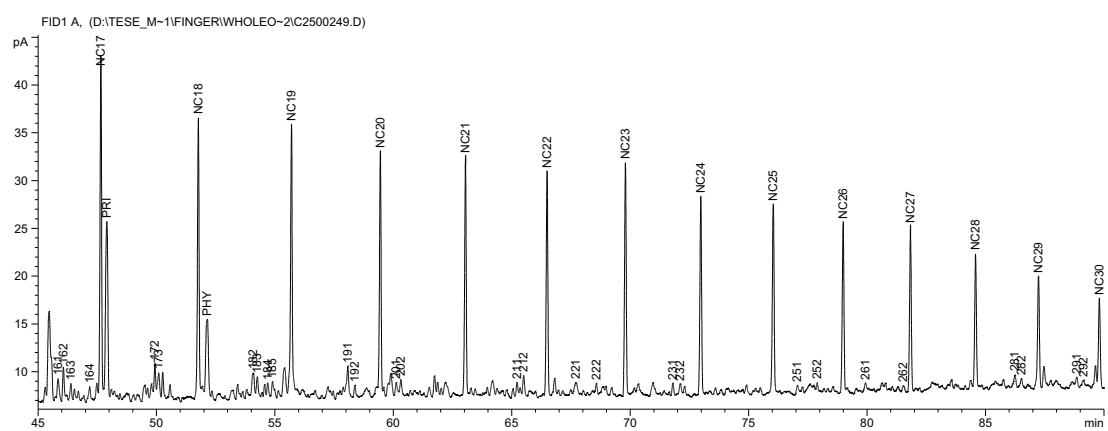
Mass Chromatogram m/z 217



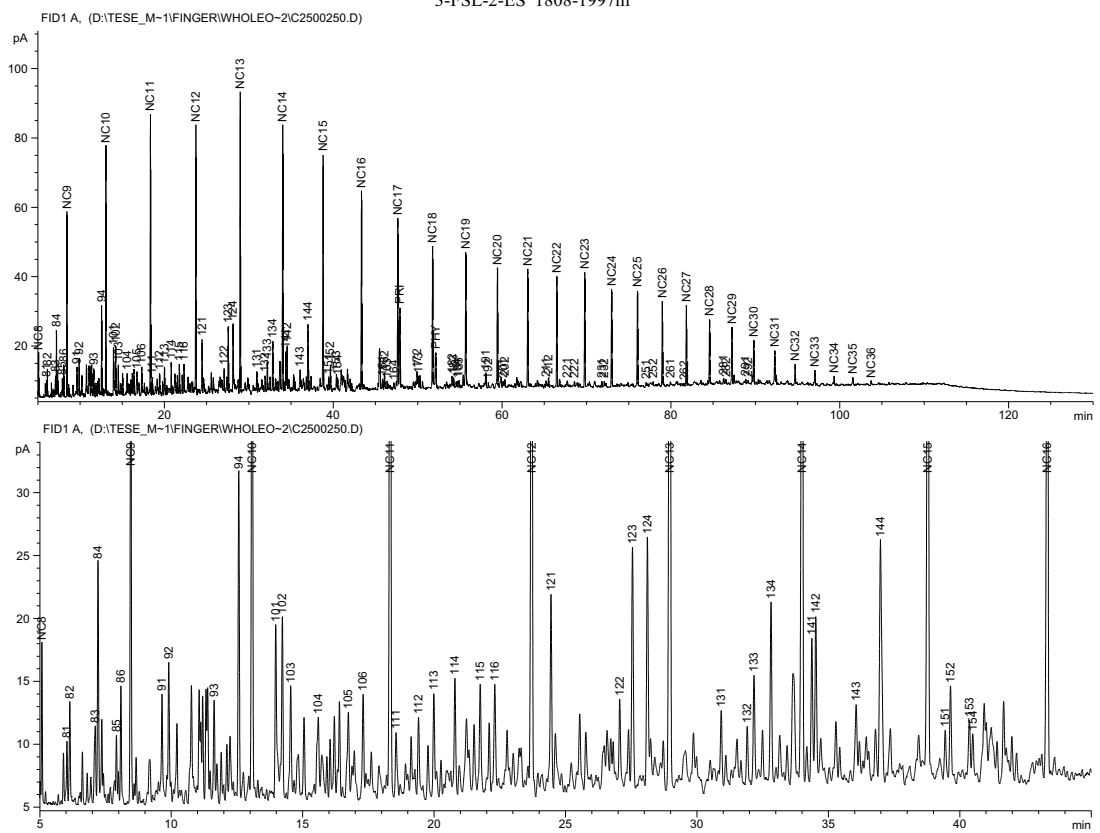
CROMATOGRAFIA GASOSA *FINGERPRINT*

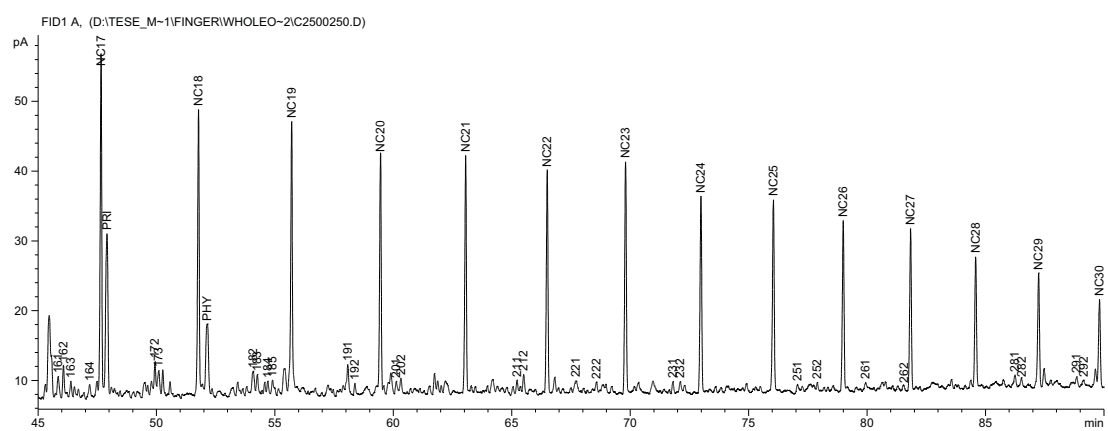
1-FSL-1A-ES 1877-2030m



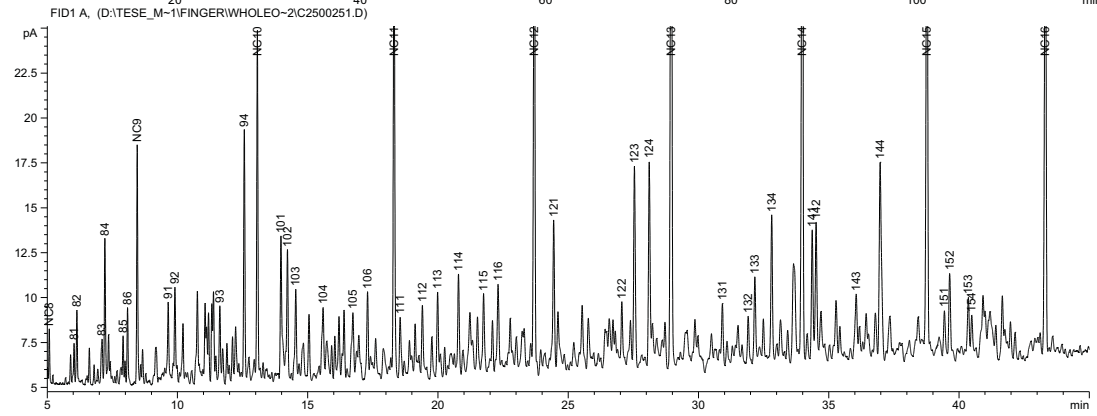
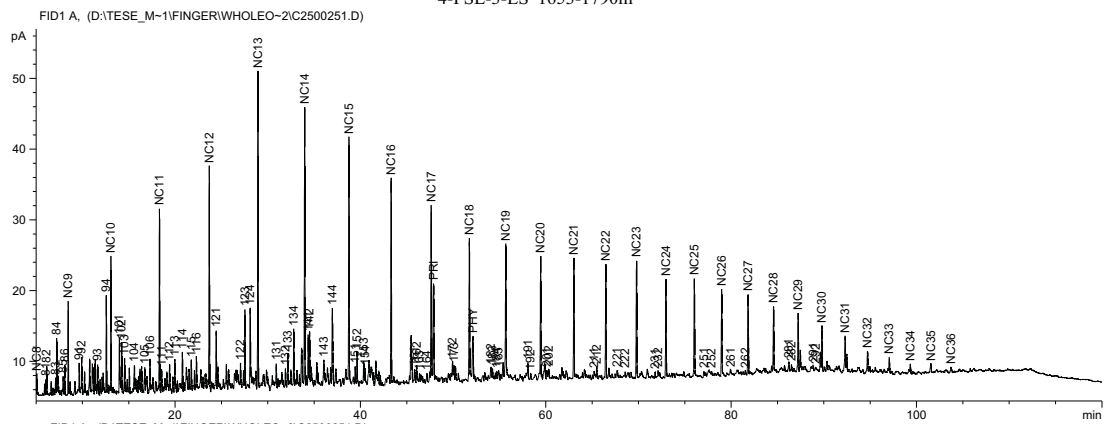


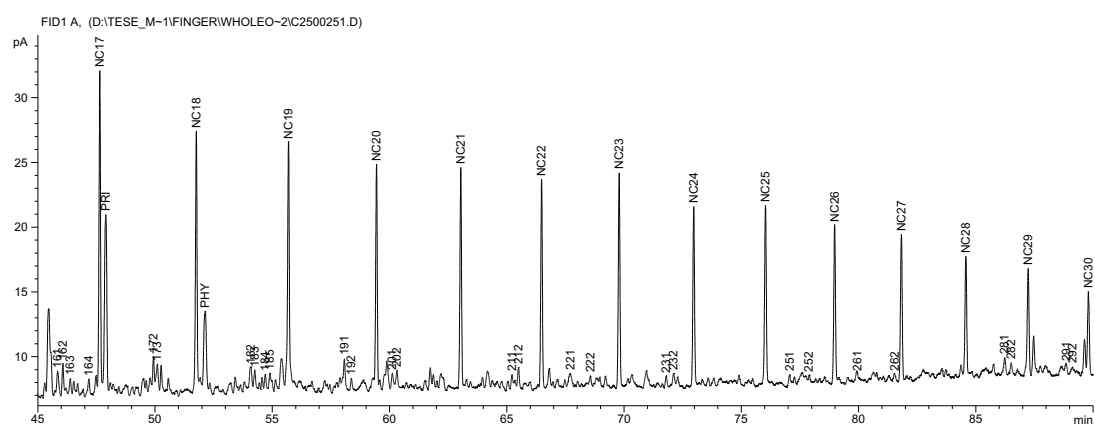
3-FSL-2-ES 1808-1997m



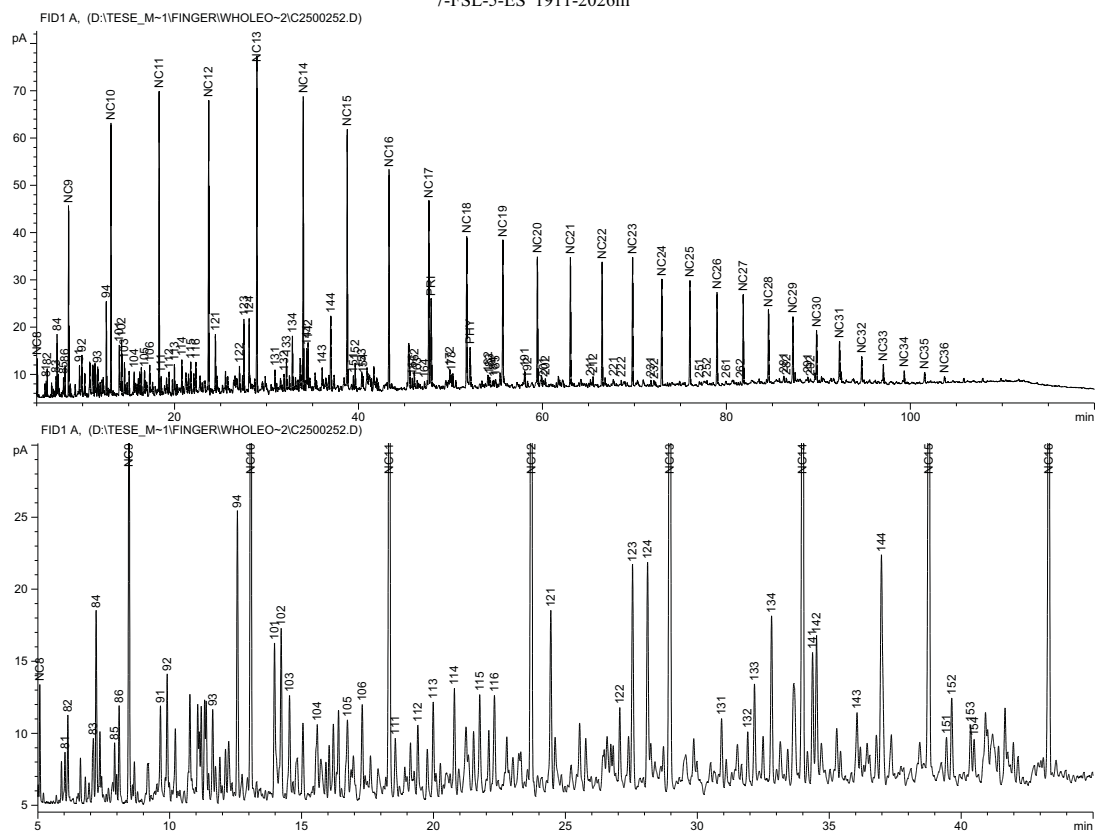


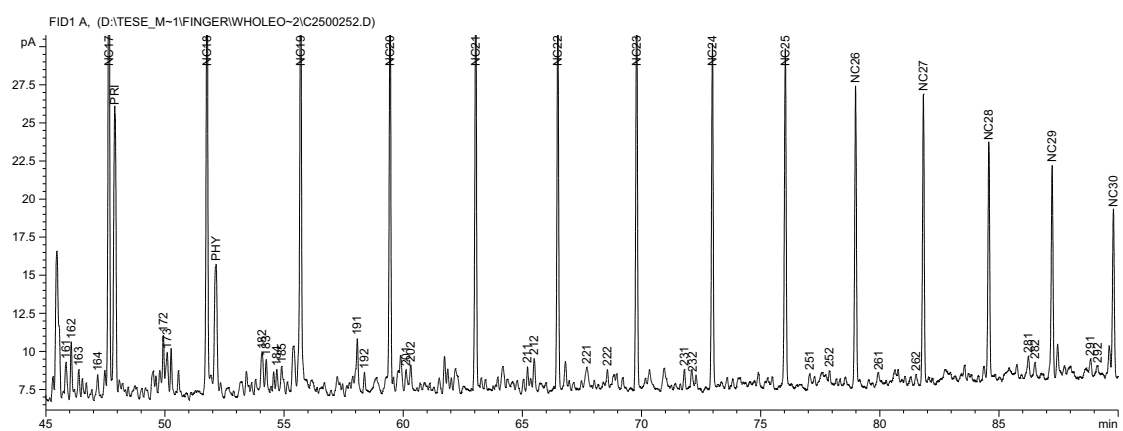
4-FSL-3-ES 1653-1790m



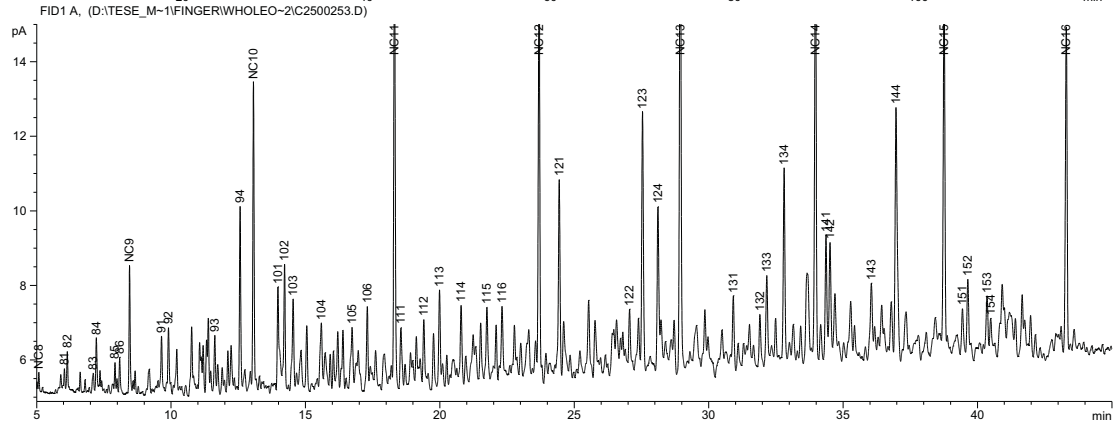
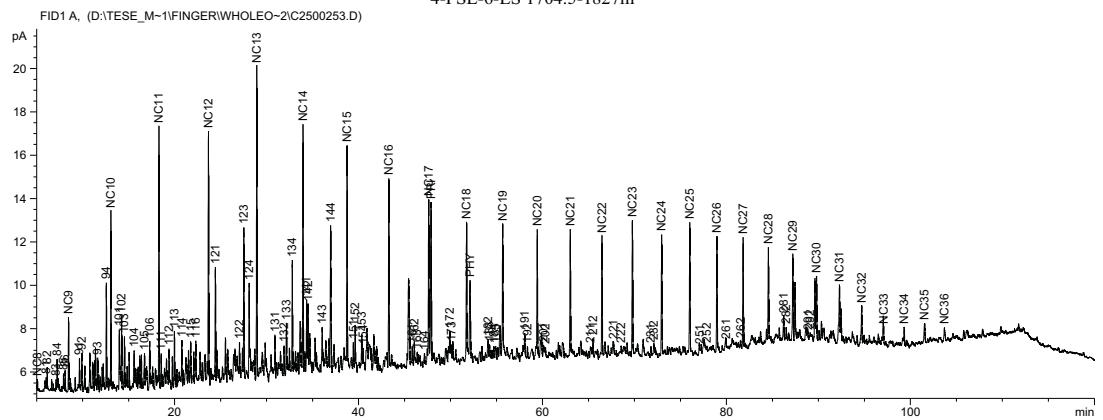


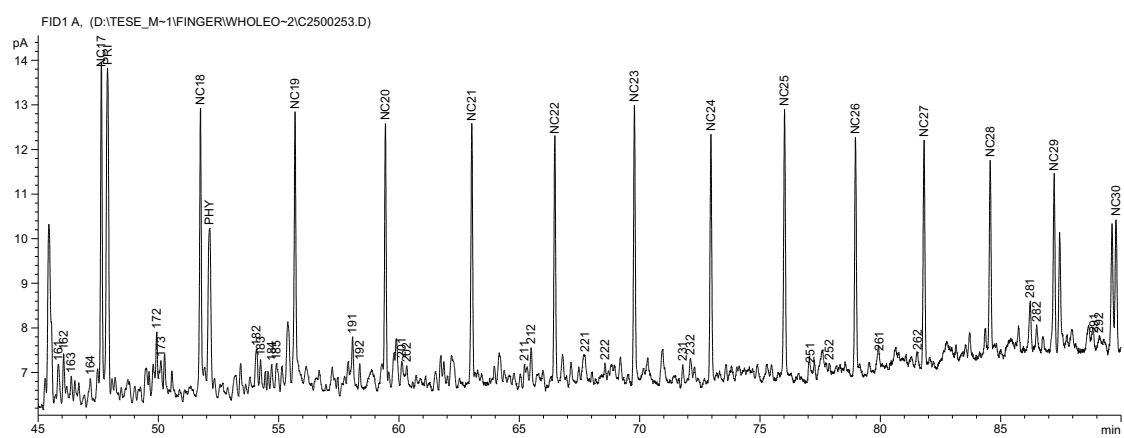
7-FSL-5-ES 1911-2026m



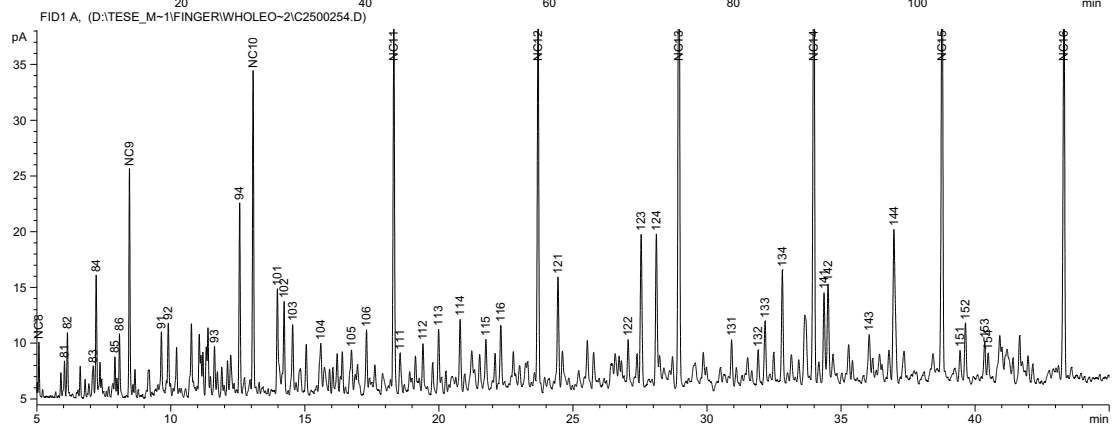
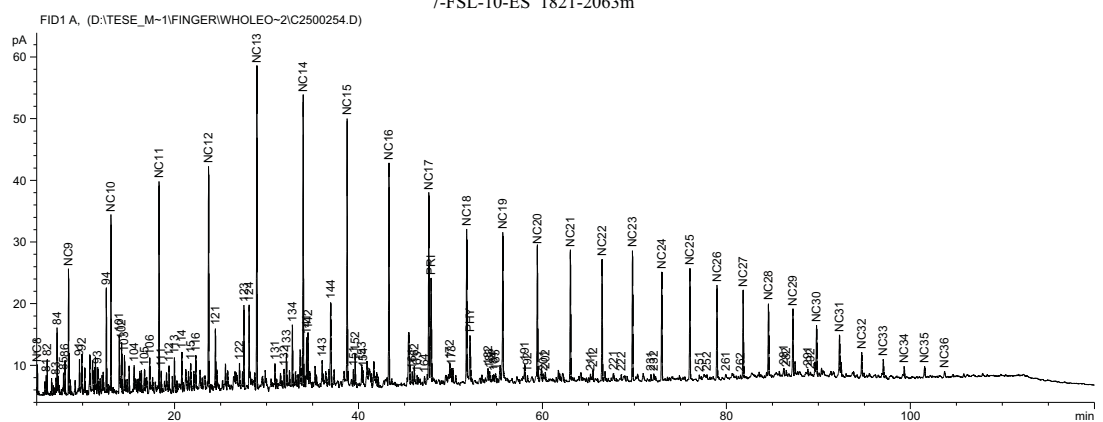


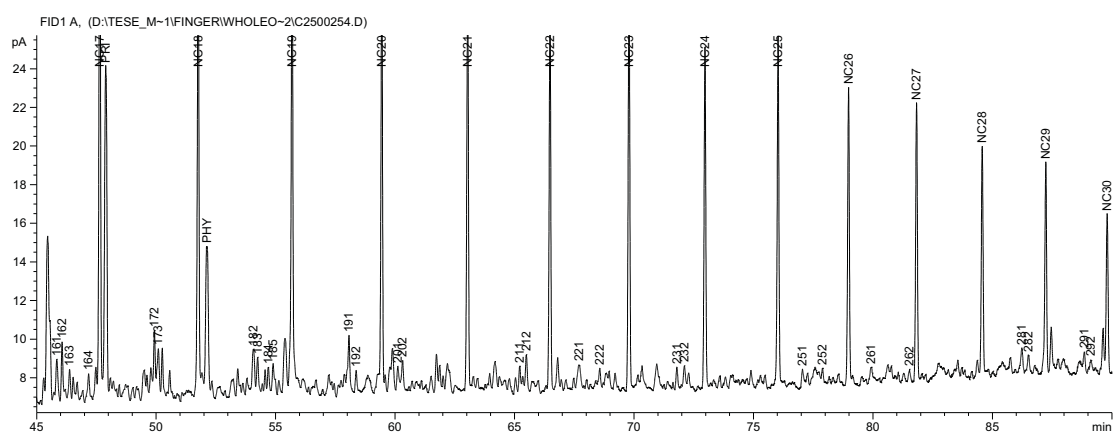
4-FSL-6-ES 1704.5-1827m



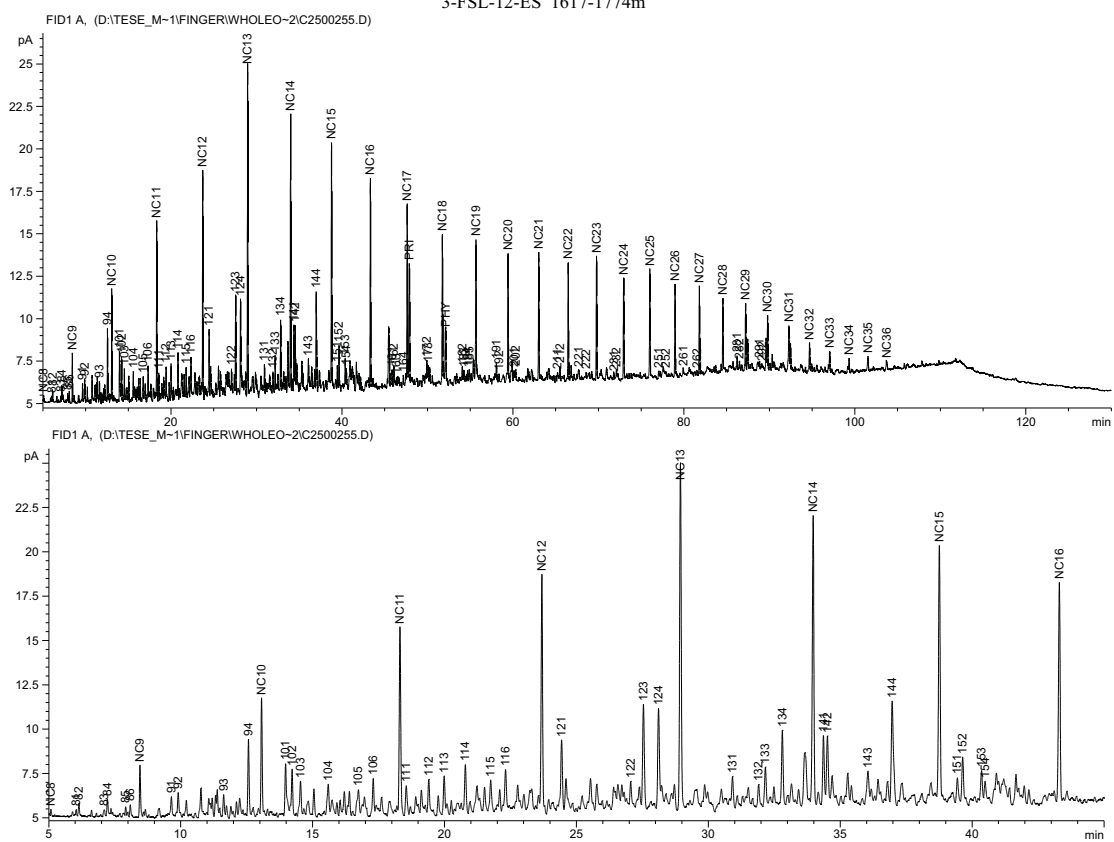


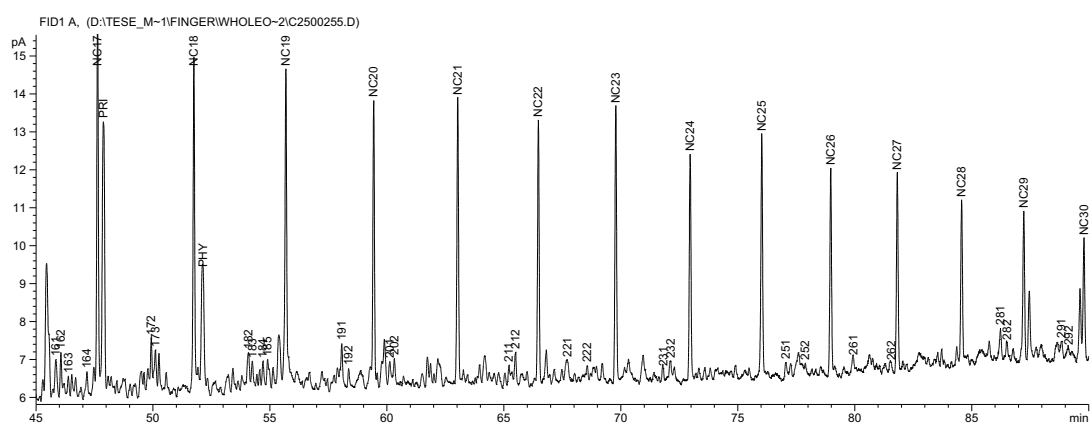
7-FSL-10-ES 1821-2063m



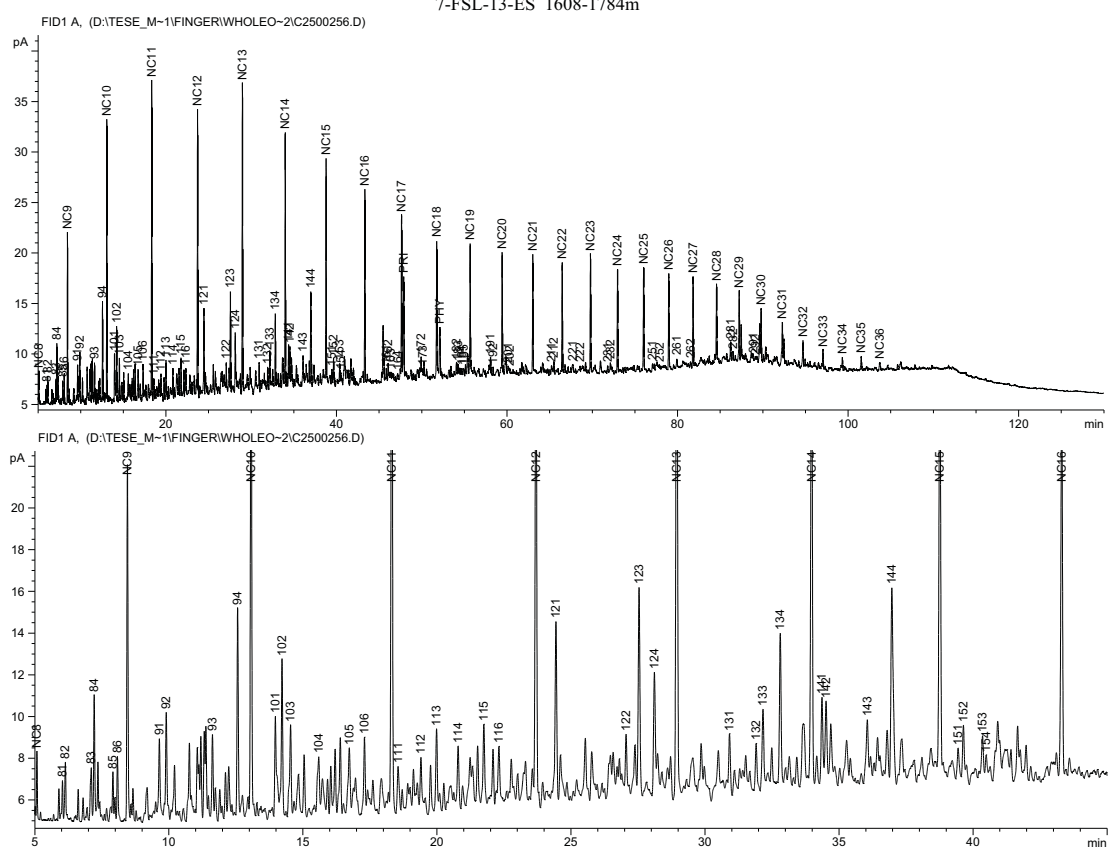


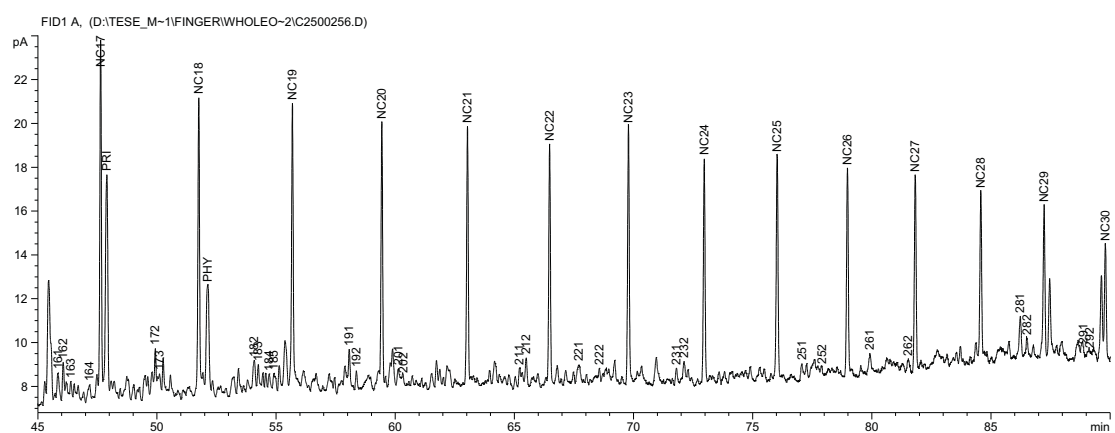
3-FSL-12-ES 1617-1774m



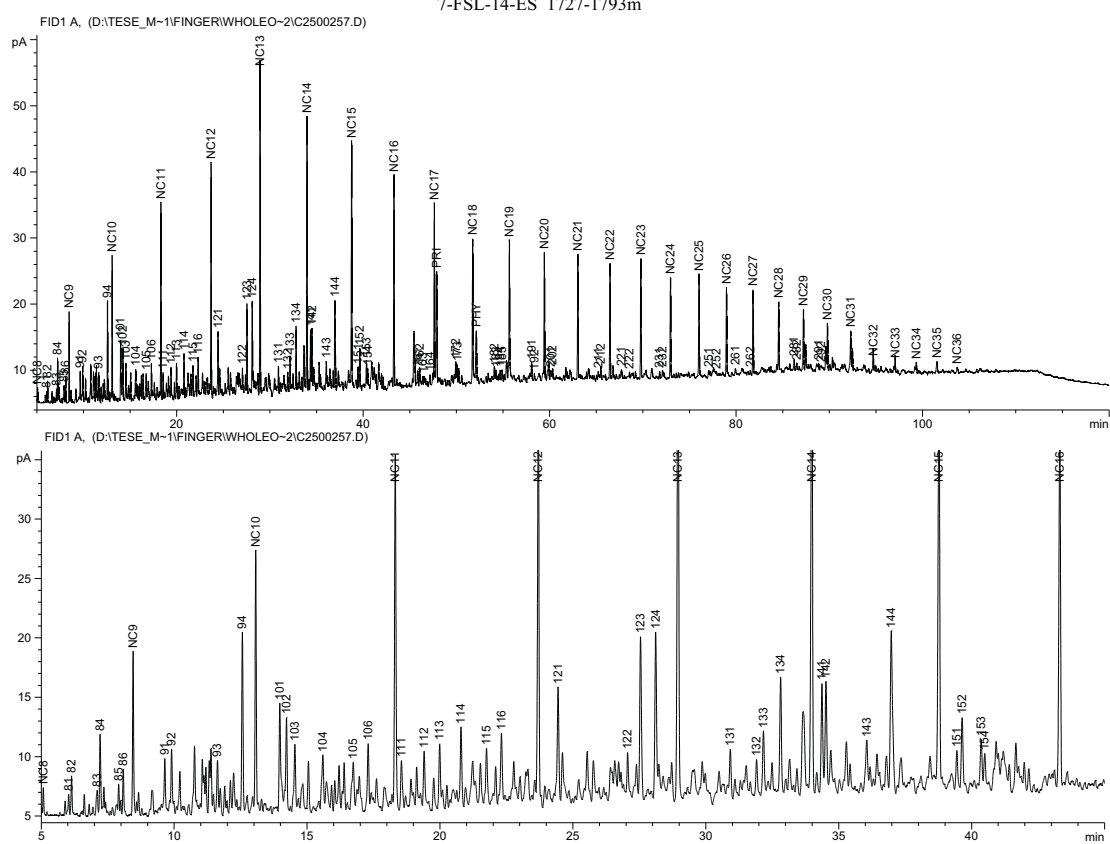


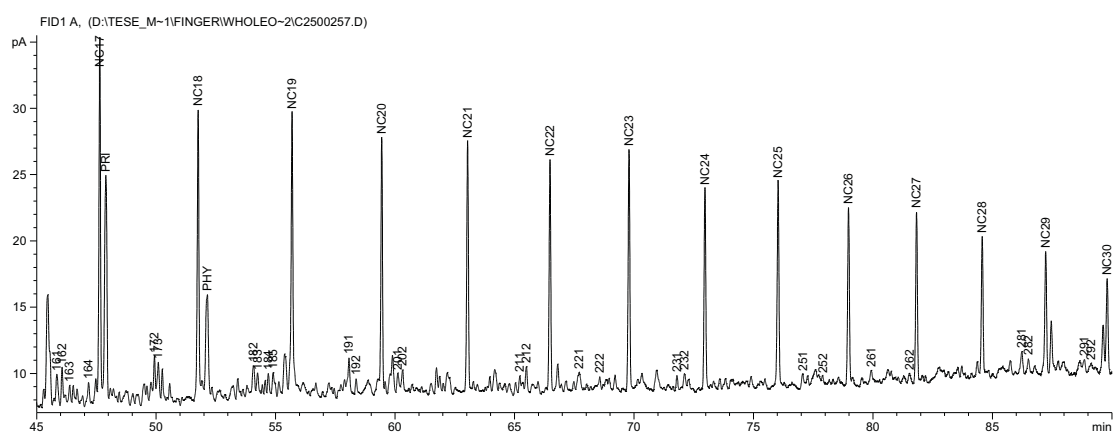
7-FSL-13-ES 1608-1784m



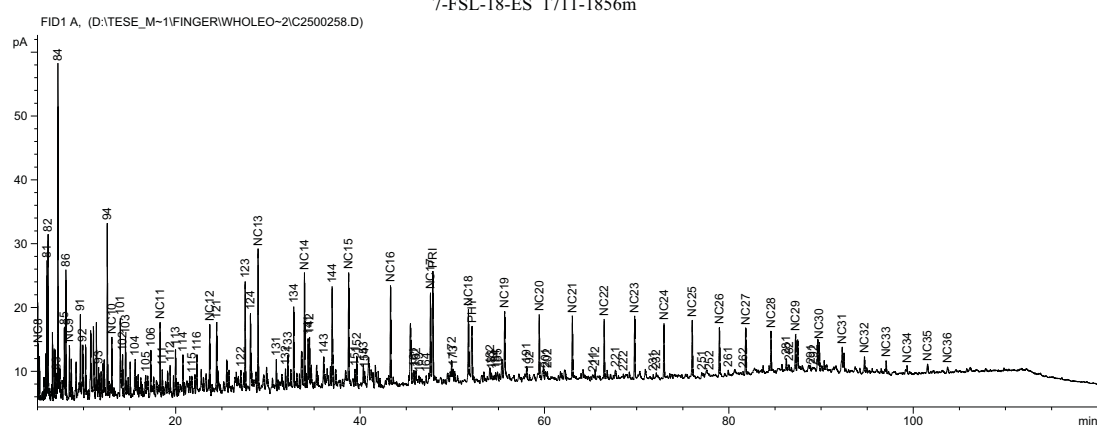


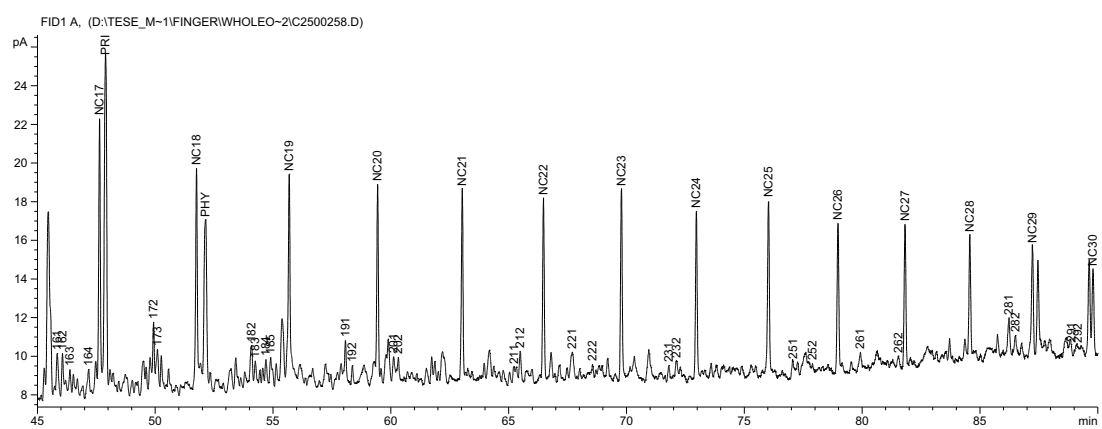
7-FSL-14-ES 1727-1793m



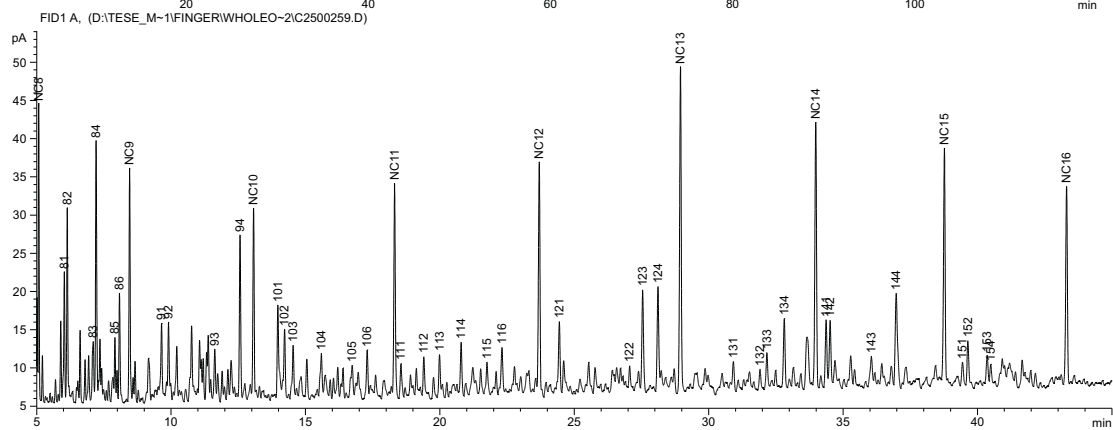
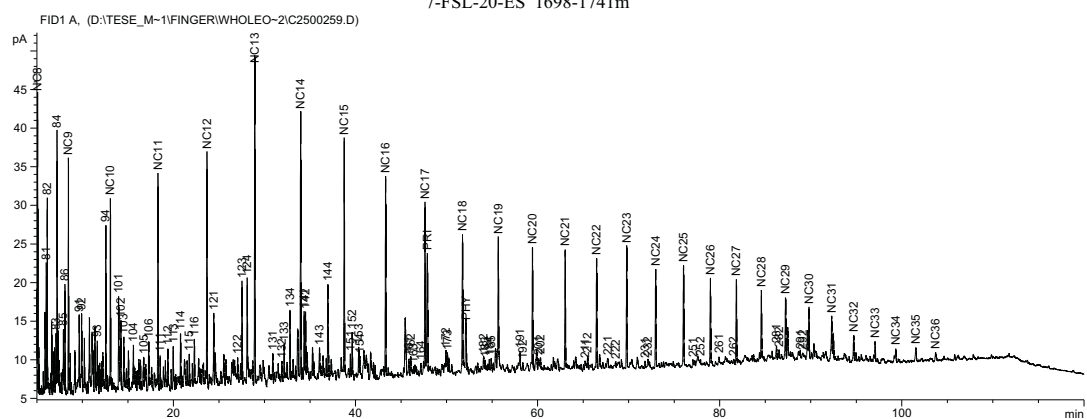


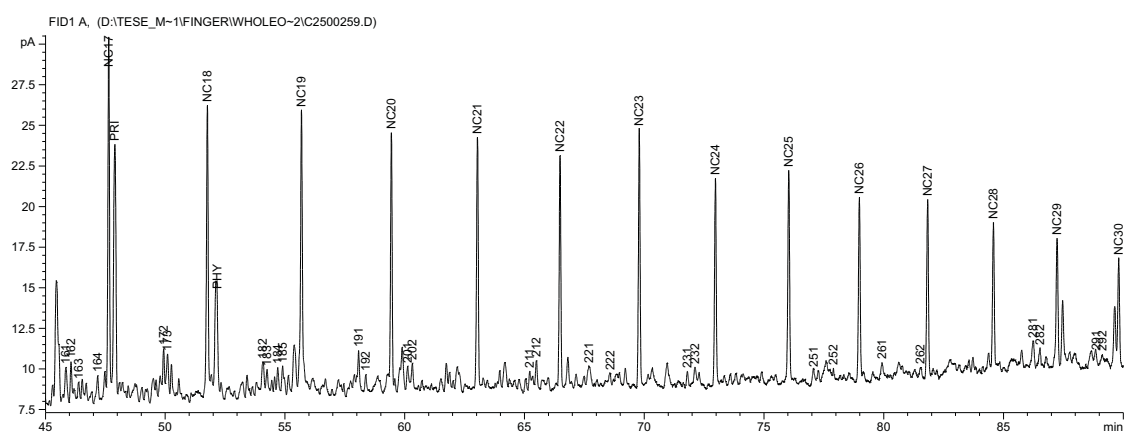
7-FSL-18-ES 1711-1856m



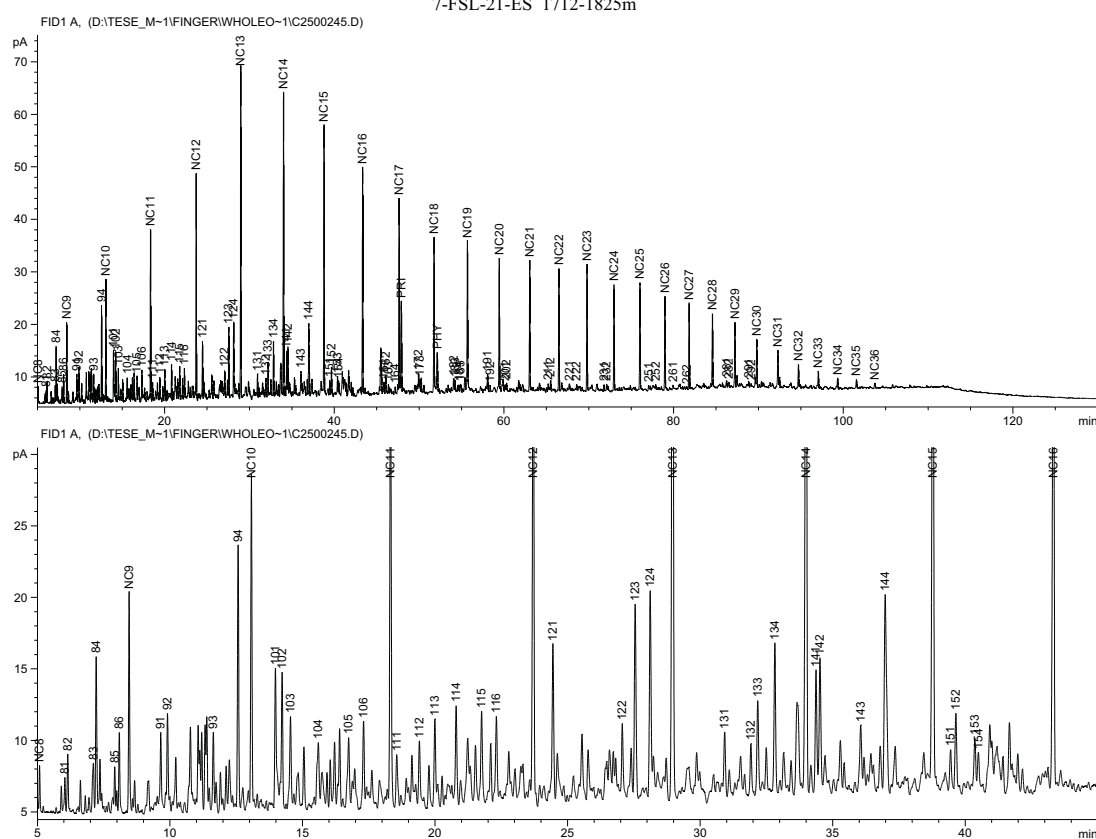


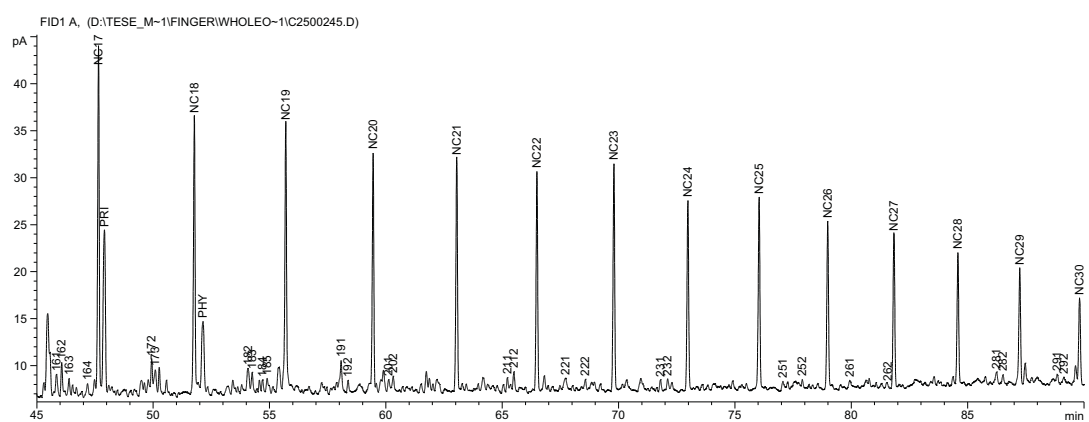
7-FSL-20-ES 1698-1741m



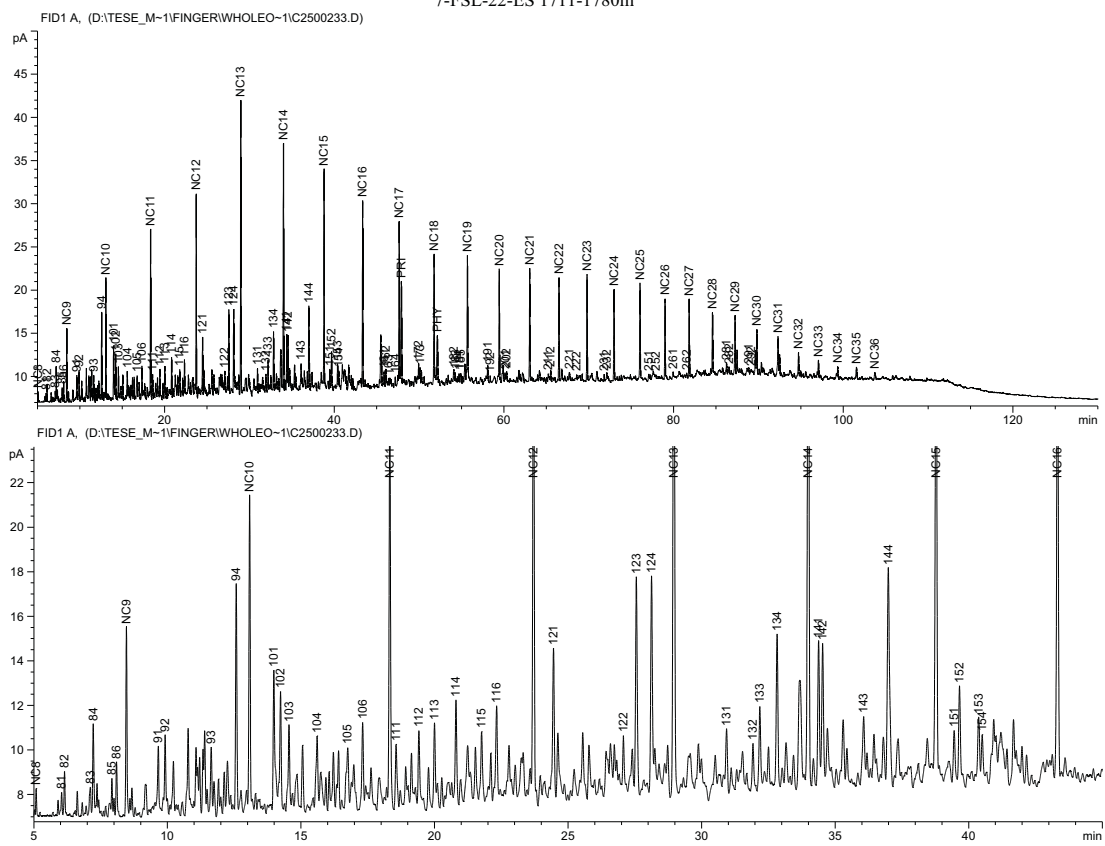


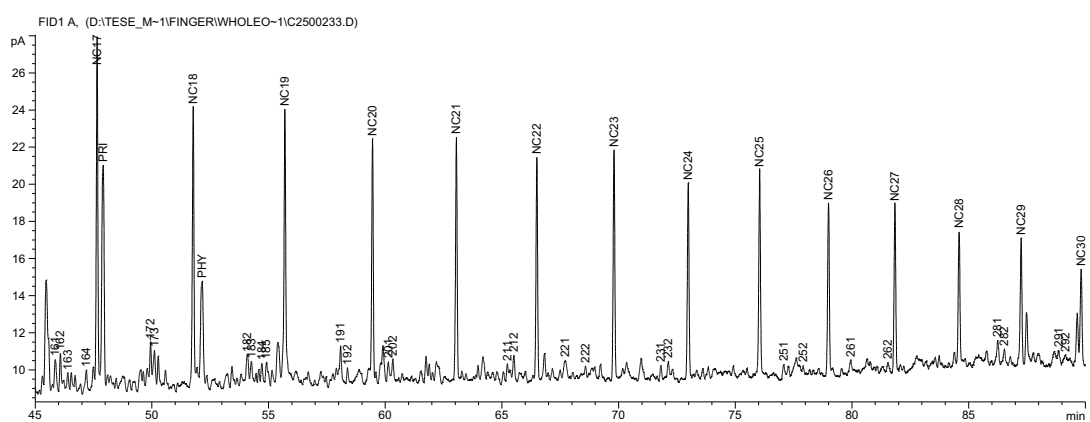
7-FSL-21-ES 1712-1825m



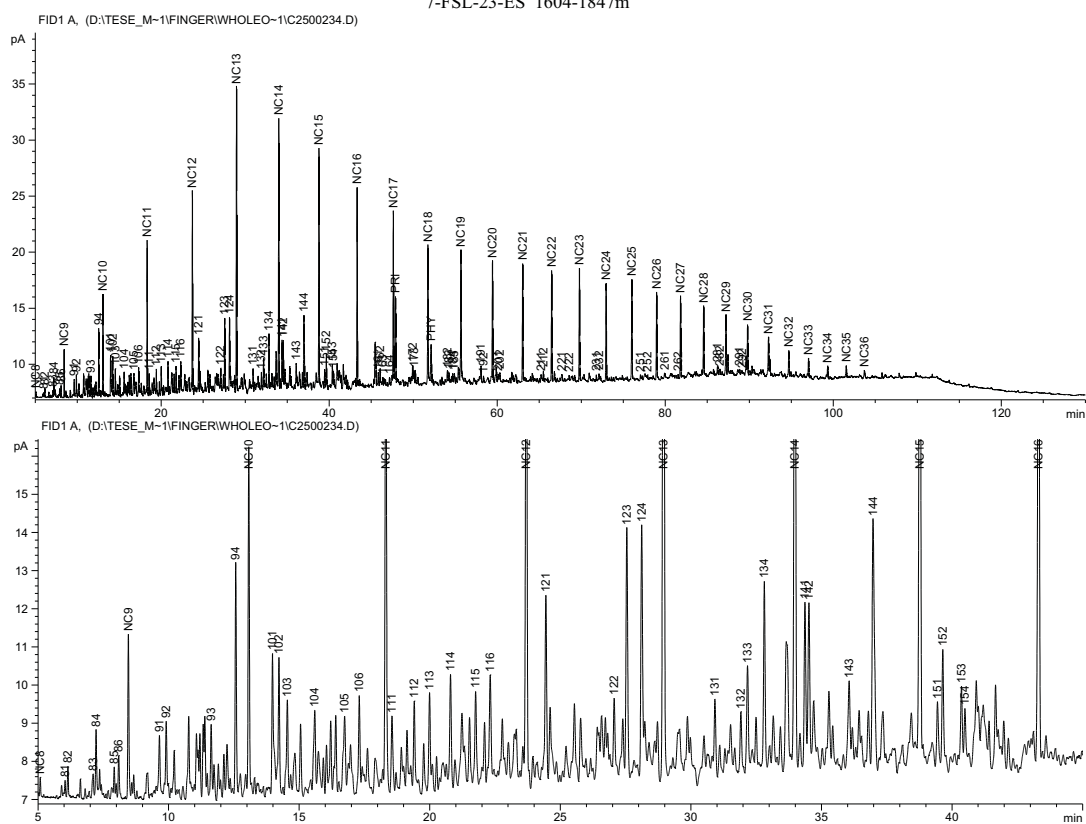


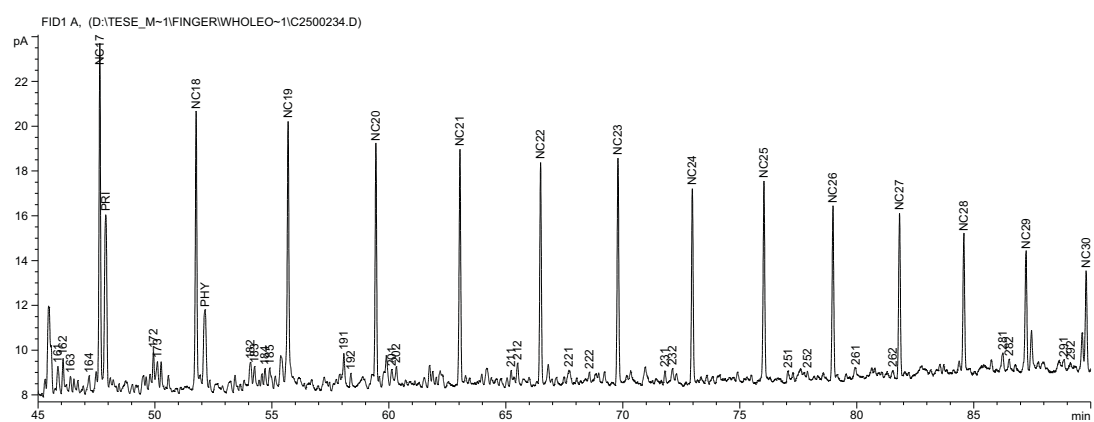
7-FSL-22-ES 1711-1780m



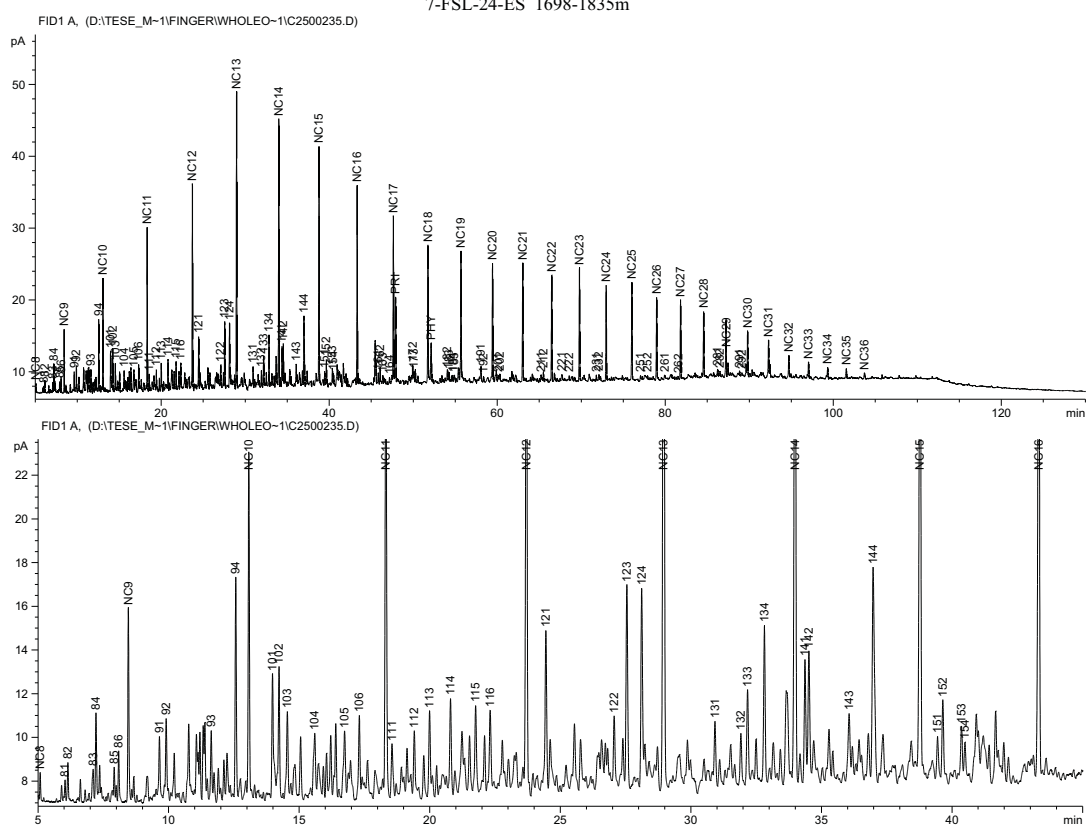


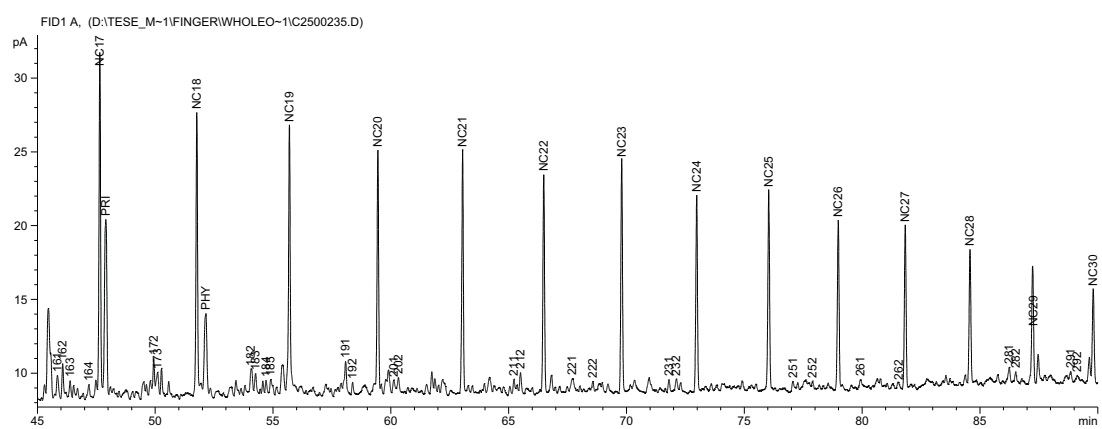
7-FSL-23-ES 1604-1847m



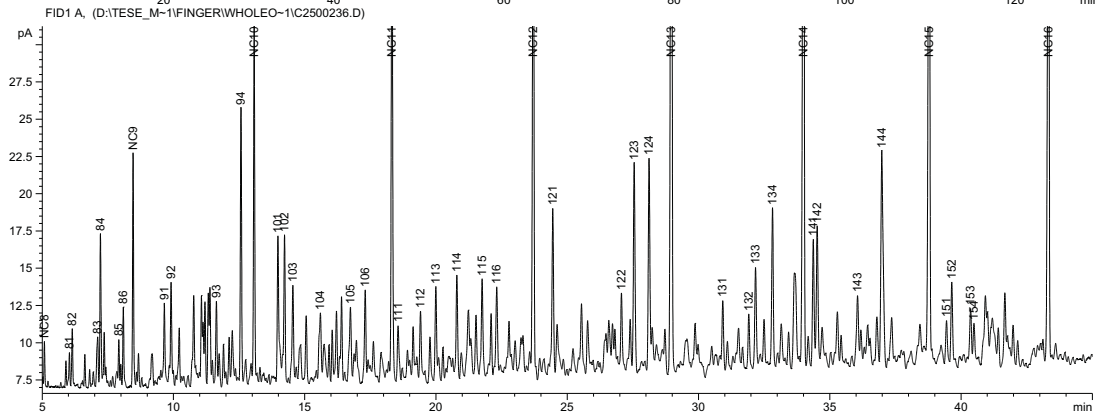
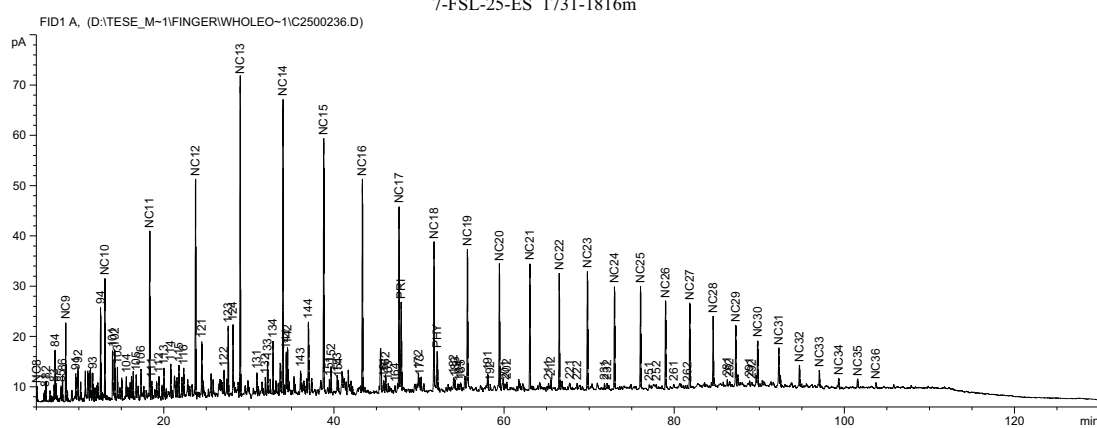


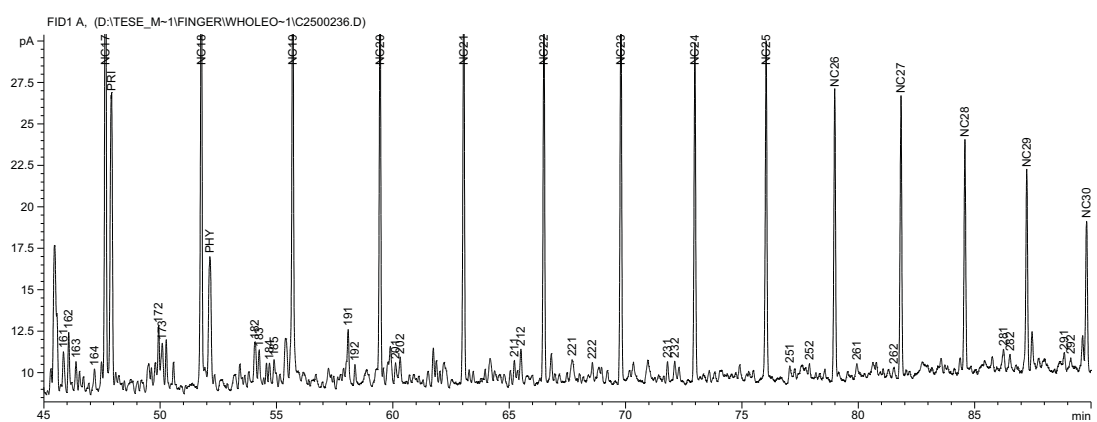
7-FSL-24-ES 1698-1835m



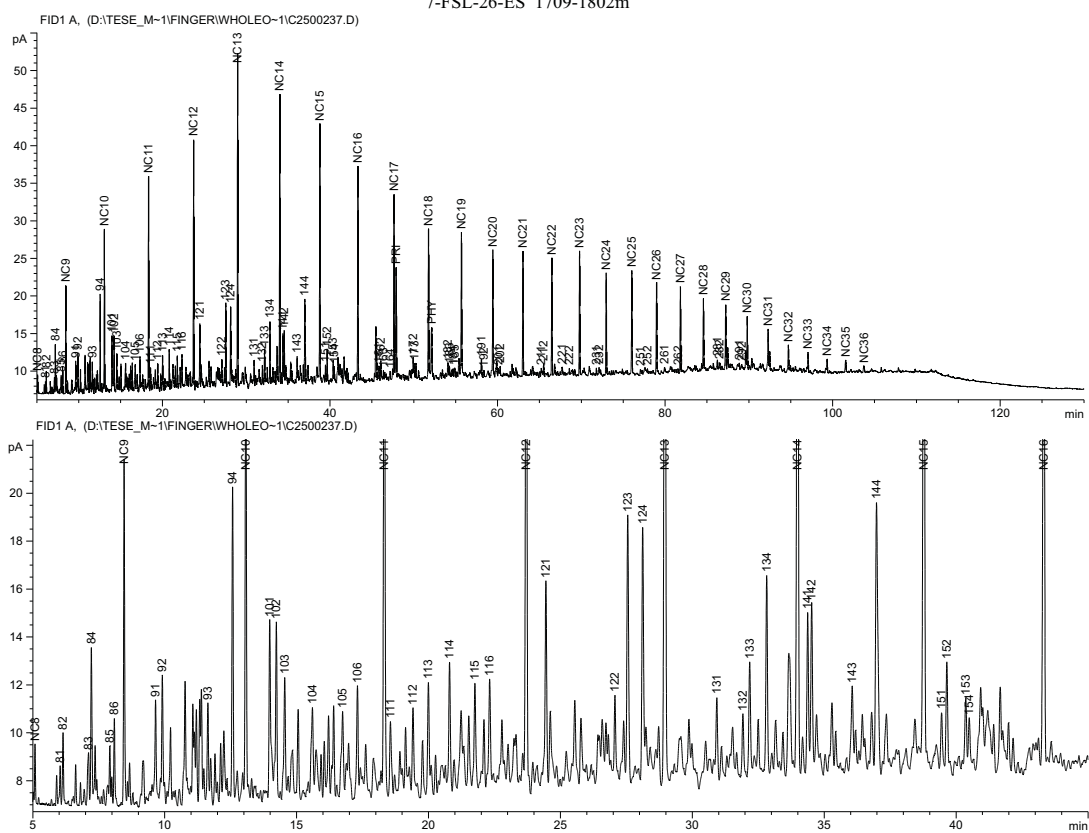


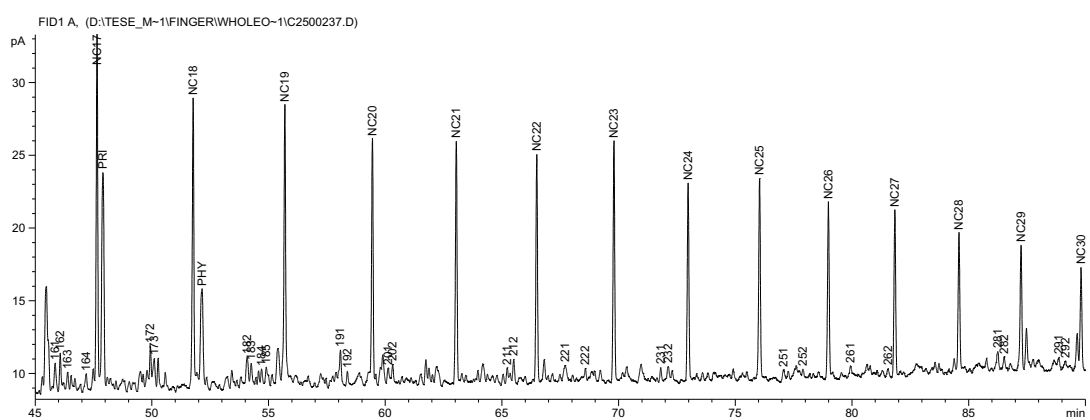
7-FSL-25-ES 1731-1816m



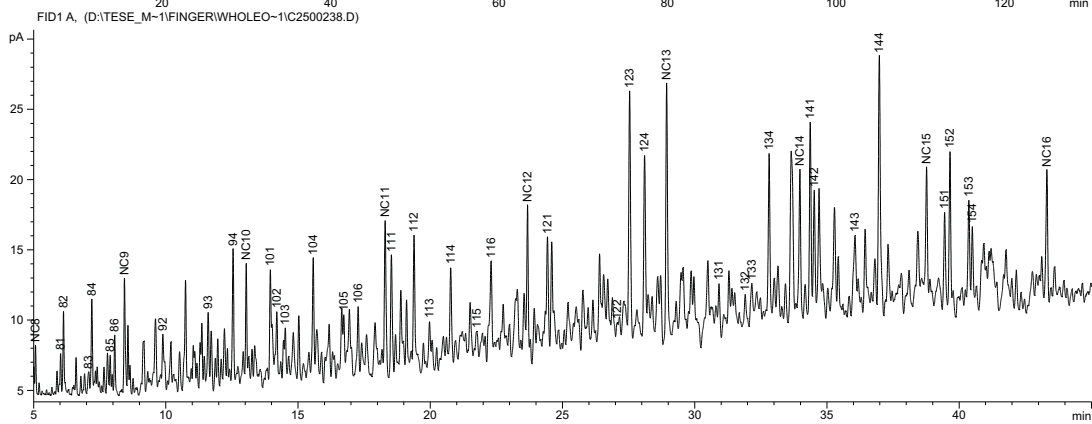
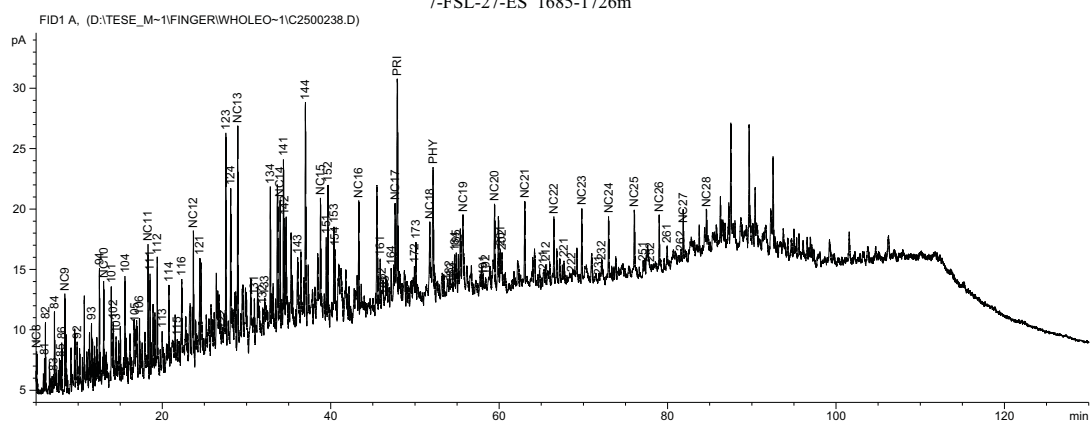


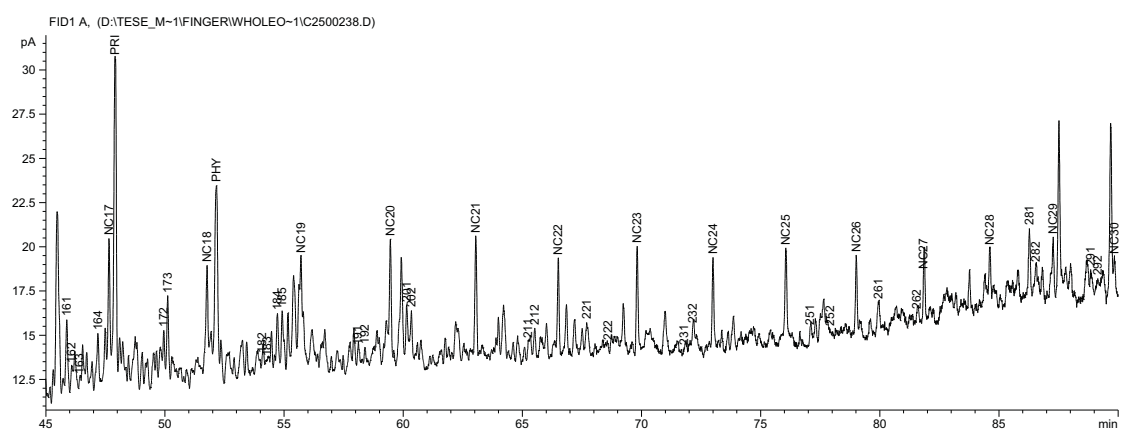
7-FSL-26-ES 1709-1802m



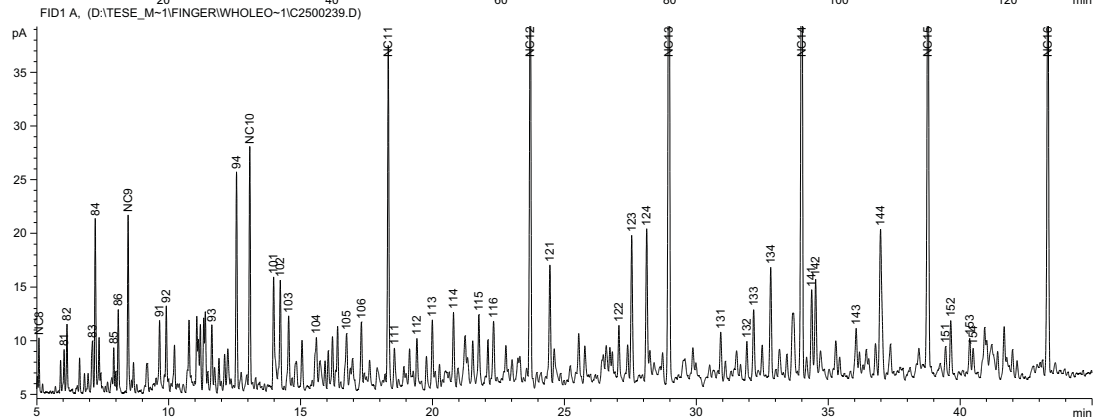
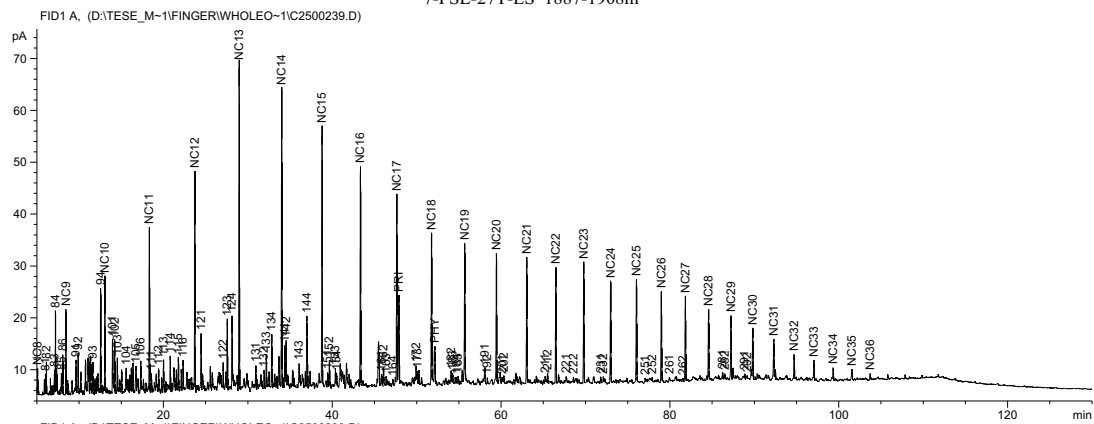


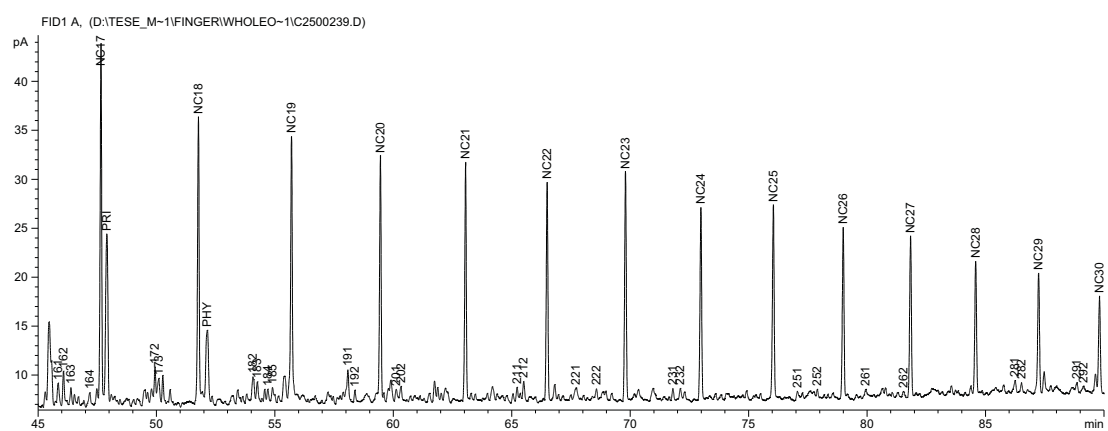
7-FSL-27-ES 1685-1726m



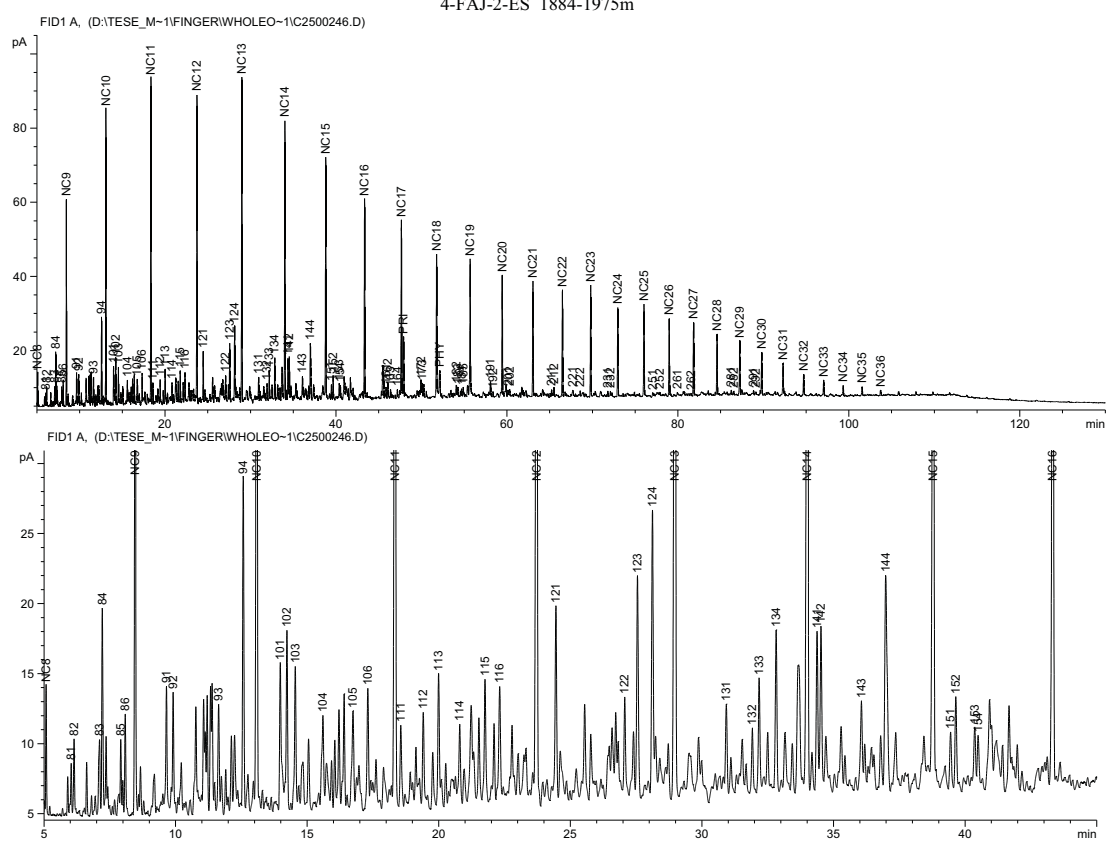


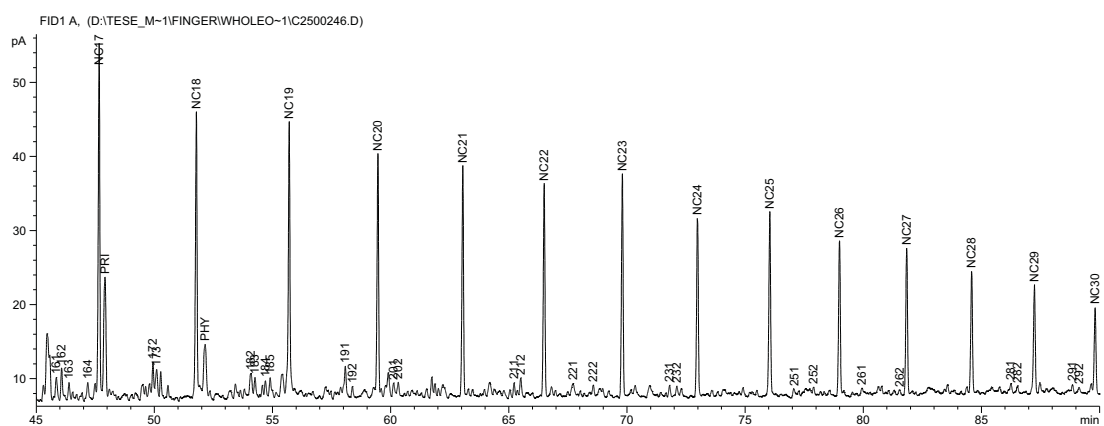
7-FSL-27T-ES 1887-1908m



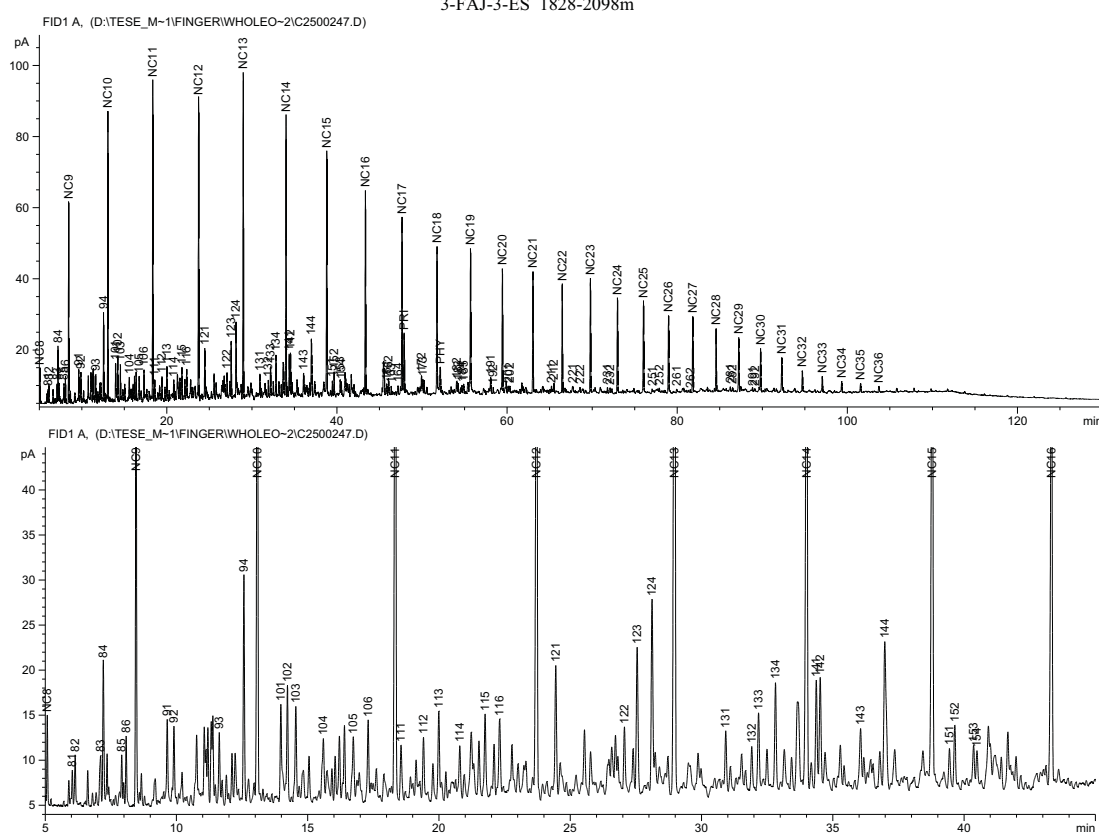


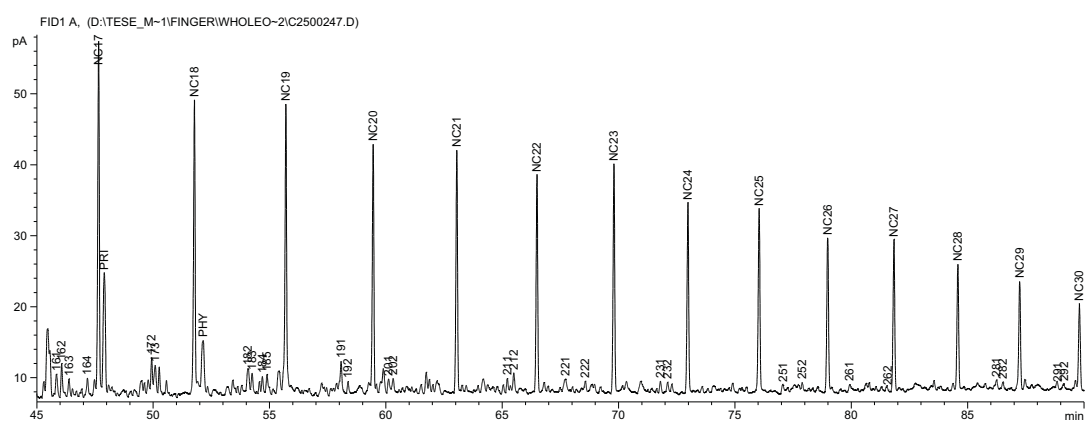
4-FAJ-2-ES 1884-1975m



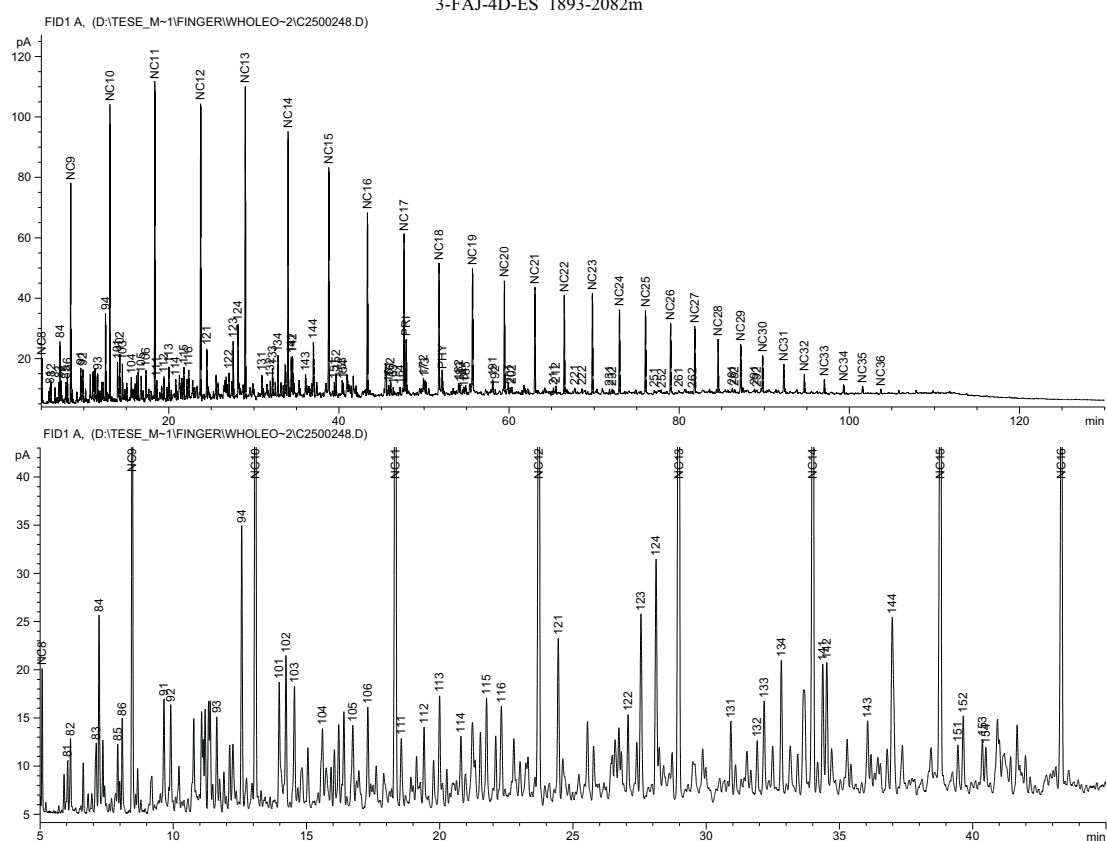


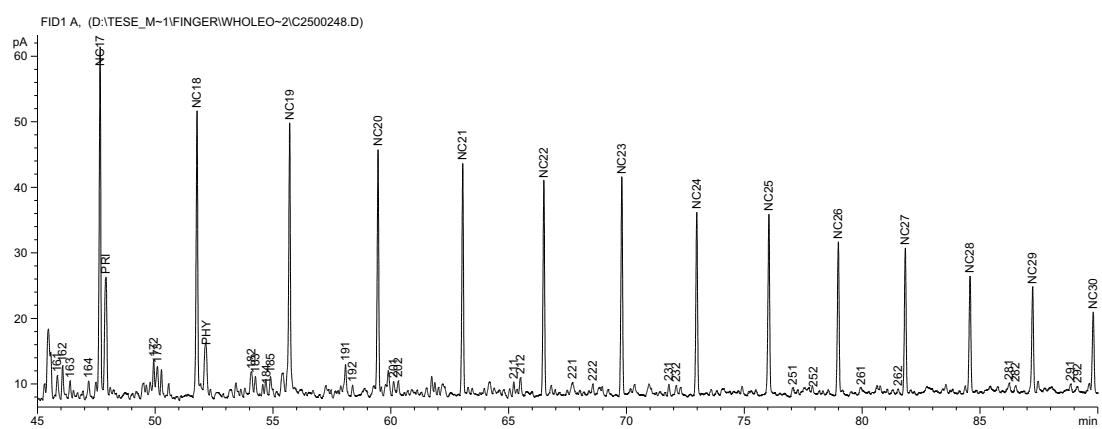
3-FAJ-3-ES 1828-2098m



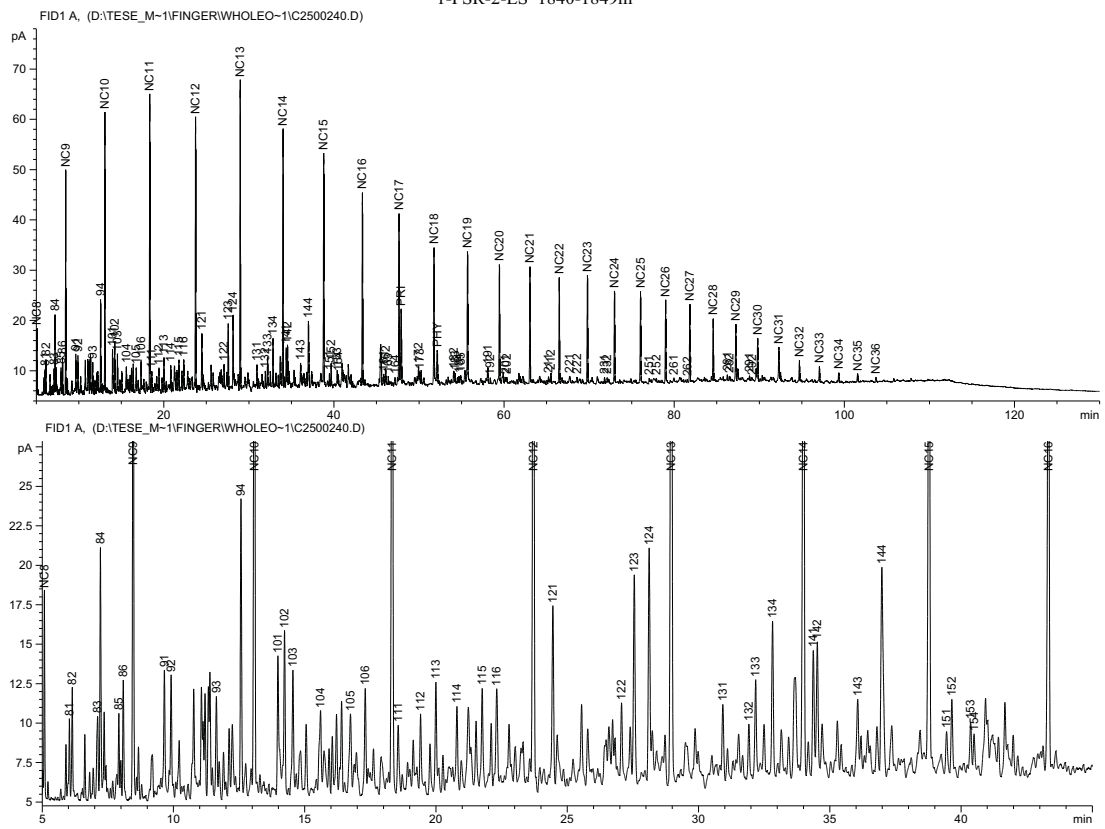


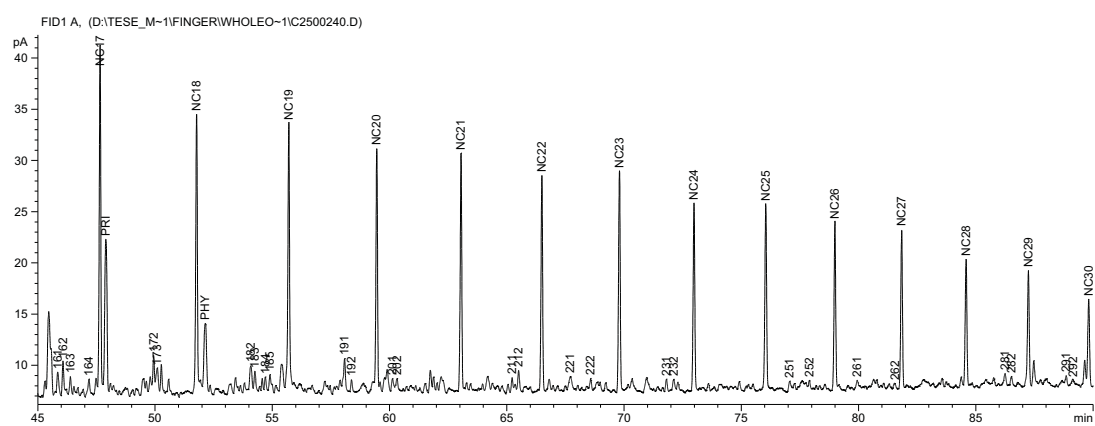
3-FAJ-4D-ES 1893-2082m



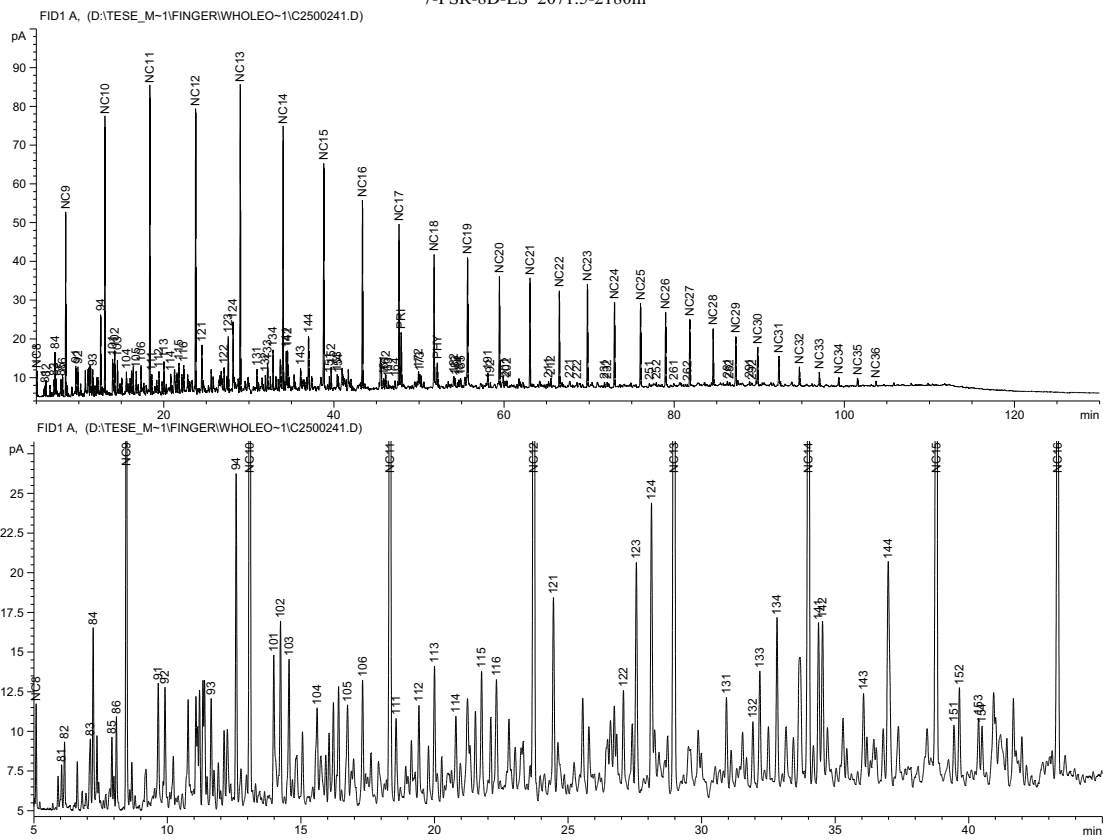


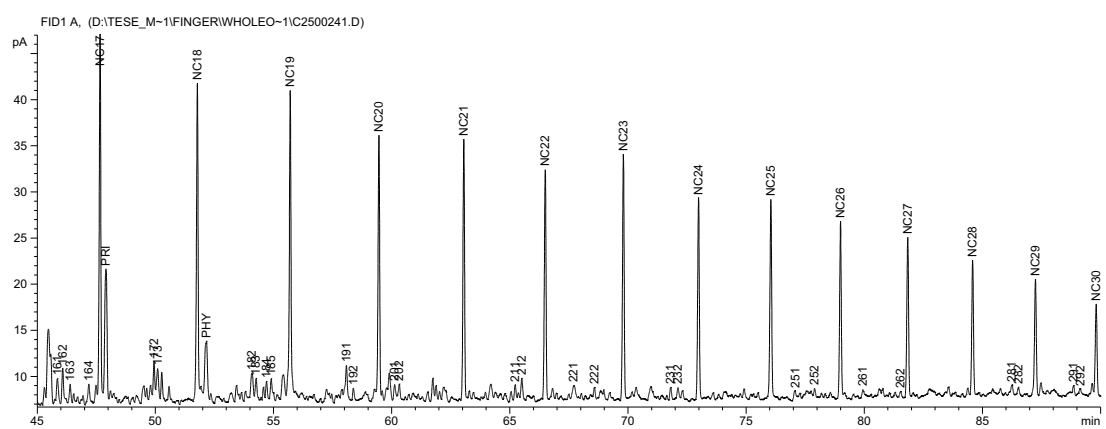
1-FSR-2-ES 1840-1849m



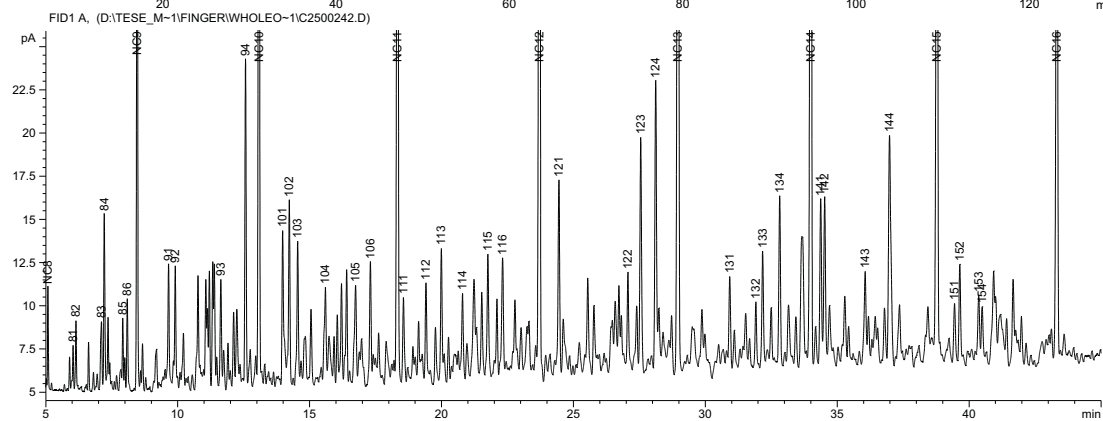
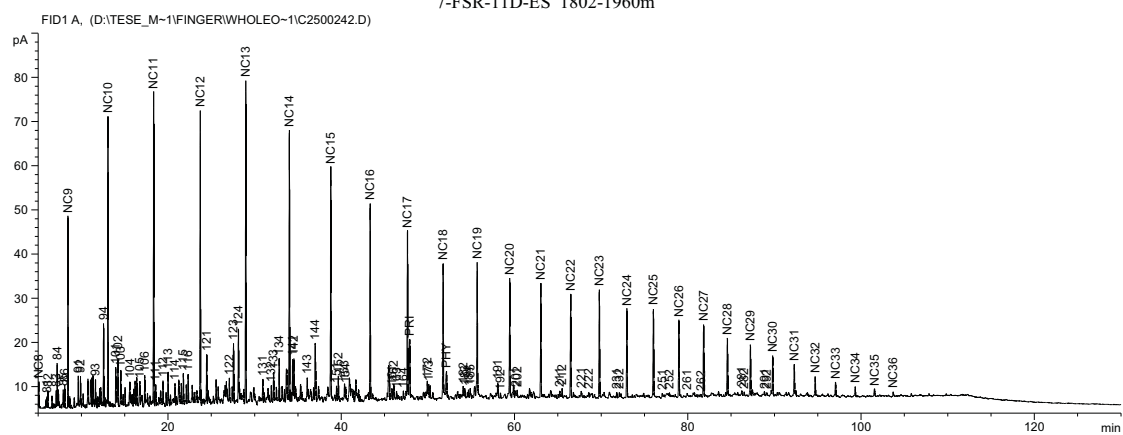


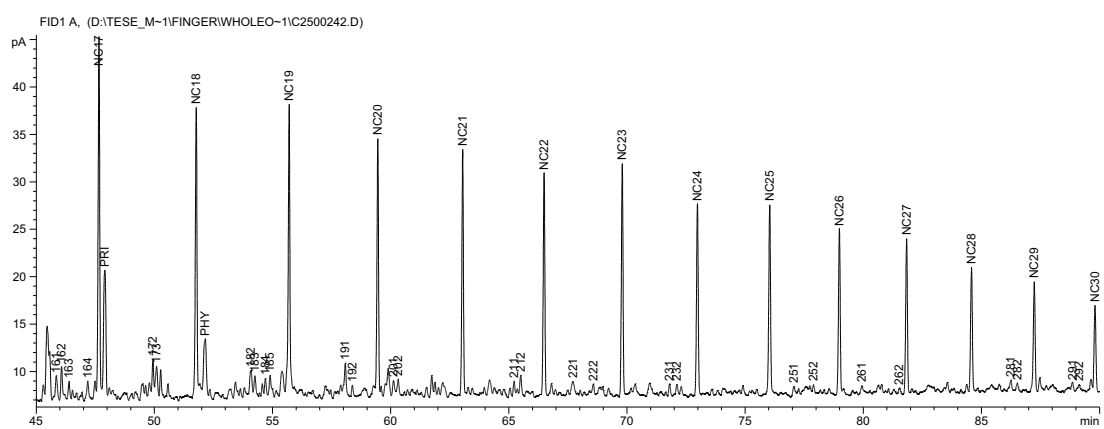
7-FSR-8D-ES 2071.5-2180m



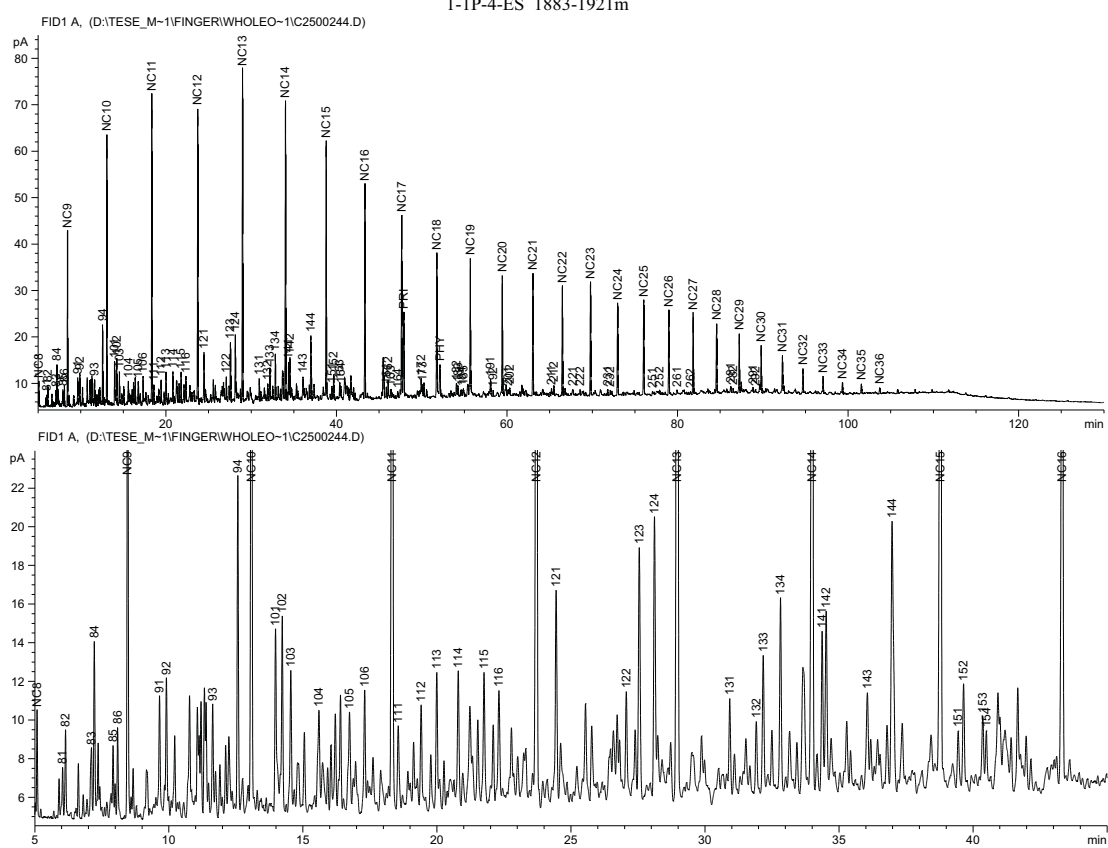


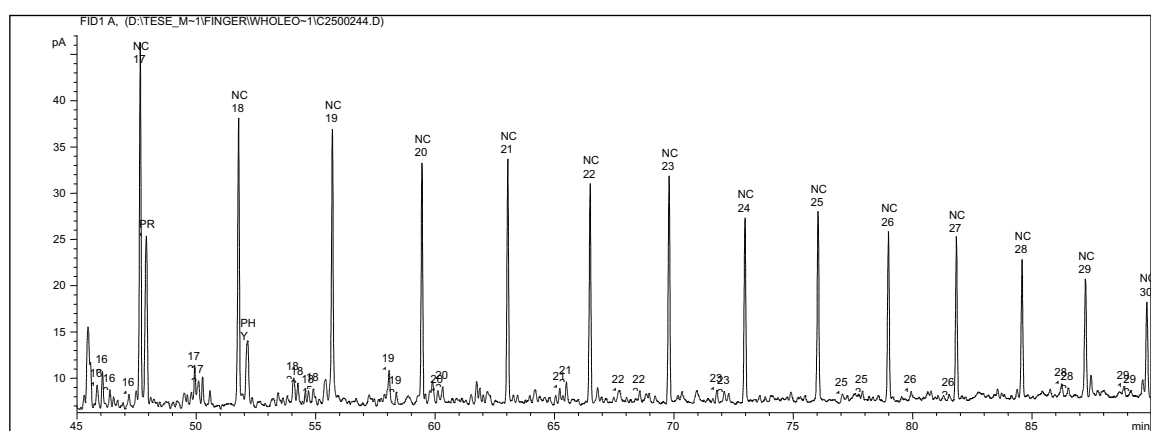
7-FSR-11D-ES 1802-1960m





1-IP-4-ES 1883-1921m





TABELAS

Tabela 5.3: Resultados analíticos referentes aos parâmetros globais.

PARÂMETROS GLOBAIS						
POCO	API	%S	Ni(ppm)	V(ppm)	Ni/V	DELTA13C
4-FAJ-2-ES	32,60	0,10	6,1	0,77	7,9	-25,16
3-FAJ-03-ES	32,60	0,11	6	0,78	7,7	-25,4
3-FAJ-04D-ES	32,00	0,11	6,2	0,87	7,1	-25,48
7-FSR-08D-ES	32,70	0,11	6,1	0,85	7,2	-25,44
7-FSR-11D-ES	32,60	0,13	7,7	1,1	7,0	-25,34
1-IP-04-ES	30,00	0,16	12	2,2	5,5	-25,29
1-FSR-02-ES	31,40	0,03	1,6	0,2	8,0	-24,83
4-FSL-3-ES	24,10	0,26	14	3,9	3,6	-24,79
3-FSL-12-ES	22,60	0,08	5,1	2,1	2,4	-24,63
7-FSL-14-ES	22,20	0,26	16	3,8	4,2	-24,66
7-FSL-20-ES	22,40	0,32	16	4,1	3,9	-24,65
7-FSL-21-ES	27,60	0,17	13	2,1	6,2	-25,08
7-FSL-22-ES	22,50	0,30	15	3,8	3,9	-24,64
7-FSL-23-ES	22,20	0,13	9,5	3,2	3,0	-24,5
7-FSL-24-ES	25,70	0,15	10	2,6	3,8	-25,06
7-FSL-25-ES	27,00	0,20	12	2,7	4,4	-25,15
7-FSL-26-ES	25,10	0,28	14	3,5	4,0	-24,73
7-FSL-27-ES	18,50	0,41	19	6,2	3,1	-23,84
7-FSL-27T-ES	27,40	0,18	14	3,9	3,6	-25,14
7-FSL-01A-ES	30,30	0,20	16	3,2	5,0	-25,15
3-FSL-02-ES	30,70	0,07	10	1,8	5,6	-25,35
7-FSL-05-ES	28,40	0,20	11	2,9	3,8	-25,31
7-FSL-10-ES	25,90	0,22	12	3,3	3,6	-25,17
4-FSL-06-ES	21,00	0,11	8,1	2,5	3,2	-24,06
7-FSL-13-ES	21,80	0,41	8,3	3,3	2,5	-23,82
7-FSL-18D-ES	24,20	0,29	15	3,8	3,9	-24

Tabela 5.6: Relações entre biomarcadores utilizados na caracterização dos óleos.

PARÂMETROS OBTIDOS COM BIOMARCADORES					
POÇO	25NOR/HOPANE	HOP/STER	TS/TS+TM	H29/C29TS	26/25TRI
4FAJ 0002 ES	3,35	11,25	0,52	2,73	1,44
3FAJ 0003 ES	3,14	10,89	0,52	2,74	1,45
3FAJ 0004D ES	3,37	11,20	0,49	2,63	1,51
7FSR 0008D ES	3,30	10,75	0,47	2,74	1,48
7FSR 0011D ES	3,15	10,55	0,51	2,92	1,41
1IP 0004 ES	3,49	12,29	0,48	2,61	1,47
1FSR 0002 ES	3,77	10,64	0,41	3,16	1,47
4FSL 0003 ES	3,34	8,95	0,41	3,18	1,37
3FSL 0012 ES	3,33	6,33	0,40	3,46	1,36
7FSL 0014 ES	3,66	8,52	0,41	3,71	1,33
7FSL 0020 ES	3,81	8,40	0,41	3,72	1,41
7FSL 0021 ES	3,32	9,11	0,46	3,19	1,40
7FSL 0022 ES	3,64	7,10	0,42	3,62	1,29
7FSL 0023 ES	3,30	7,92	0,41	3,26	1,39
7FSL 0024 ES	3,29	9,63	0,42	3,21	1,40
7FSL 0025 ES	3,05	10,29	0,44	2,90	1,38
7FSL 0026 ES	3,21	9,30	0,40	3,25	1,38
7FSL 0027 ES	3,69	5,70	0,35	4,09	1,33
7FSL 0027 T ES	3,06	9,65	0,45	2,83	1,45
1FSL 0001A ES	3,11	8,29	0,44	2,78	1,47
3FSL 0002 ES	3,02	8,20	0,45	3,00	1,49
7FSL 0005 ES	3,07	9,21	0,44	2,87	1,44
7FSL 0010 ES	3,35	8,73	0,44	3,21	1,41
4FSL 0006 ES	4,28	7,75	0,38	3,25	1,31
7FSL 0013 ES	4,23	5,57	0,37	3,76	1,38
7FSL 0018D ES	4,62	7,29	0,40	3,68	1,35

Tabela 6.1: Razões utilizadas para efetuar análise de agrupamento entre os Campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia

AMOSTRAS	91/92	101/102	103/106	104/105	115/116	141/142	151/154	163/164	183/184	211/212	231/232	281/282
4-FAJ-2-ES	1,0482	0,8245	1,1900	1,0140	1,0619	0,9723	1,0605	1,0100	1,1591	0,7861	1,0613	1,2233
3-FAJ-3-ES	1,0867	0,8429	1,1726	1,0160	1,0622	0,9780	1,0610	0,9756	1,1378	0,7723	1,0858	1,2213
3-FAJ-4D-ES	1,0536	0,8300	1,2188	1,0125	1,0839	0,9889	1,0552	1,0165	1,1506	0,8016	1,1144	1,3122
1-FSL-1A-ES	0,7736	0,9487	1,0980	0,9462	0,9923	0,8982	1,0913	1,2027	1,4309	0,7147	1,0621	1,3737
3-FSL-2-ES	0,7774	0,9572	1,0916	0,9542	1,0044	0,8761	1,0750	1,1875	1,3535	0,7513	1,0166	1,2563
4-FSL-3-ES	0,8489	1,1024	1,0478	0,9483	0,9047	0,9491	1,0223	1,0403	1,2363	0,7063	0,8316	1,3569
7-FSL-5-ES	0,7553	0,9176	1,1094	0,9540	1,0102	0,8902	1,0618	1,1912	1,4185	0,7718	1,0077	1,3482
4-FSL-6-ES	0,8762	0,8256	1,1109	0,9417	0,9980	1,0576	1,2157	1,0842	1,1239	0,6731	0,8083	1,4560
7-FSL-10-ES	0,8834	1,1344	1,0919	0,9263	0,7975	0,9172	1,0158	1,1565	1,3280	0,7099	0,9522	1,3279
3-FSL-12-ES	0,8353	1,1093	0,9507	0,9348	0,7758	1,0086	1,1373	0,8991	1,0104	0,6727	0,8892	1,3538
7-FSL-13-ES	0,7602	0,6431	1,1861	0,9897	1,3524	1,0439	1,2868	1,2135	1,6020	0,6857	0,7143	1,6902
7-FSL-14-ES	0,8326	1,1547	1,0171	0,9420	0,8045	0,9808	1,0943	0,9227	1,0351	0,6916	0,8916	1,3648
7-FSL-18D-ES	1,5487	1,8098	1,2782	0,8997	0,4976	0,9780	1,1261	1,0249	0,9713	0,5467	0,7967	1,7202
7-FSL-20-ES	0,9867	1,3335	1,1166	0,9488	0,7145	1,0095	1,1076	0,8289	0,9590	0,6785	0,7850	1,2499
7-FSL-21-ES	0,8125	1,0282	1,0679	0,9435	1,0581	0,9164	1,0026	1,3230	1,4516	0,7256	0,9281	1,2662
7-FSL-22-ES	0,8618	1,1752	1,0022	0,9388	0,7509	1,0194	1,0951	0,9263	1,0887	0,7331	0,7844	1,4615
7-FSL-23-ES	0,8214	1,0297	1,0054	0,9465	0,8612	1,0036	1,1179	1,0119	1,0936	0,7112	0,8796	1,2872
7-FSL-24-ES	0,7870	0,9488	1,0588	0,9378	1,0531	0,9393	1,1365	1,1947	1,2753	0,7645	0,9721	1,1869
7-FSL-25-ES	0,8034	0,9946	1,0655	0,9544	1,0883	0,9093	1,0037	1,2846	1,4747	0,7001	0,9676	1,2779
7-FSL-26-ES	0,8129	1,0150	1,0930	0,9562	0,9683	0,9461	1,1007	1,0912	1,2600	0,6758	0,9483	1,2930
7-FSL-27-ES	1,2598	0,8380	0,7851	0,8749	0,3640	1,4411	1,1523	0,5534	0,5418	0,8630	0,4915	1,4365
7-FSL-27 T-ES	0,8344	1,0293	1,1018	0,9516	1,0974	0,8994	0,9900	1,3459	1,4483	0,7196	0,9904	1,1632
1-FSR-2-ES	1,0411	0,8499	1,1872	1,0018	1,0079	0,9416	1,0653	1,1458	1,3107	0,7025	1,0093	1,2647
7-FSR-8D-ES	1,0367	0,8211	1,1804	1,0273	1,0706	0,9942	1,0330	1,0107	1,1211	0,7282	0,9787	1,2031
7-FSR-11D-ES	1,0153	0,8363	1,1778	1,0195	1,0317	0,9885	1,0107	0,9876	1,1310	0,7506	1,0471	1,2416
1-IP-4-ES	0,8726	0,9382	1,1755	0,9875	1,1541	0,8942	0,9399	1,2767	1,4287	0,7359	1,1132	1,4059
Média	0,9241	0,9976	1,0992	0,9603	0,9448	0,9785	1,0792	1,0733	1,2132	0,7220	0,9280	1,3362
Desv. Pad.	0,1799	0,2220	0,0993	0,0377	0,2071	0,1067	0,0732	0,1736	0,2217	0,0574	0,1413	0,1353

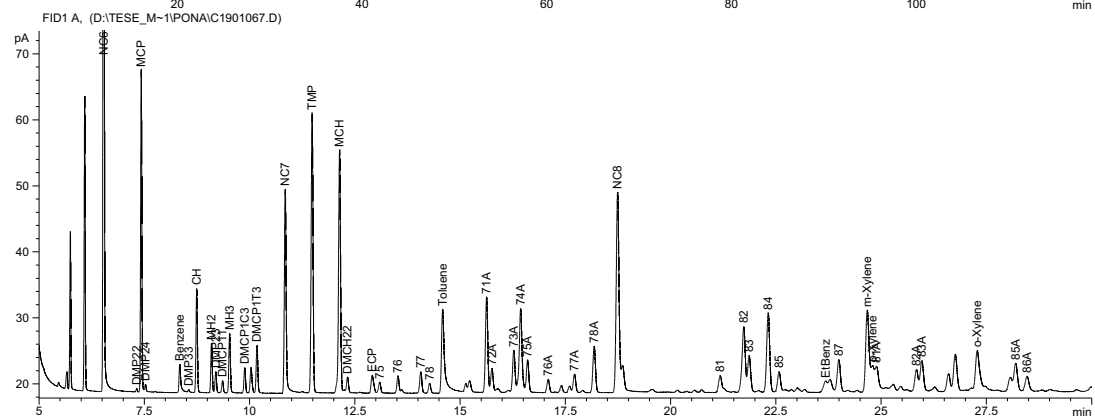
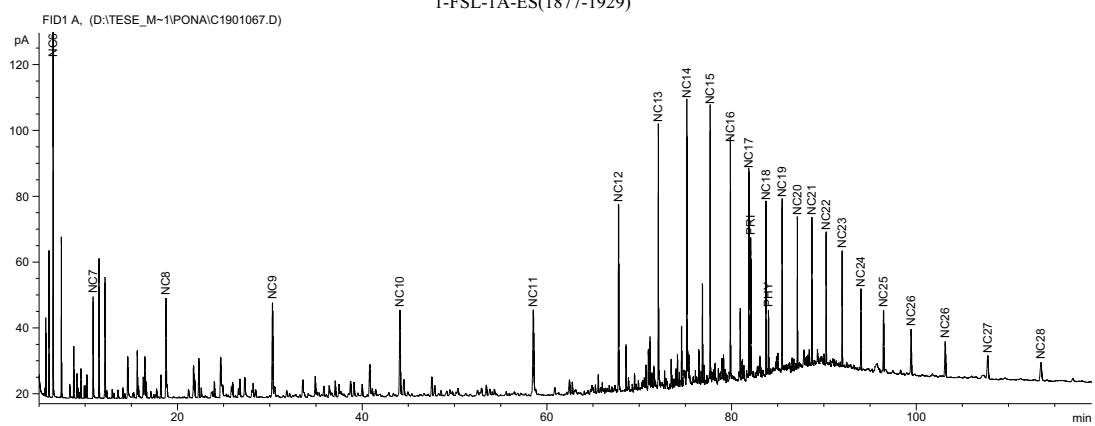
Tabela 6.2: Razões utilizadas para efetuar análise de agrupamento entre as amostras do Campo de Fazenda São Rafael.

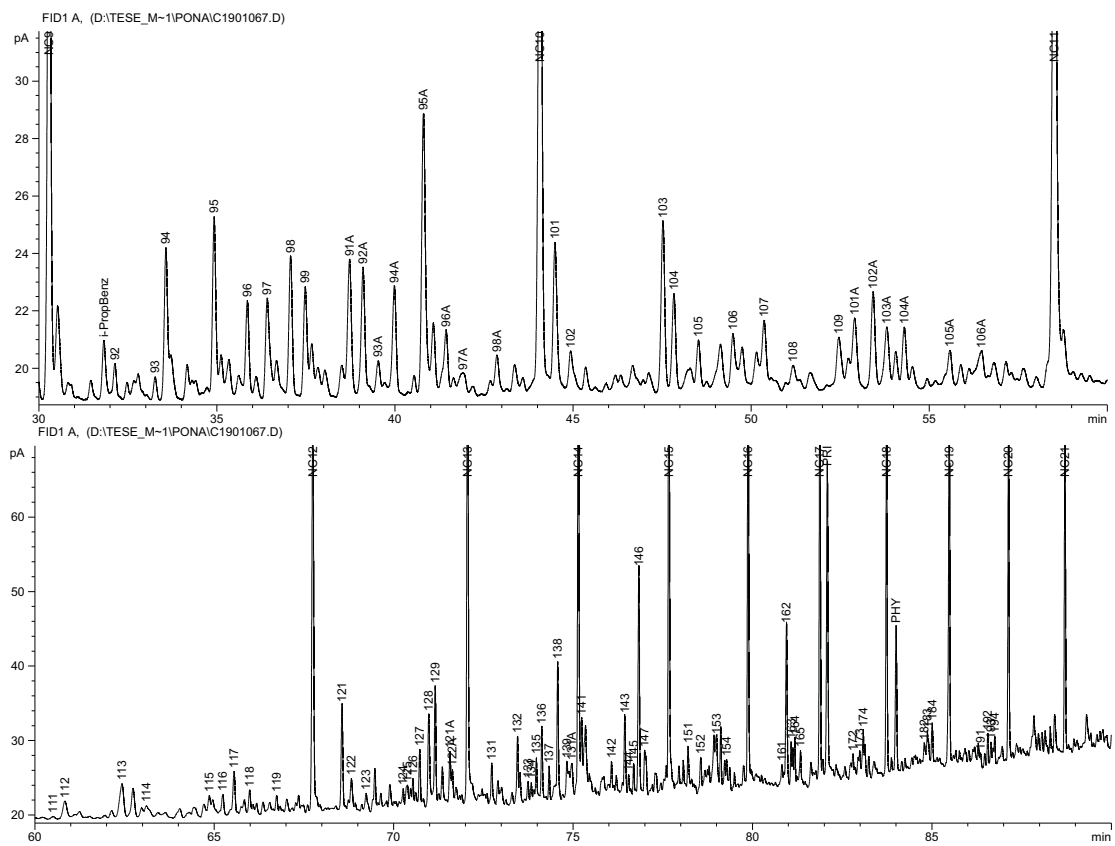
Amostra	81/82	91/92	103/104	113/114	121/122	123/124	163/164	172/173	251/252	261/262	281/282	291/292
1-FSR-2-ES	0,7218	1,0411	1,5435	1,2813	2,1269	0,8904	1,1458	1,4125	0,9857	1,5058	1,2647	1,4272
7-FSR-8D-ES	0,6646	1,0367	1,4270	1,5783	1,8660	0,8006	1,0107	1,1886	0,8234	1,3406	1,2031	1,3757
7-FSR-11D-ES	0,6503	1,0153	1,4208	1,4981	1,8708	0,8111	0,9876	1,1983	0,8594	1,3402	1,2416	1,2462
1-IP-4-ES	0,5779	0,8726	1,4430	0,9930	1,8970	0,8959	1,2767	1,4544	0,8191	1,4844	1,4059	1,7212
4-FAJ-2-ES	0,6821	1,0482	1,4301	1,5970	1,8469	0,7783	1,0100	1,2075	0,9010	1,2885	1,2233	1,3102
3-FAJ-3-ES	0,7046	1,0867	1,4444	1,6169	1,8569	0,7618	0,9756	1,2068	0,8587	1,2059	1,2213	1,3641
3-FAJ-4D-ES	0,7027	1,0536	1,4634	1,5757	1,8717	0,7769	1,0165	1,1758	0,8259	1,3076	1,3122	1,3879
Média	0,6720	1,0220	1,4532	1,4486	1,9052	0,8164	1,0604	1,2634	0,8676	1,3533	1,2674	1,4047
Desv. Pad.	0,0447	0,0642	0,0391	0,2143	0,0916	0,0508	0,1025	0,1086	0,0551	0,0991	0,0656	0,1402

Tabela 6.3: Razões utilizadas para efetuar análise de agrupamento entre as amostras do Campo de Fazenda Santa Luzia.

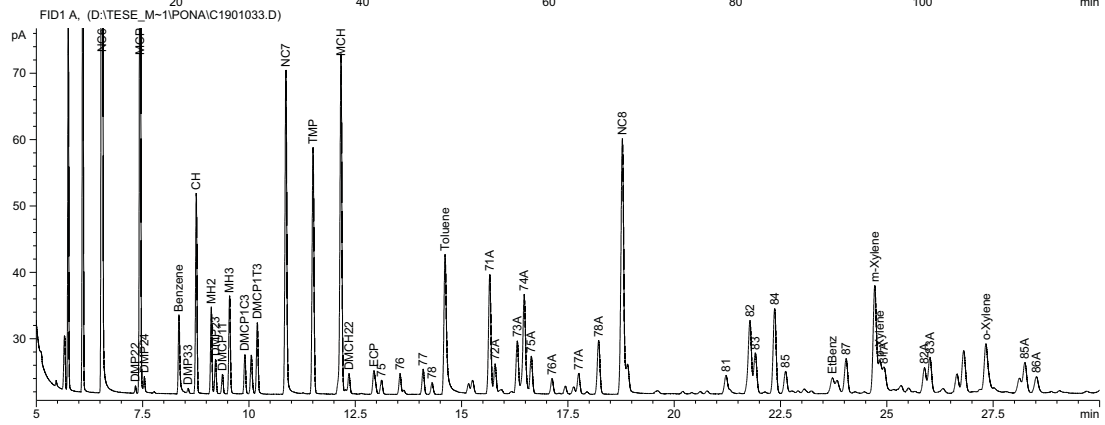
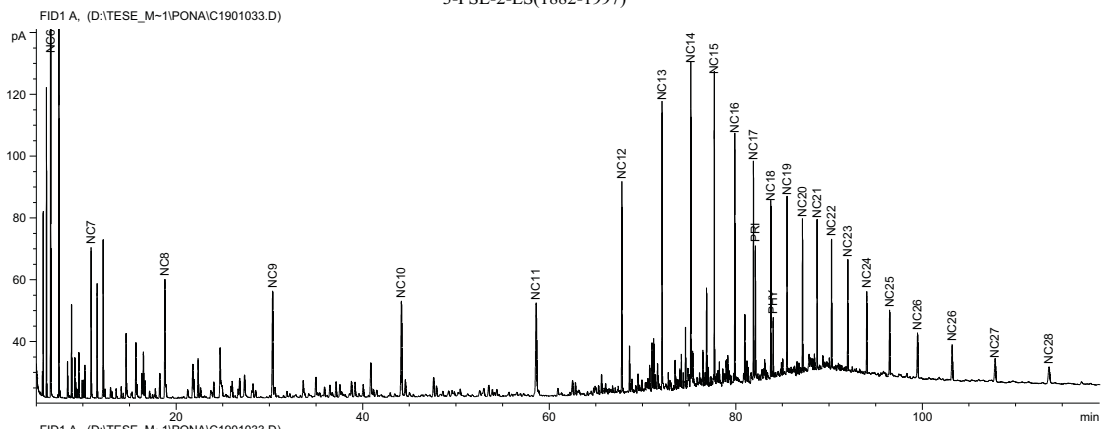
Amostras	92/93	101/102	105/106	115/116	123/124	141/142	151/152	153/154	163/164	184/185	231/232	251/252	281/282	291/292
1-FSL-1A-ES	1,4015	0,9487	0,8210	0,9923	0,9980	0,8982	0,5580	1,3091	1,2027	0,9400	1,0621	0,8295	1,3737	1,3970
3-FSL-2-ES	1,3737	0,9572	0,8347	1,0044	0,9605	0,8761	0,5701	1,2540	1,1875	0,9413	1,0166	0,8840	1,2563	1,3882
4-FSL-3-ES	1,2429	1,1024	0,7690	0,9047	0,9813	0,9491	0,5467	1,3883	1,0403	0,9366	0,8316	1,1492	1,3569	1,4501
7-FSL-5-ES	1,3846	0,9176	0,8421	1,0102	0,9924	0,8902	0,5647	1,3024	1,1912	0,9135	1,0077	0,8882	1,3482	1,4895
4-FSL-6-ES	1,1342	0,8256	0,7590	0,9980	1,5500	1,0576	0,6775	1,4468	1,0842	0,9840	0,8083	1,4412	1,4560	1,1970
7-FSL-10-ES	1,4566	1,1344	0,6947	0,7975	0,9985	0,9172	0,5277	1,3532	1,1565	0,8905	0,9522	1,0202	1,3279	1,5542
3-FSL-12-ES	1,0938	1,1093	0,7071	0,7758	1,0414	1,0086	0,5922	1,4065	0,8991	0,9636	0,8892	1,0598	1,3538	1,1265
7-FSL-13-ES	1,2630	0,6431	0,8708	1,3524	1,6469	1,0439	0,6351	1,6379	1,2135	1,0215	0,7143	1,6955	1,6902	1,3800
7-FSL-14-ES	1,1397	1,1547	0,7368	0,8045	0,9743	0,9808	0,5810	1,3440	0,9227	0,9839	0,8916	1,1842	1,3648	1,3008
7-FSL-18D-ES	1,6853	1,8098	0,4872	0,4976	1,3980	0,9780	0,6189	1,3629	1,0249	0,9468	0,7967	1,5029	1,7202	1,4639
7-FSL-20-ES	1,5243	1,3335	0,6986	0,7145	0,9725	1,0095	0,5708	1,3637	0,8289	0,9589	0,7850	1,0155	1,2499	1,2617
7-FSL-21-ES	1,2343	1,0282	0,8176	1,0581	0,9389	0,9164	0,5292	1,3338	1,3230	0,9217	0,9281	1,0764	1,2662	1,3415
7-FSL-22-ES	1,1741	1,1752	0,7241	0,7509	0,9973	1,0194	0,5750	1,3247	0,9263	0,9743	0,7844	1,1631	1,4615	1,3872
7-FSL-23-ES	1,0417	1,0297	0,8119	0,8612	0,9906	1,0036	0,5876	1,3394	1,0119	0,9780	0,8796	1,0136	1,2872	1,1232
7-FSL-24-ES	1,1754	0,9488	0,8181	1,0531	1,0190	0,9393	0,5944	1,3454	1,1947	0,9825	0,9721	1,0161	1,1869	1,2175
7-FSL-25-ES	1,2265	0,9946	0,8217	1,0883	0,9822	0,9093	0,5285	1,3297	1,2846	0,9043	0,9676	0,9102	1,2779	1,3061
7-FSL-26-ES	1,2806	1,0150	0,7799	0,9683	1,0478	0,9461	0,5673	1,3302	1,0912	0,9311	0,9483	1,0157	1,2930	1,2341
7-FSL-27-ES	0,7552	0,8380	0,9015	0,3640	1,3233	1,4411	0,6709	1,2478	0,5534	0,9777	0,4915	1,7804	1,4365	1,1522
7-FSL-27 T-ES	1,2801	1,0293	0,8345	1,0974	0,9605	0,8994	0,5351	1,3207	1,3459	0,9085	0,9904	0,8715	1,1632	1,4537
Média	1,2562	1,0524	0,7753	0,8997	1,0933	0,9834	0,5806	1,3548	1,0780	0,9505	0,8798	1,1325	1,3616	1,3276
Desv. Pad.	0,1994	0,2370	0,0914	0,2256	0,2150	0,1236	0,0440	0,0827	0,1941	0,0342	0,1333	0,2769	0,1458	0,1288

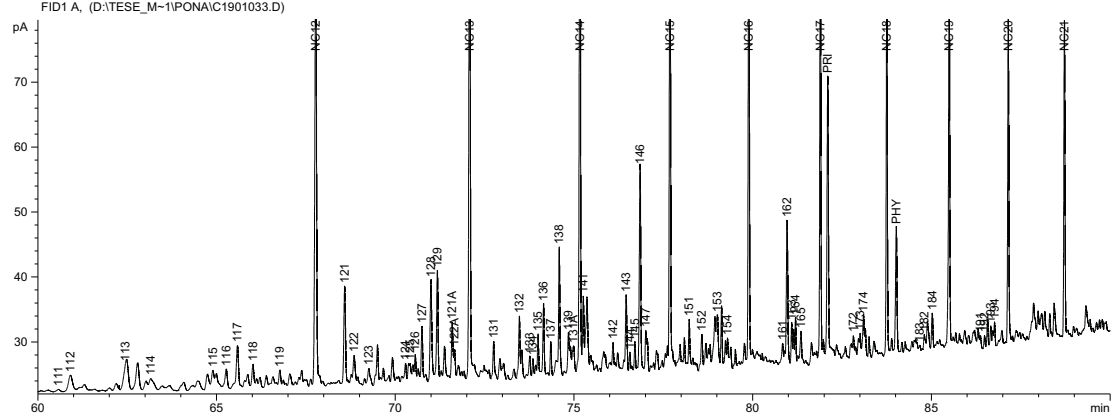
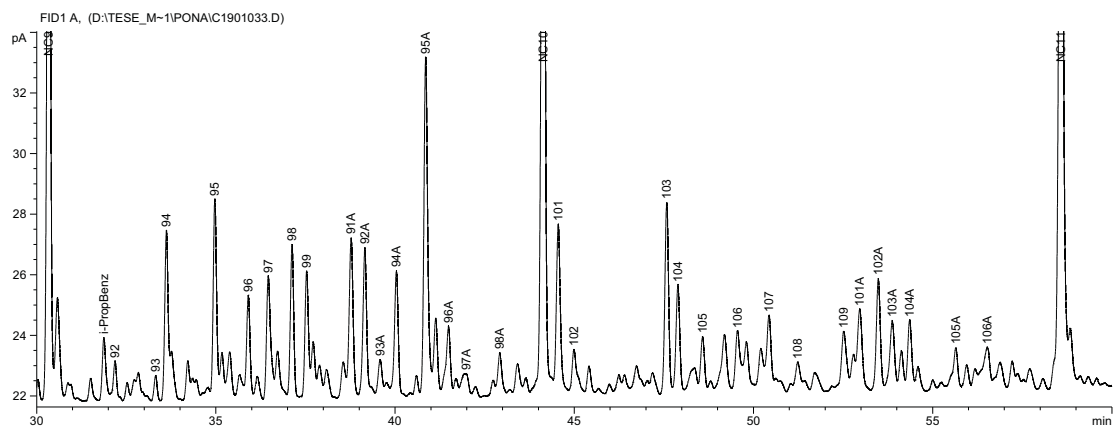
1-FSL-1A-ES(1877-1929)



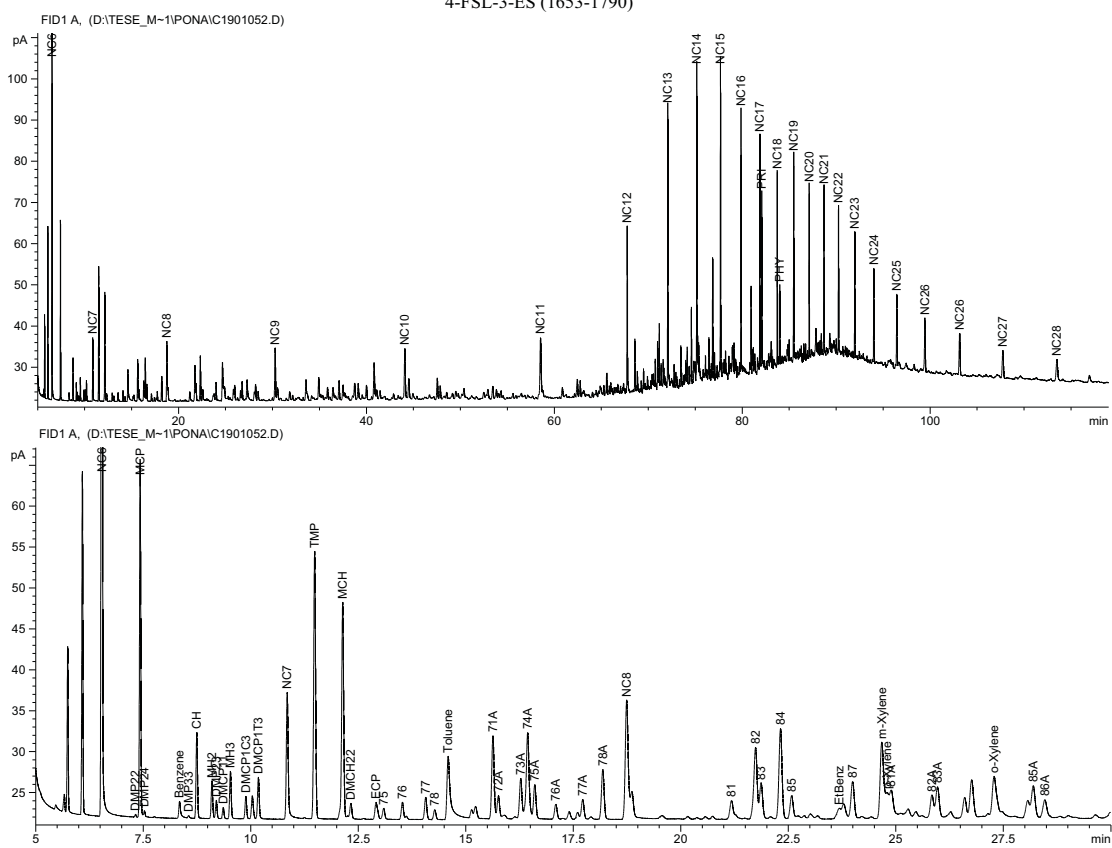


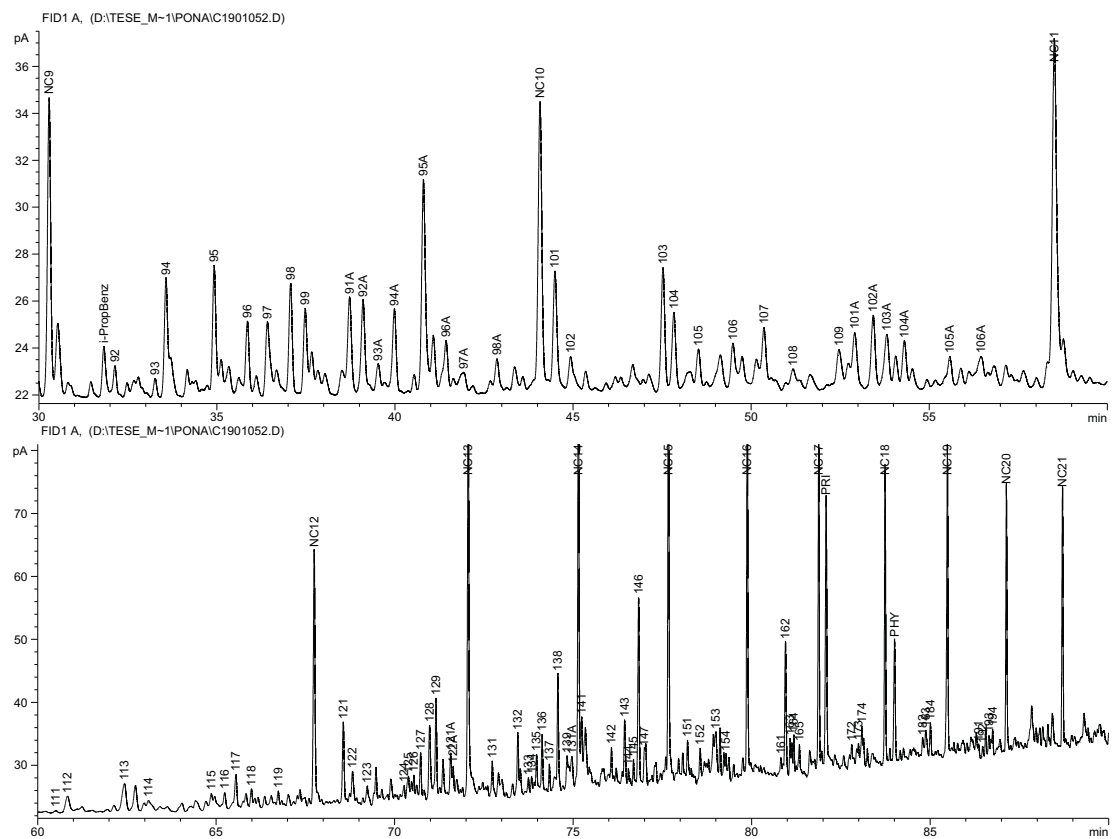
3-FSL-2-ES(1882-1997)



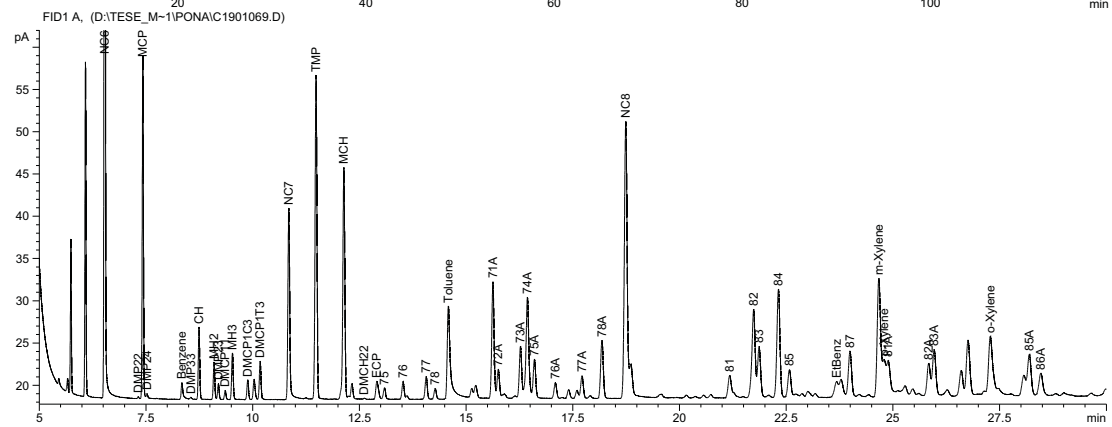
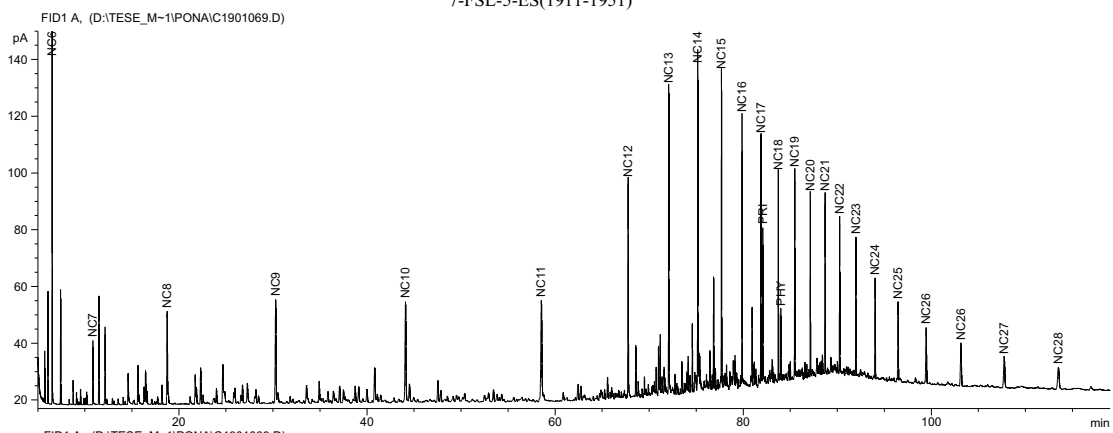


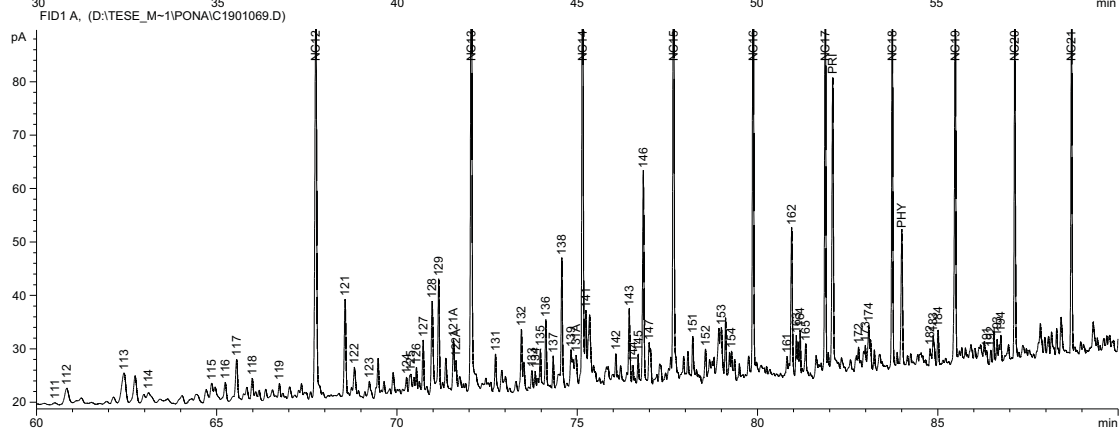
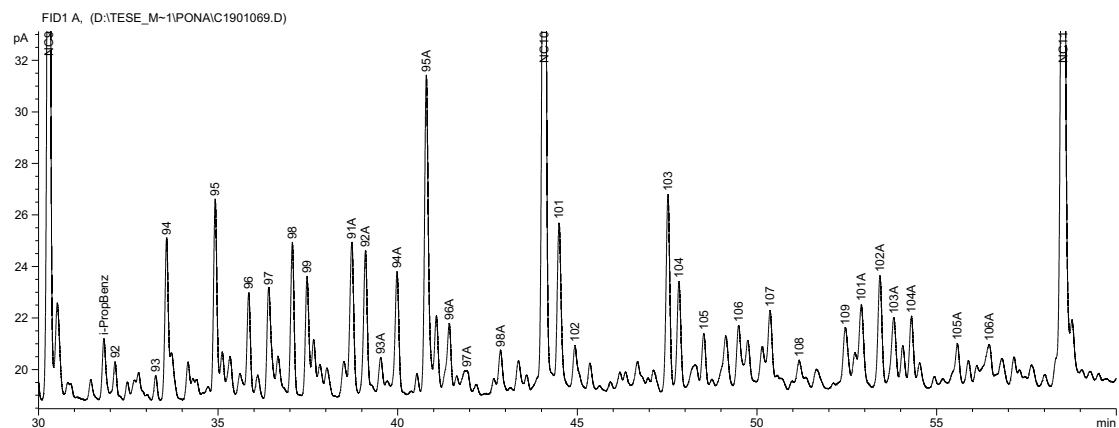
4-FSL-3-ES (1653-1790)



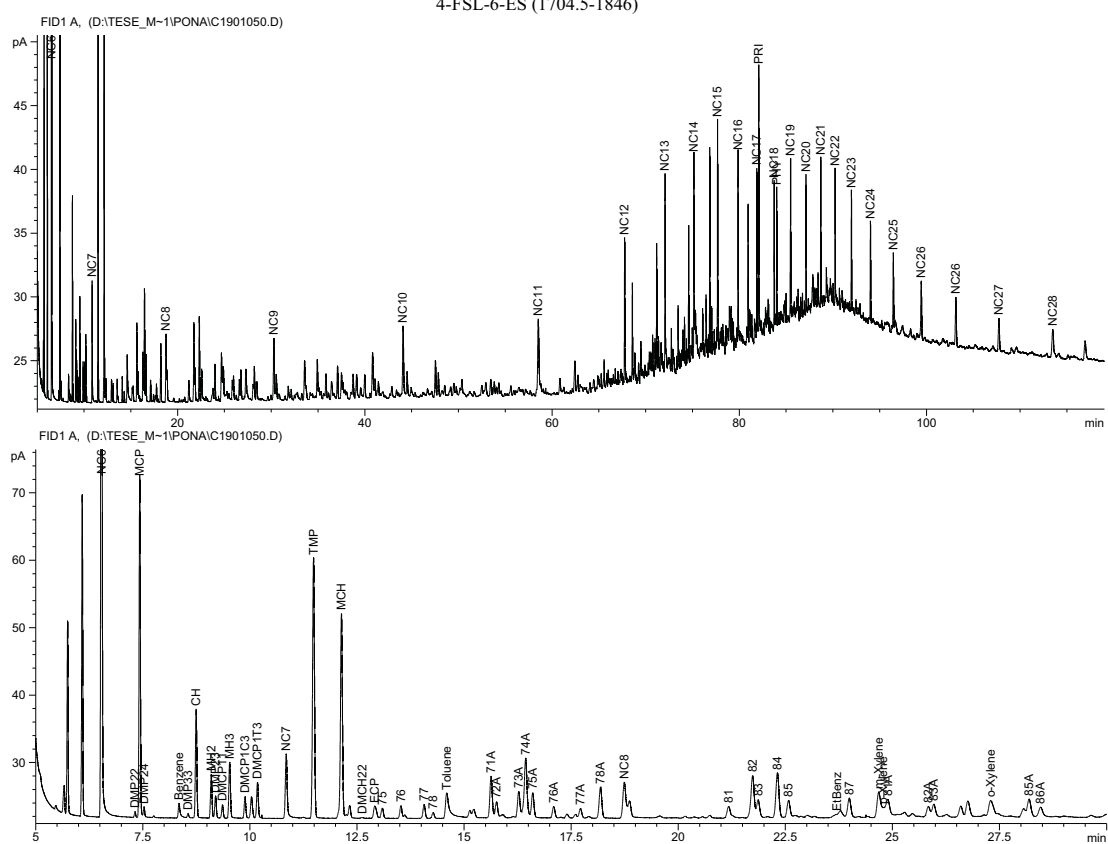


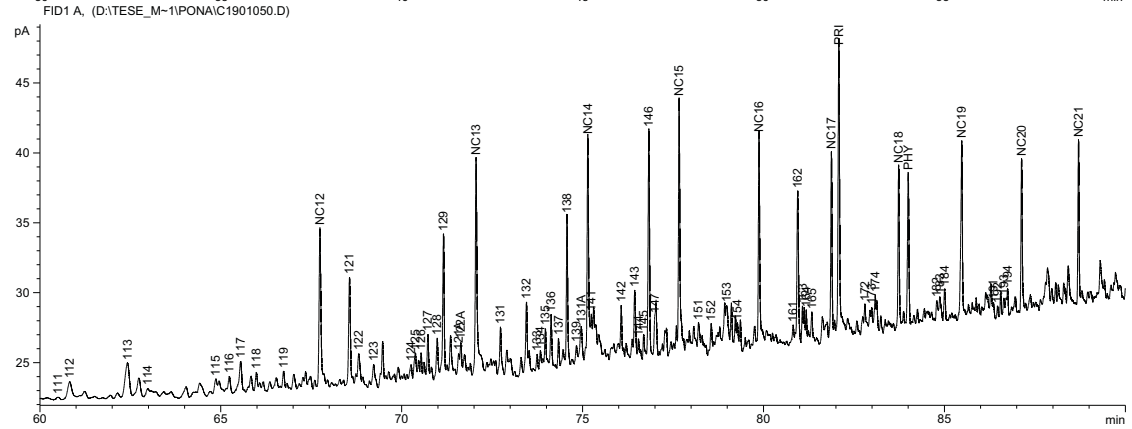
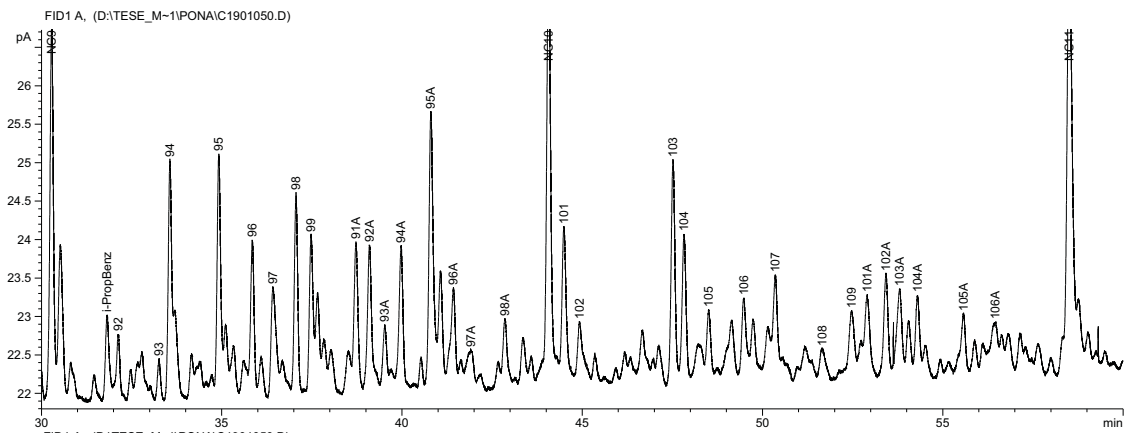
7-FSL-5-ES(1911-1951)



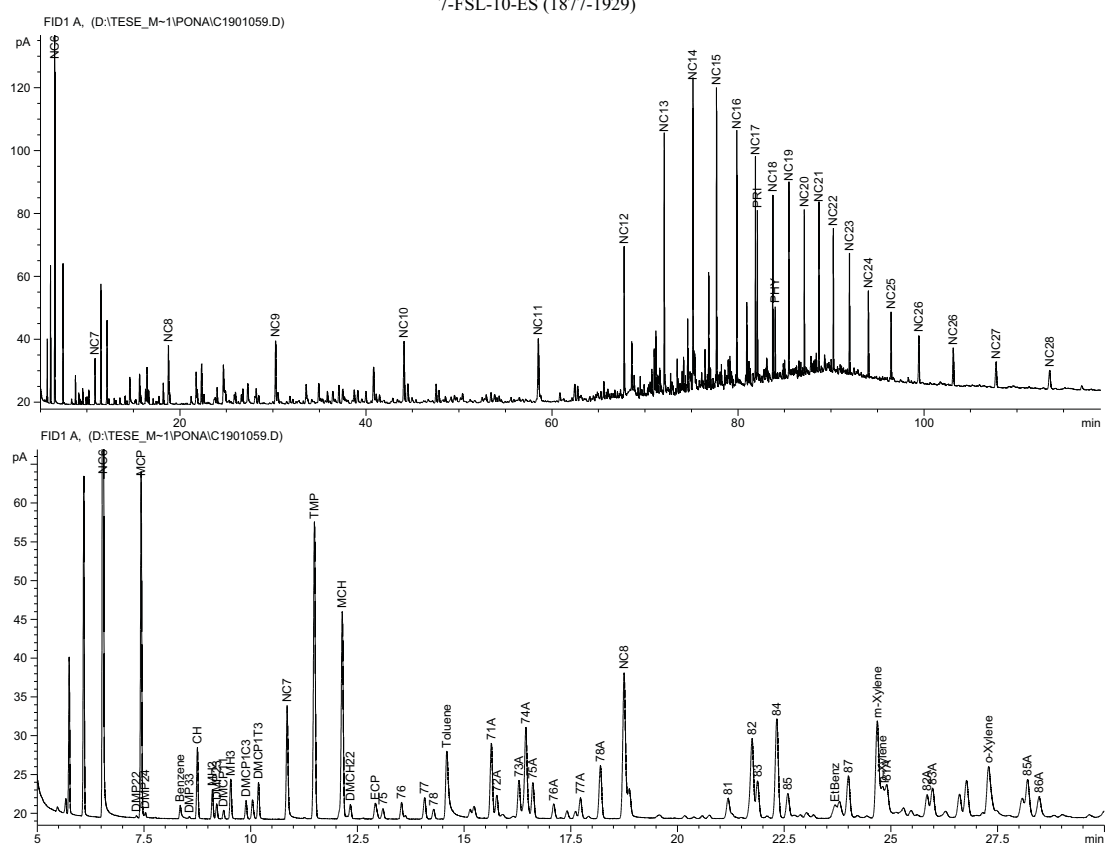


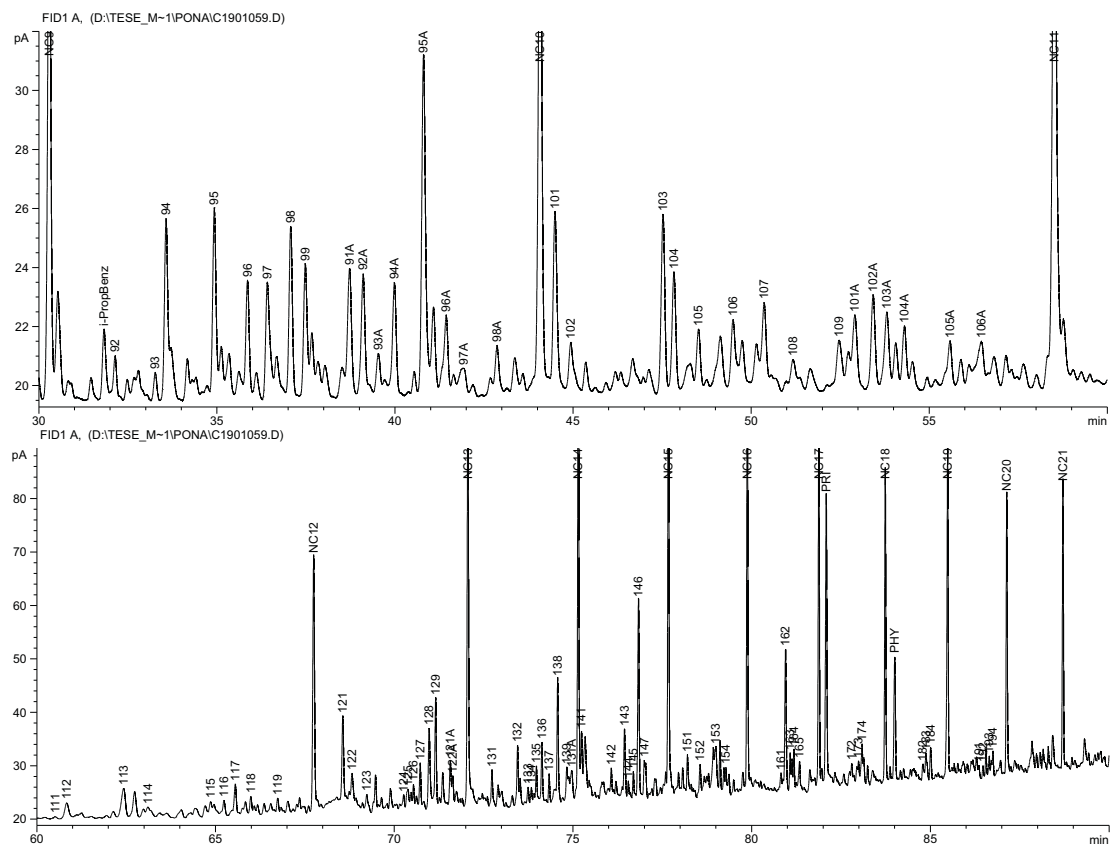
4-FSL-6-ES (1704.5-1846)



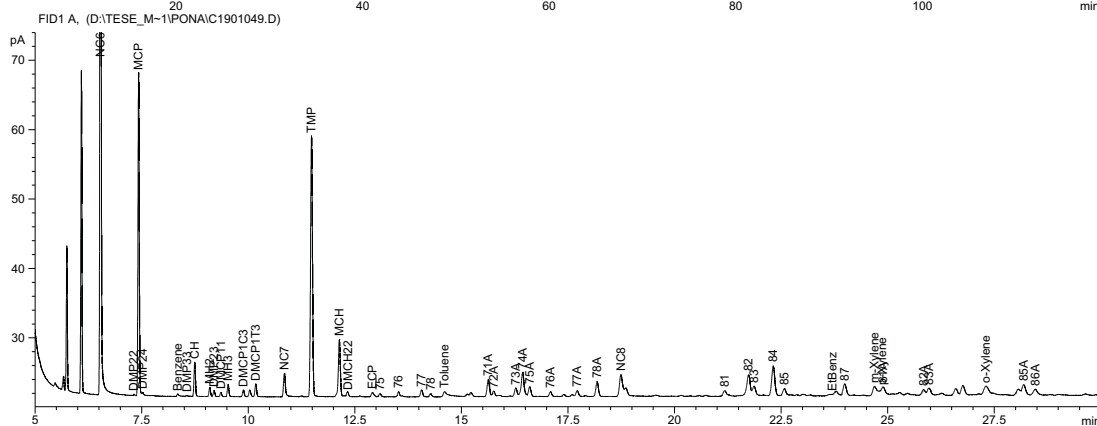
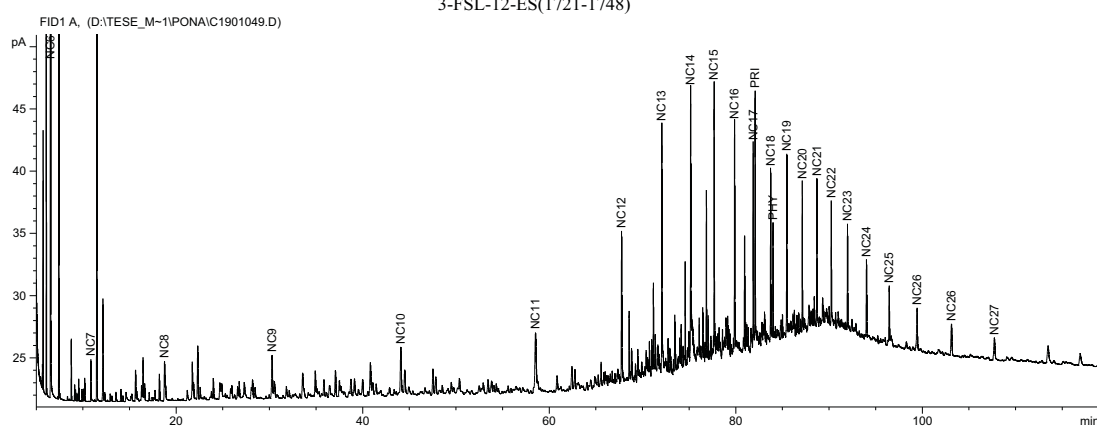


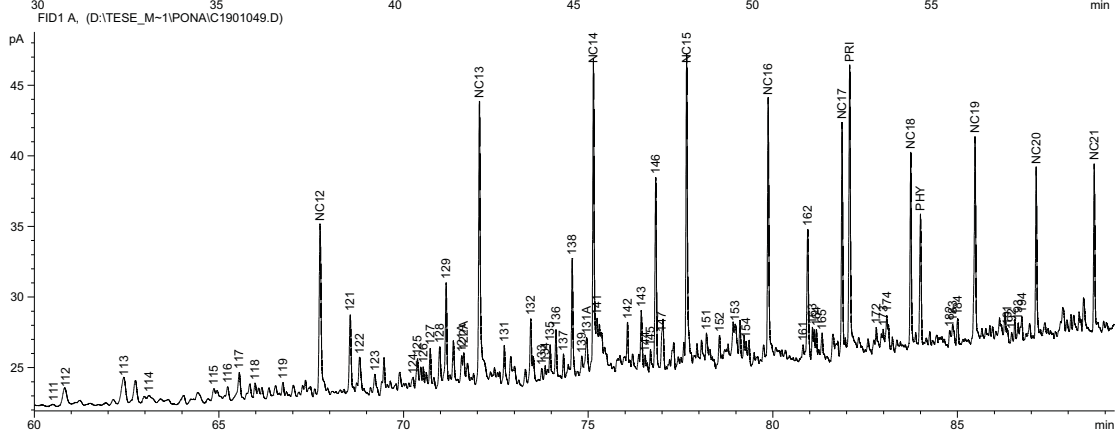
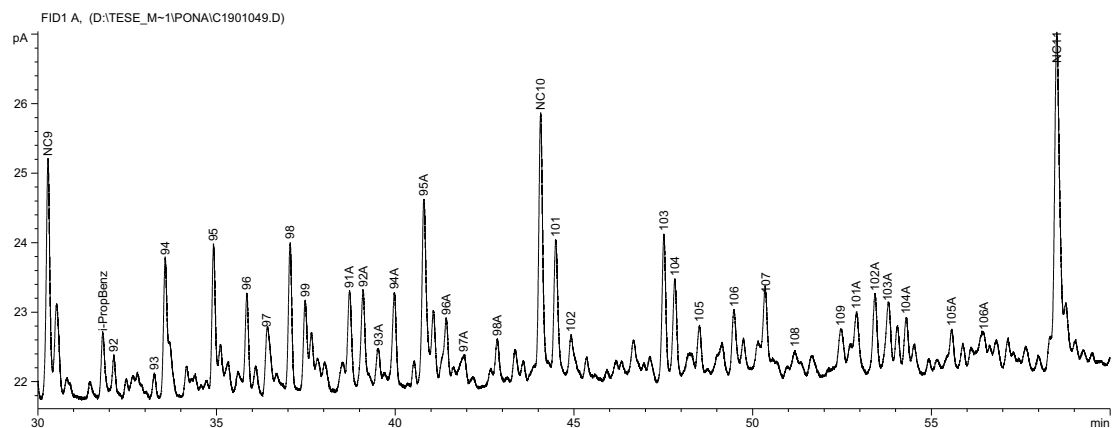
7-FSL-10-ES (1877-1929)



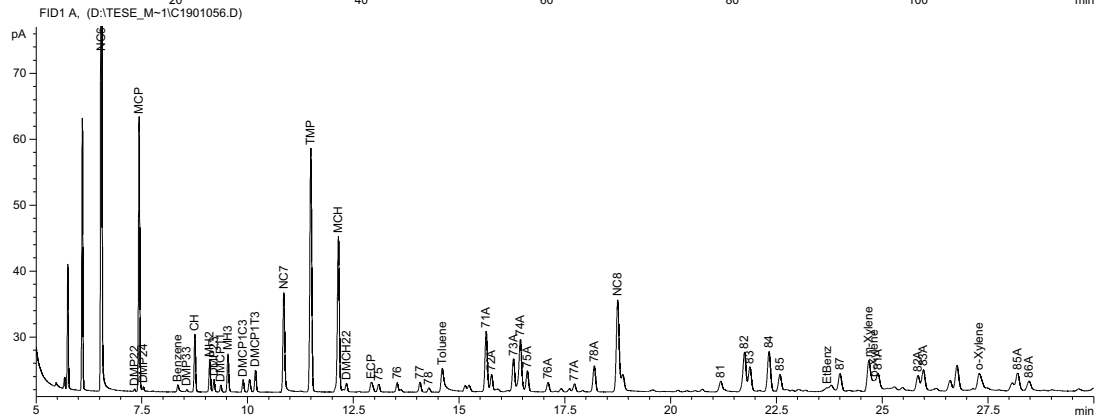
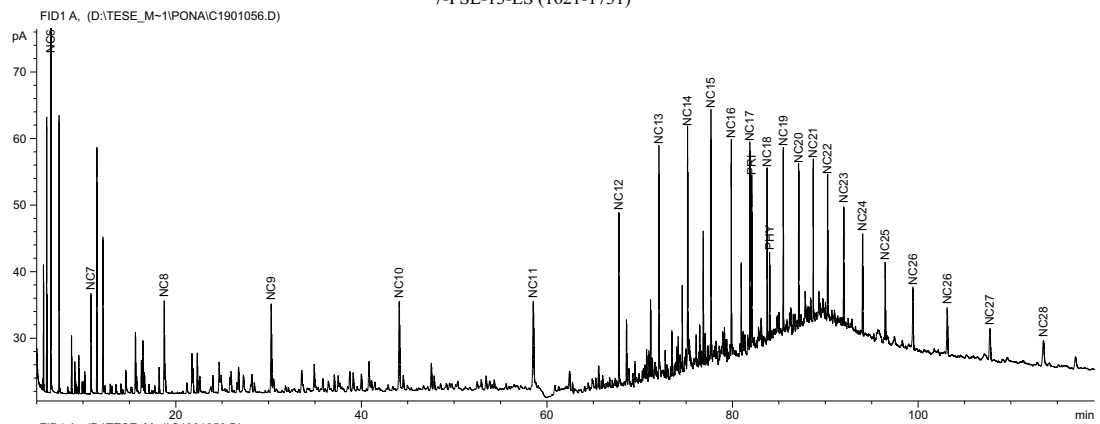


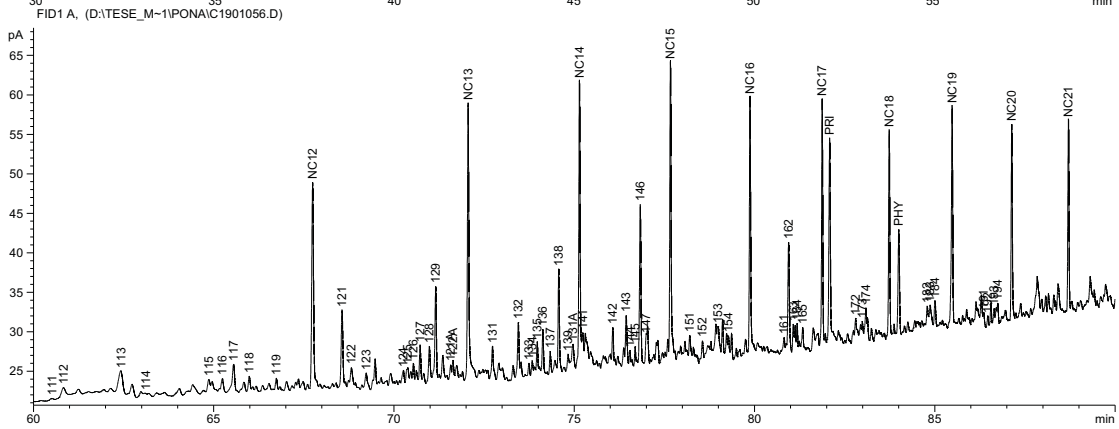
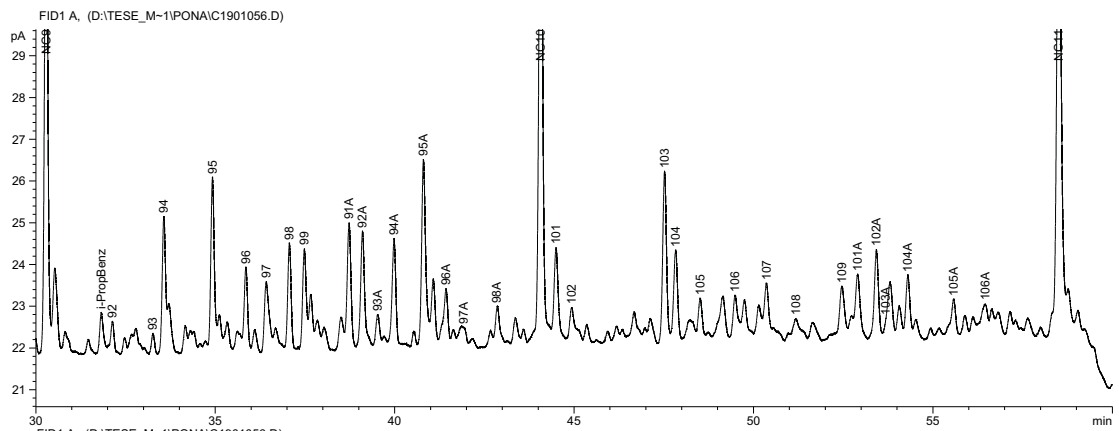
3-FSL-12-ES(1721-1748)



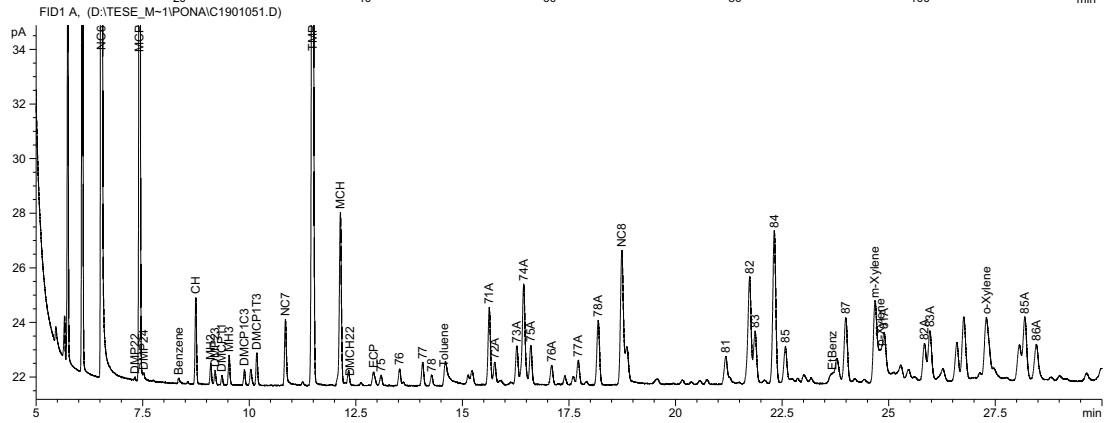
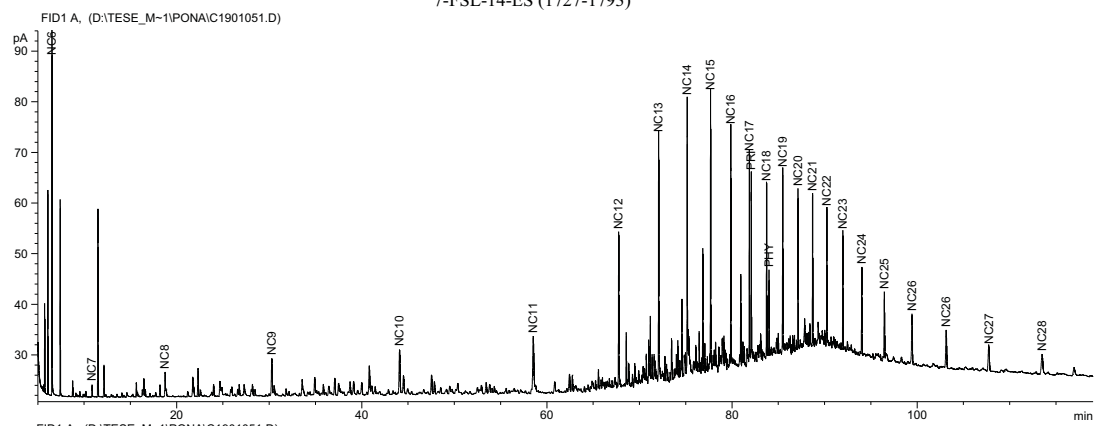


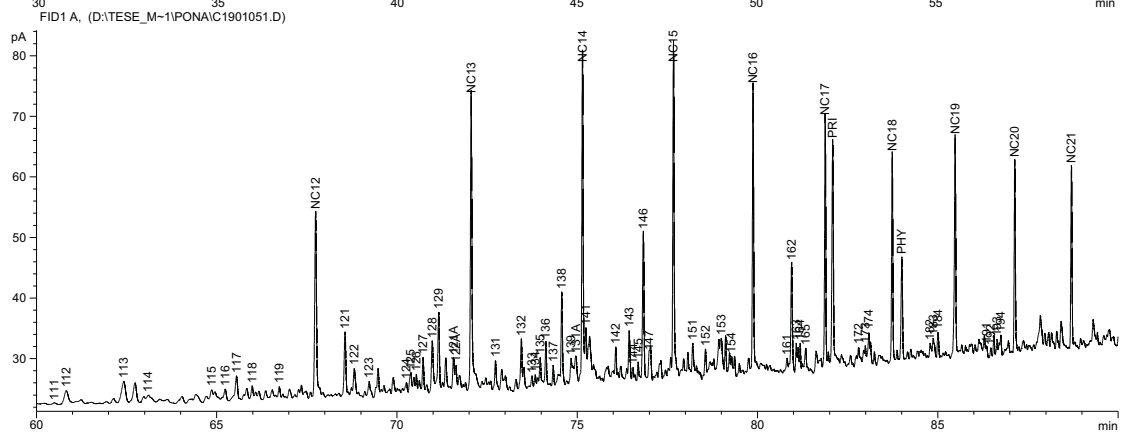
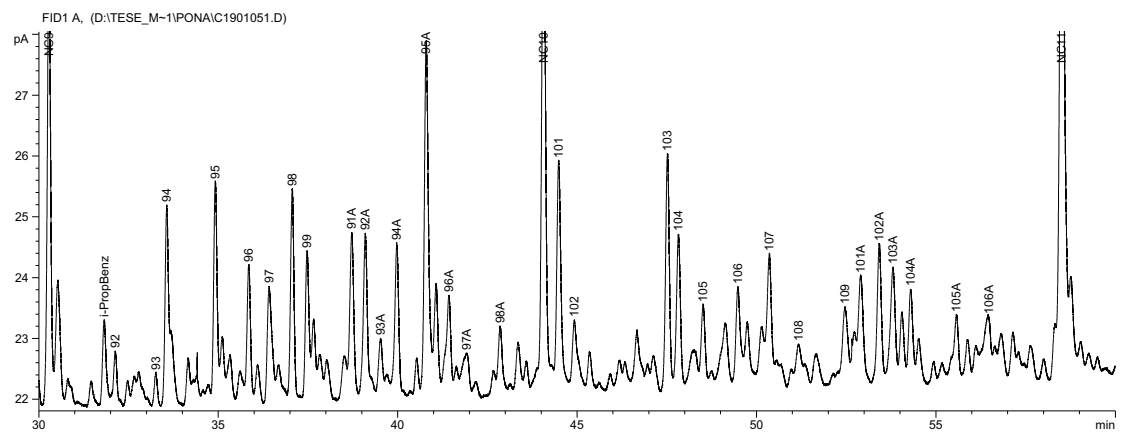
7-FSL-13-ES (1621-1731)



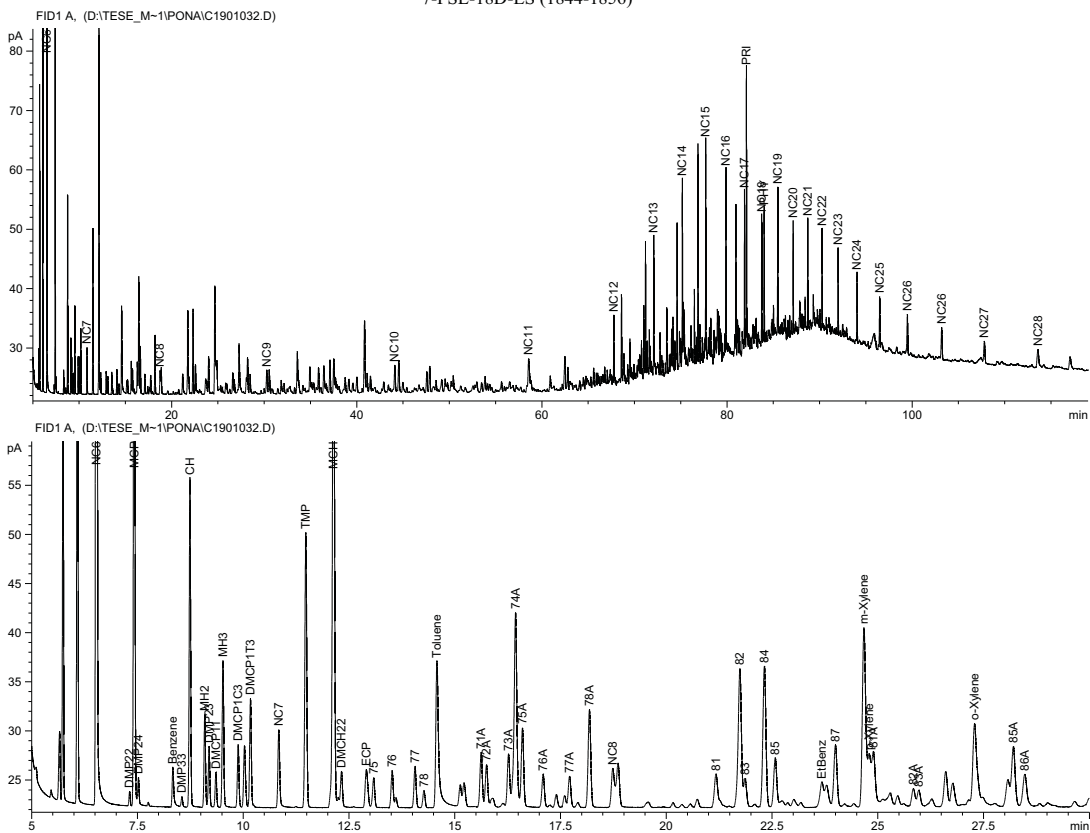


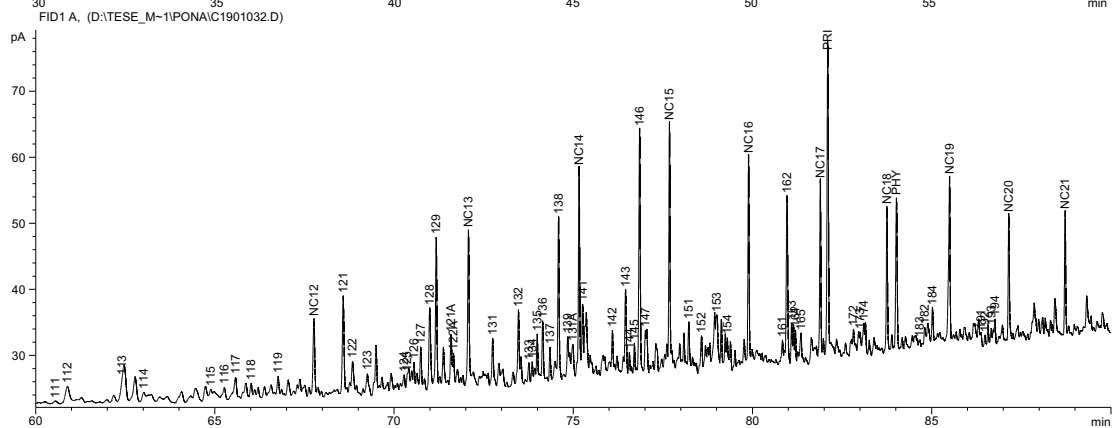
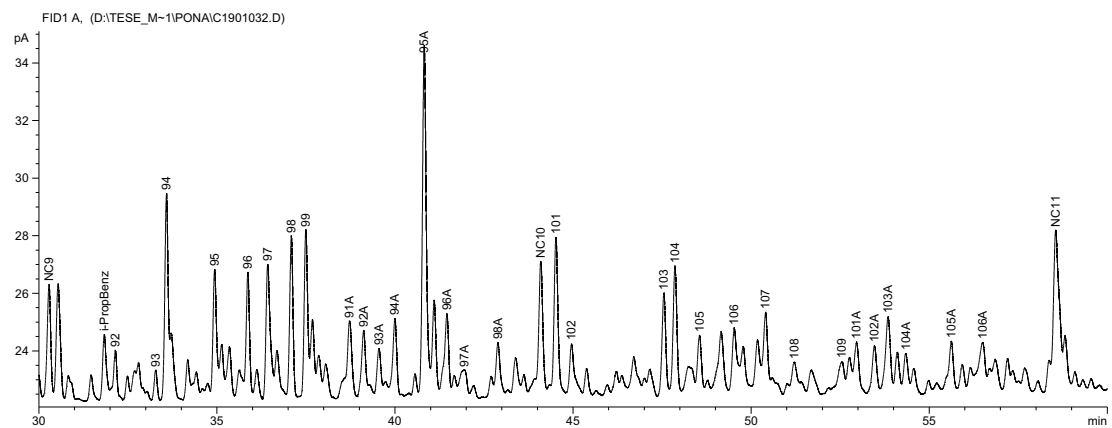
7-FSL-14-ES (1727-1793)



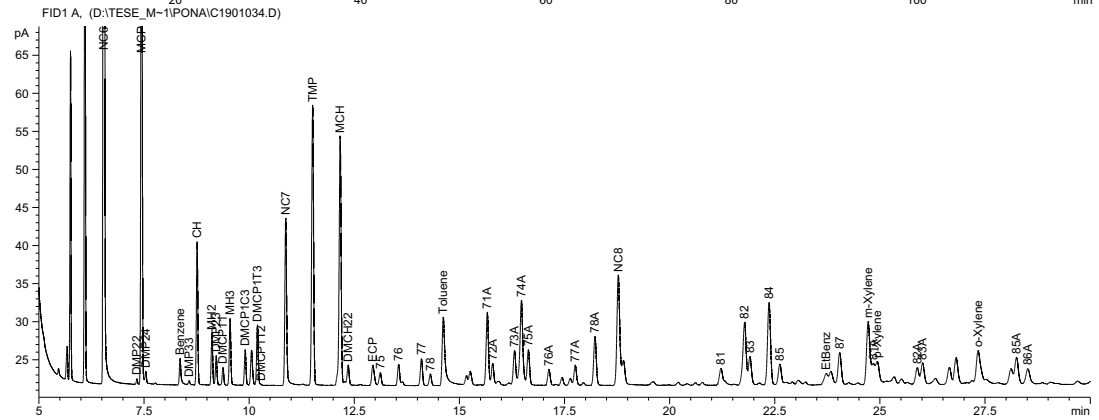
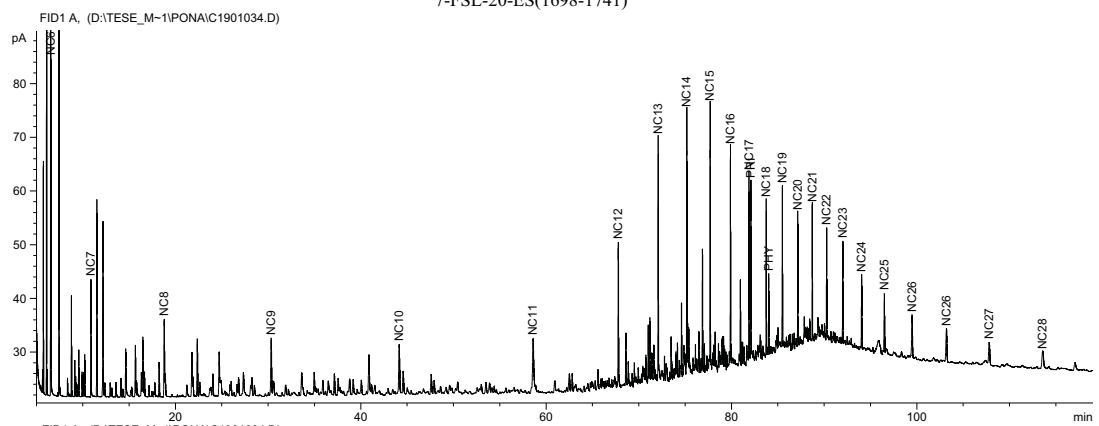


7-FSL-18D-ES (1844-1856)

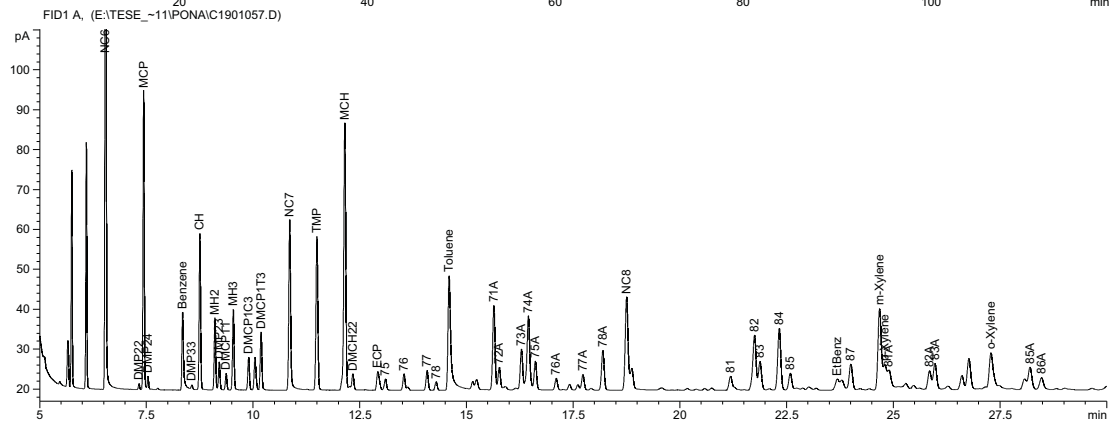
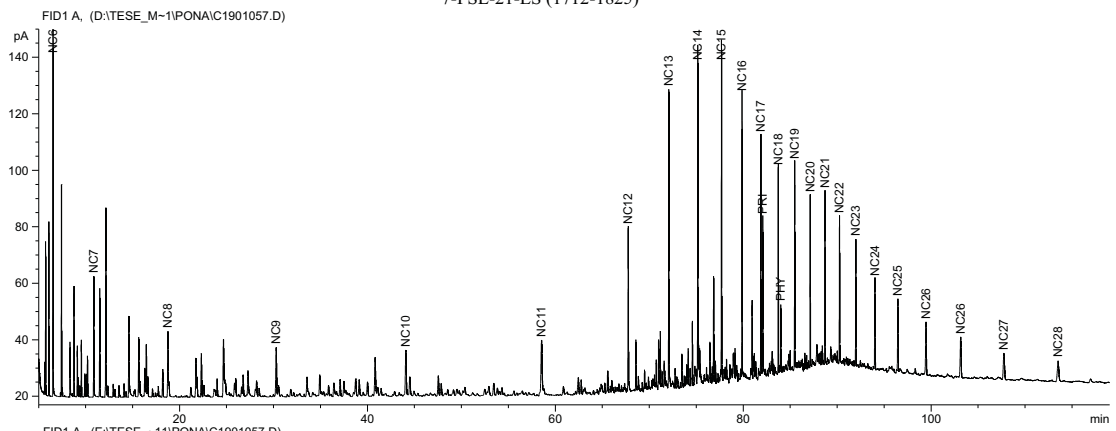


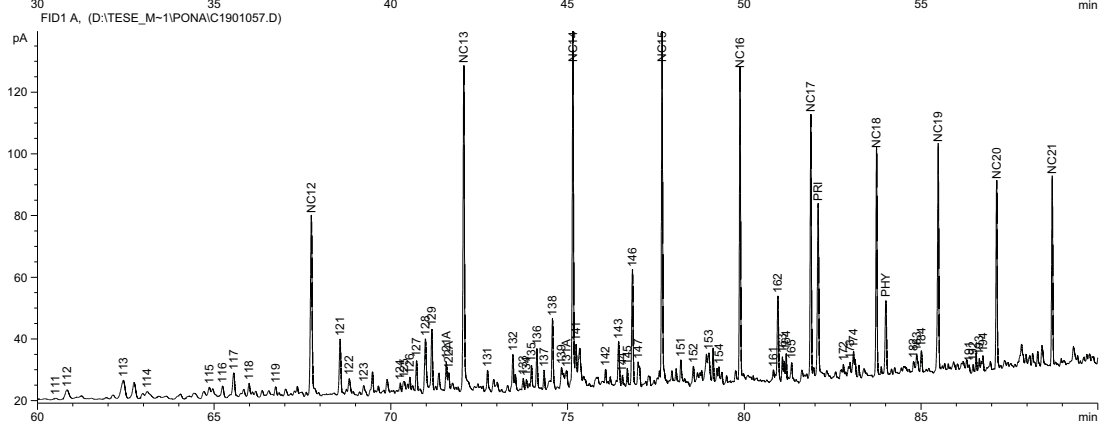
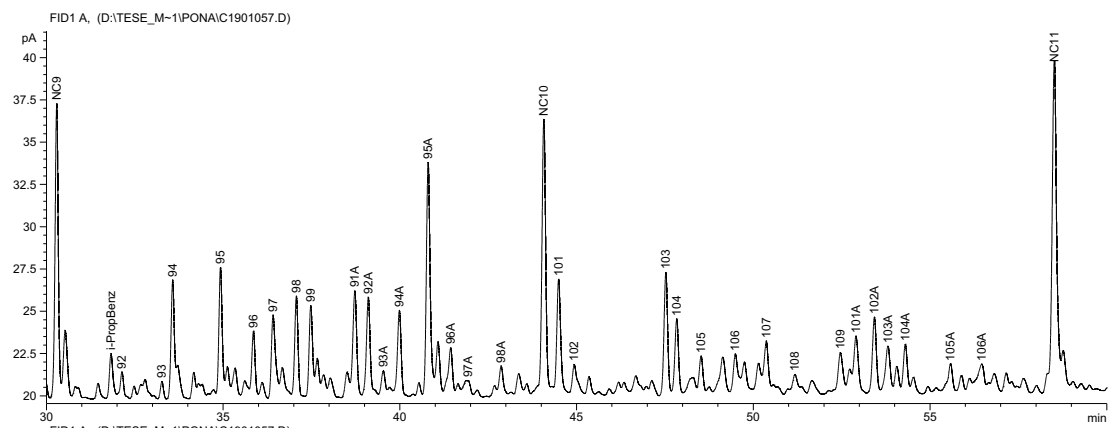


7-FSL-20-ES(1698-1741)

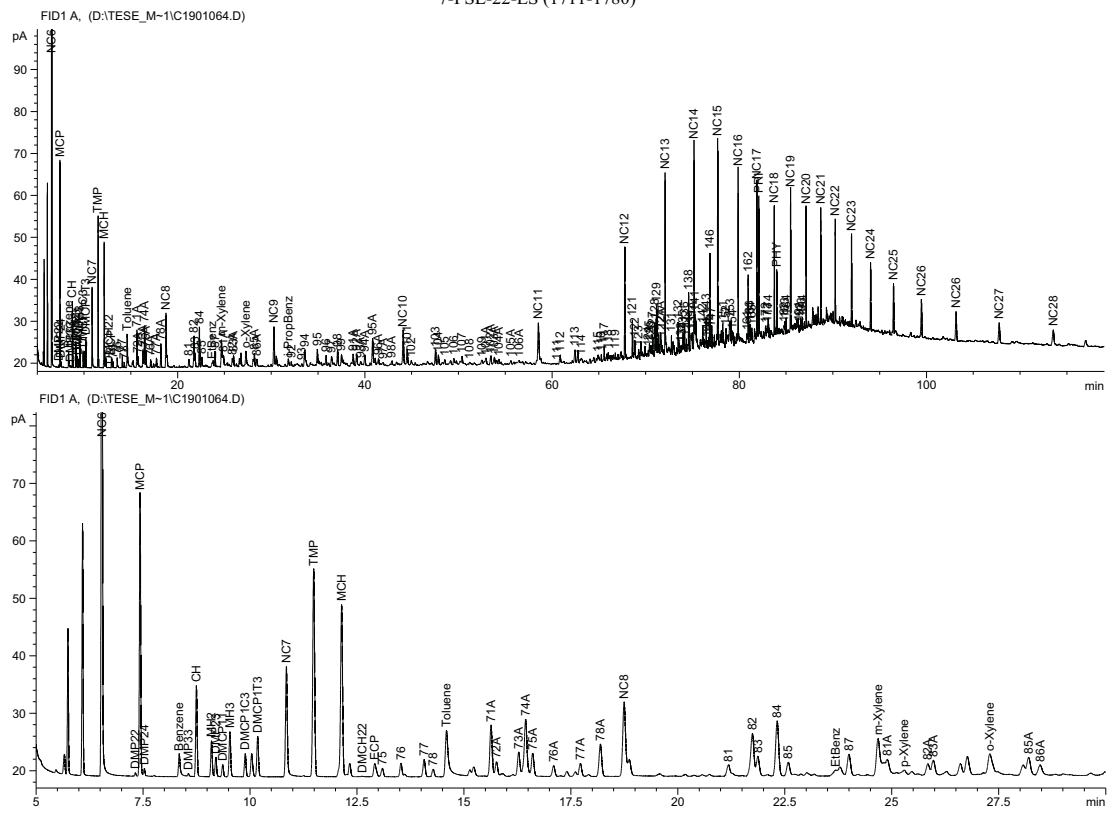


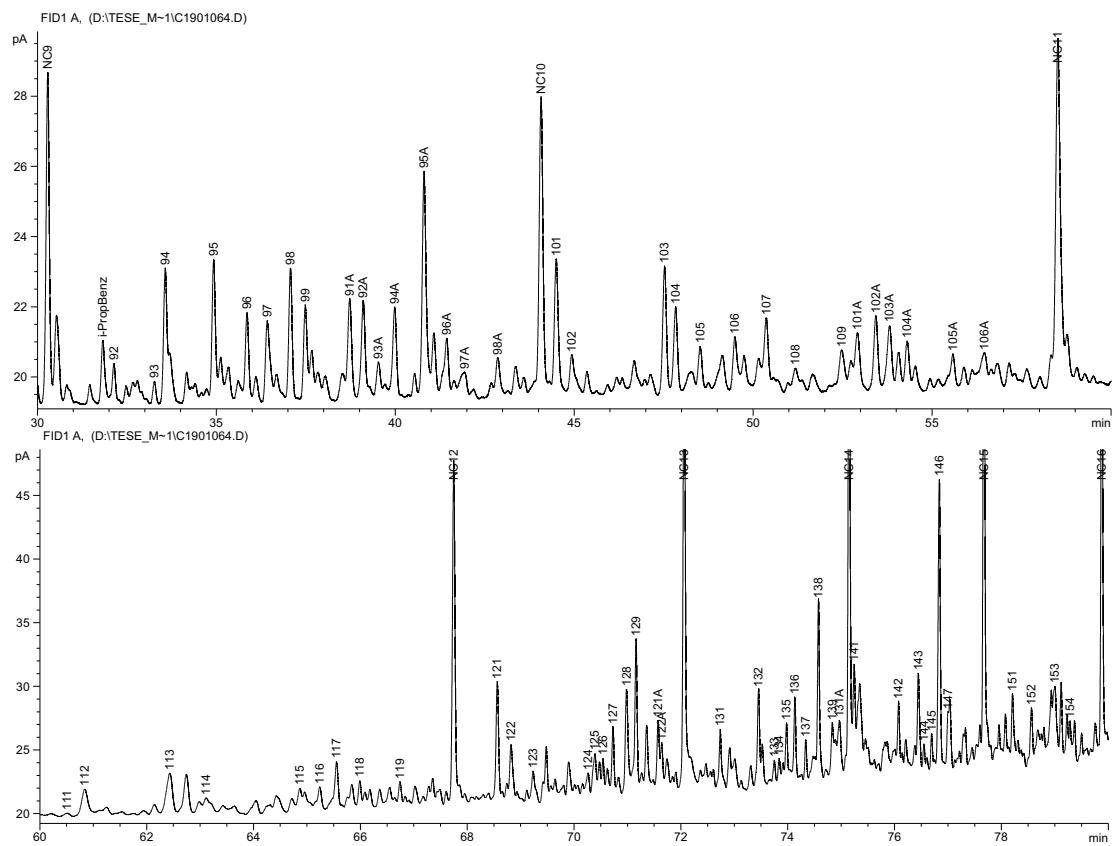
7-FSL-21-ES (1712-1825)



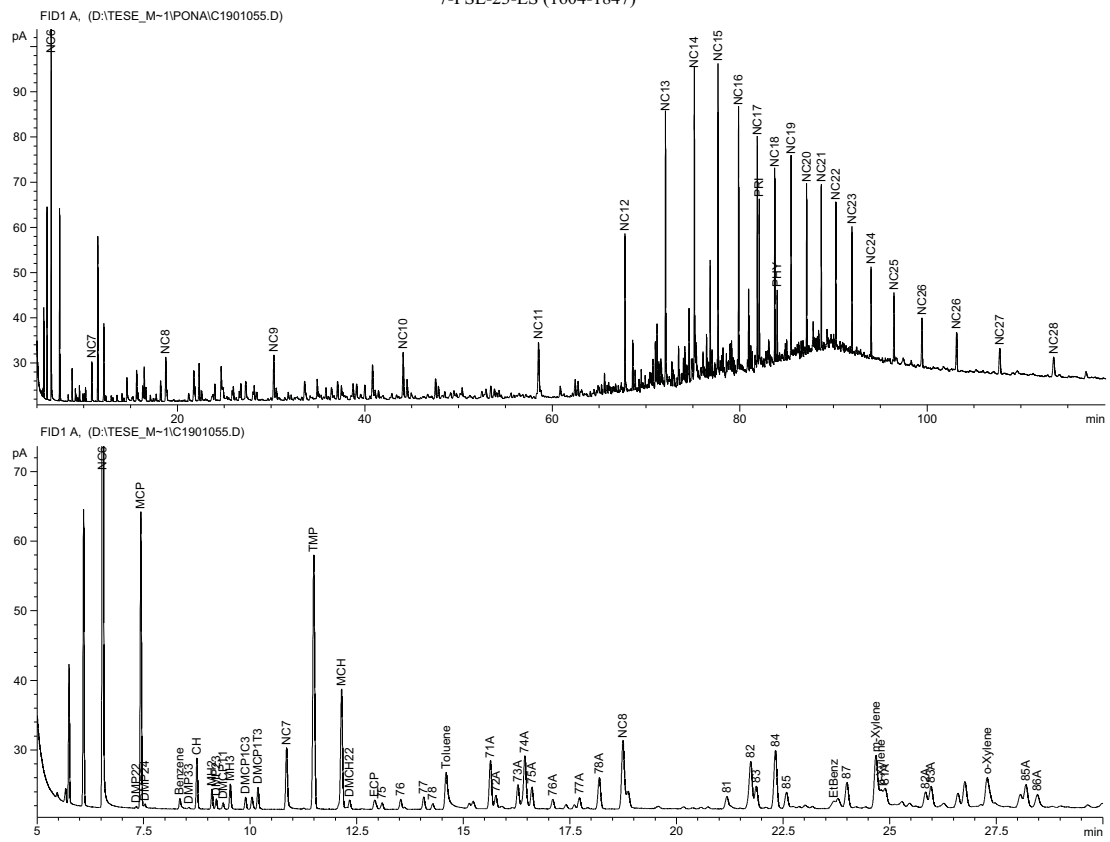


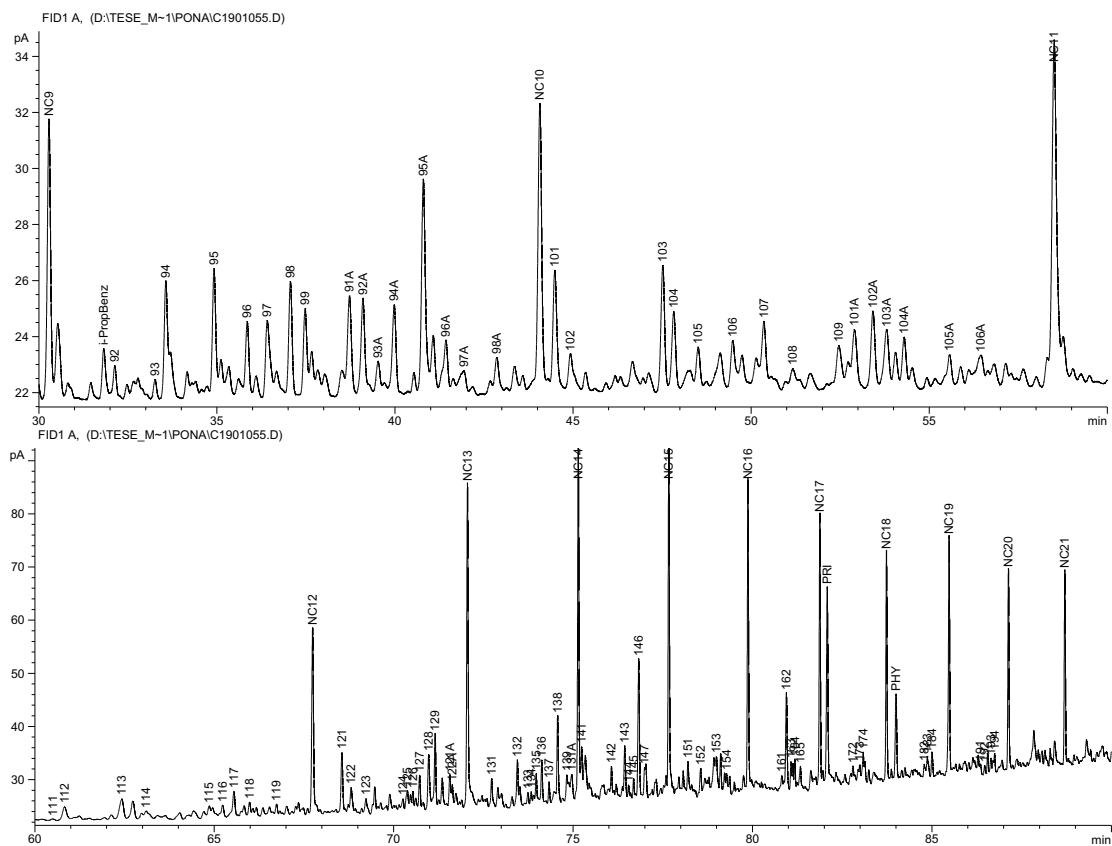
7-FSL-22-ES (1711-1780)



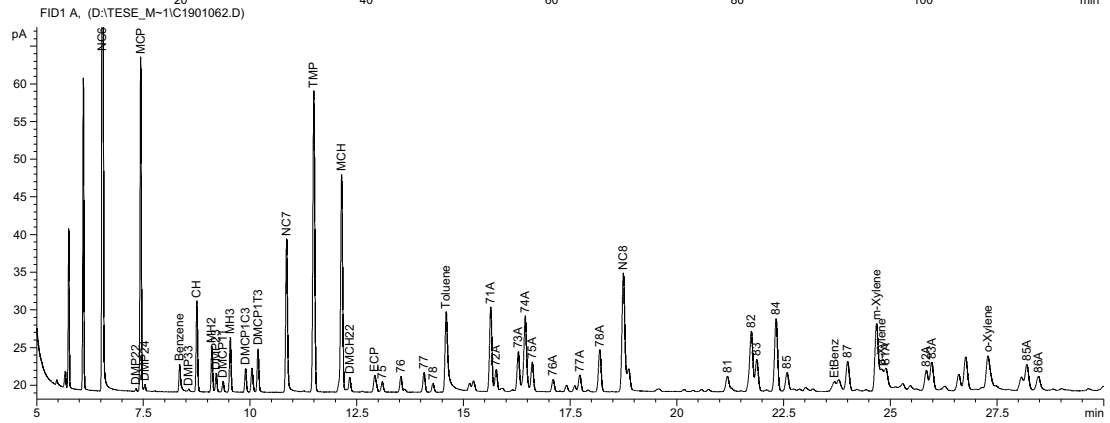
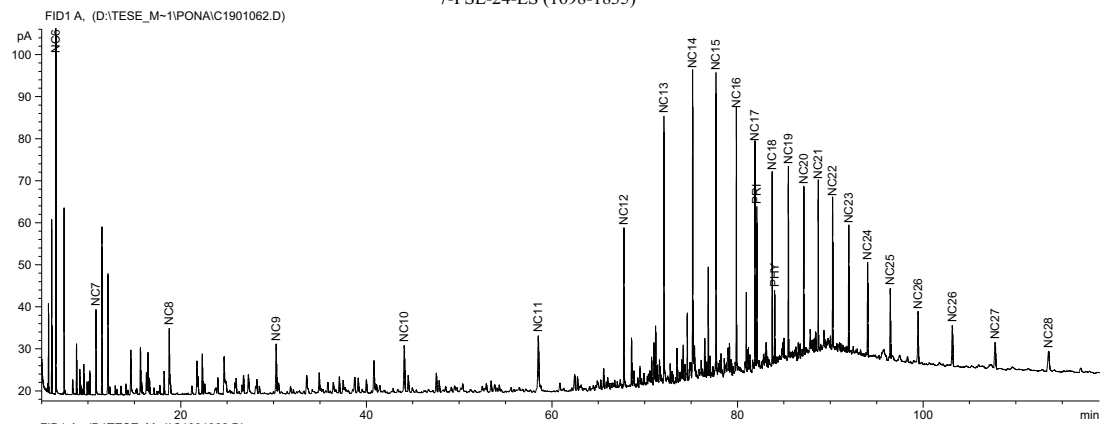


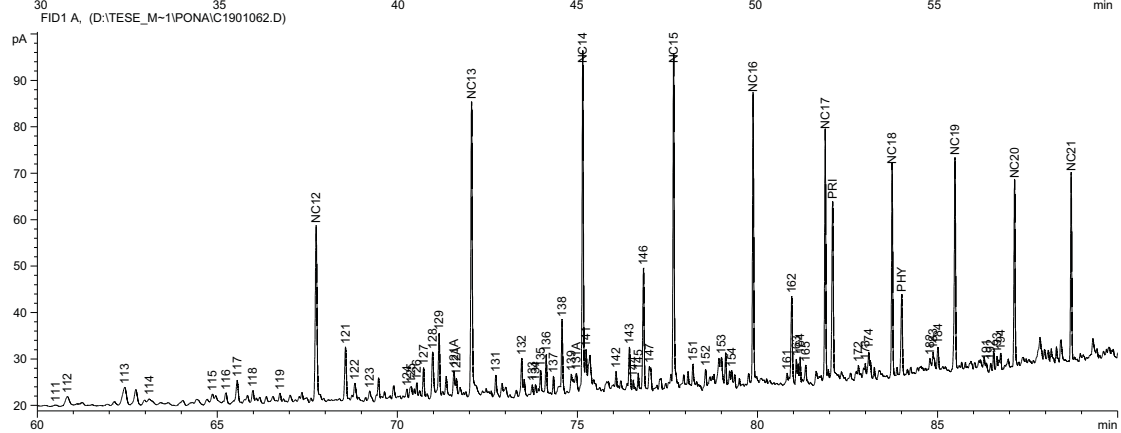
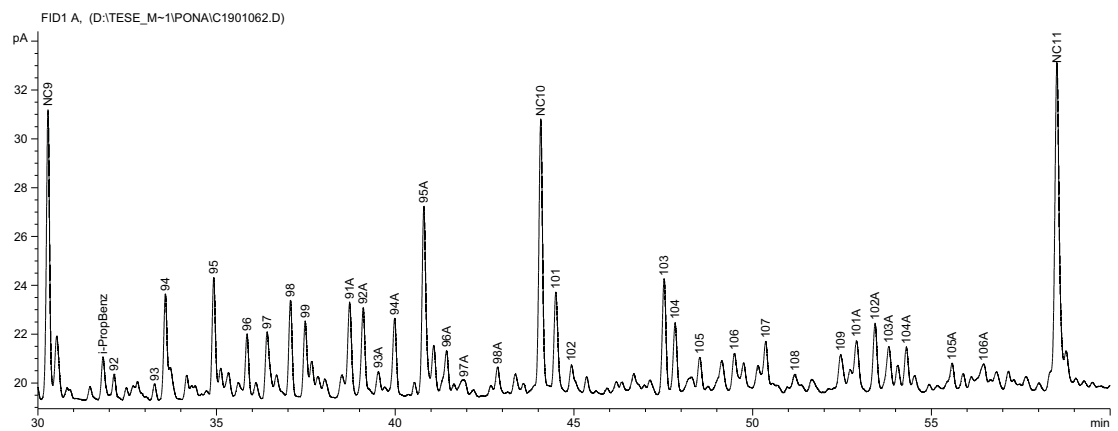
7-FSL-23-ES (1604-1847)



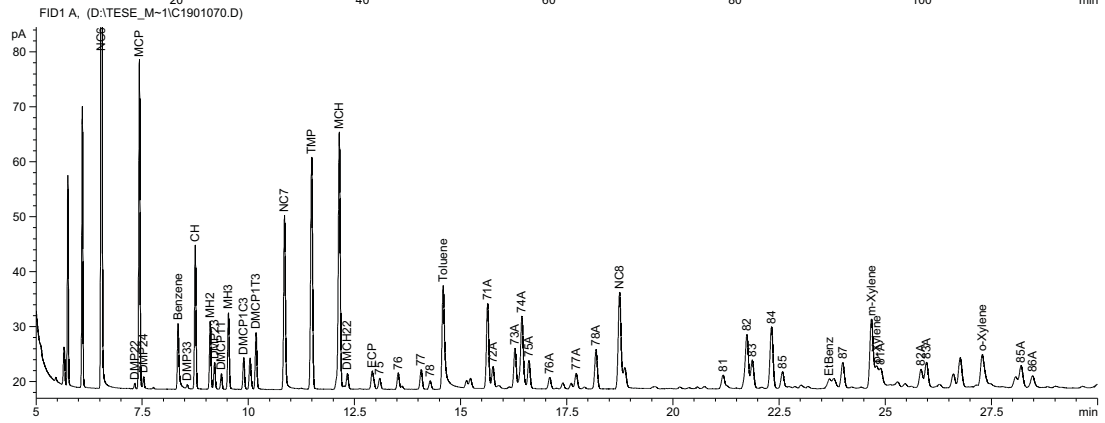
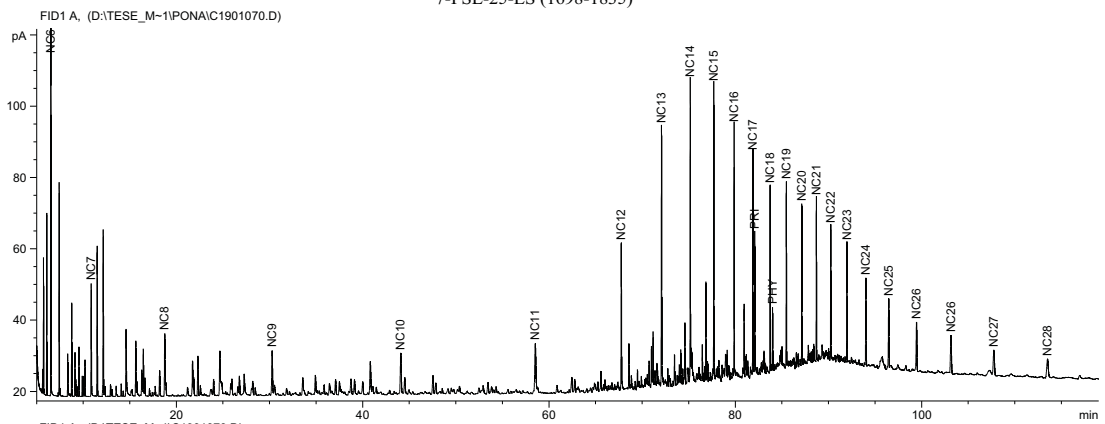


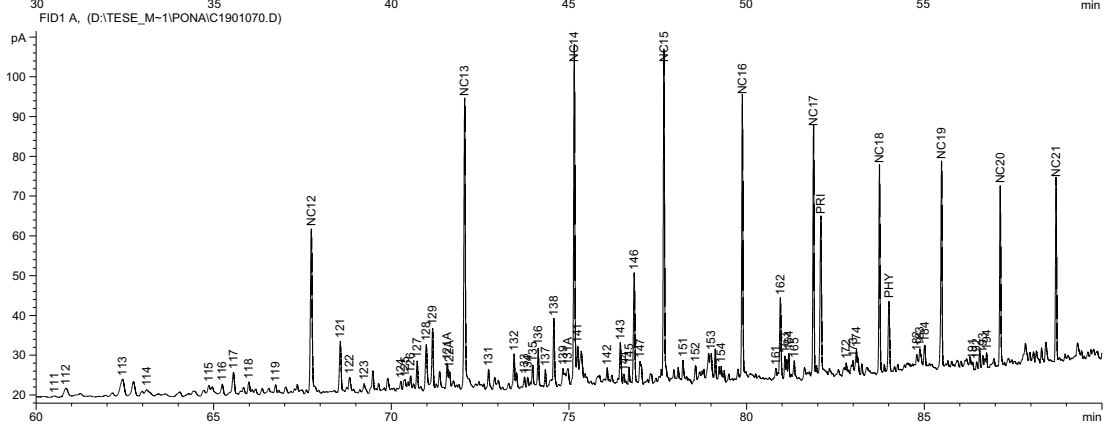
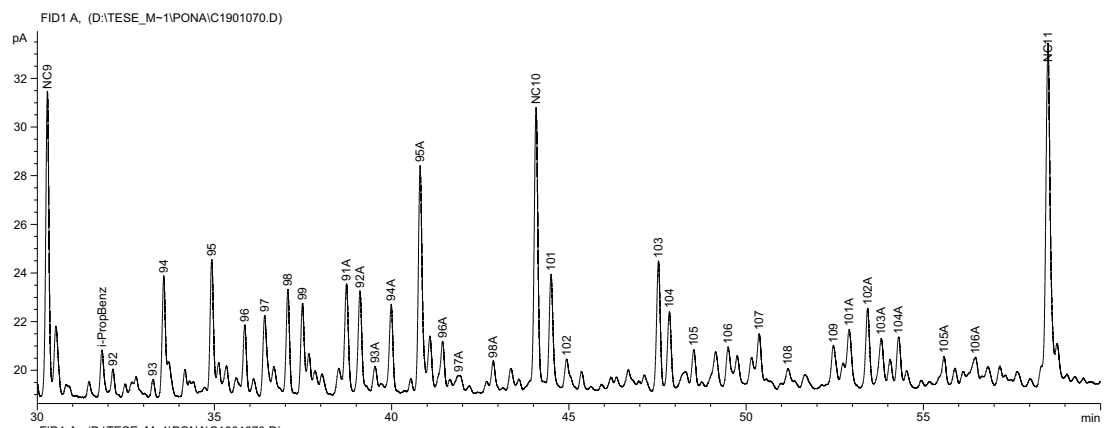
7-FSL-24-ES (1698-1835)



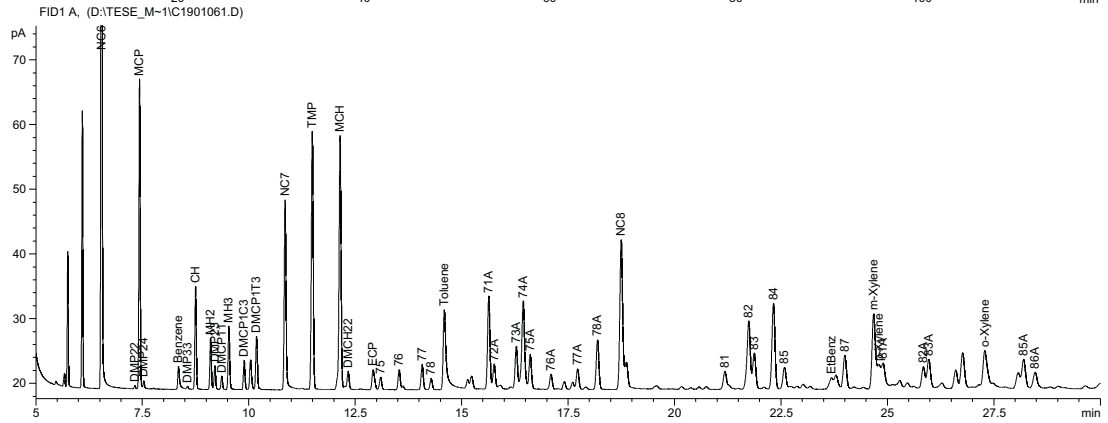
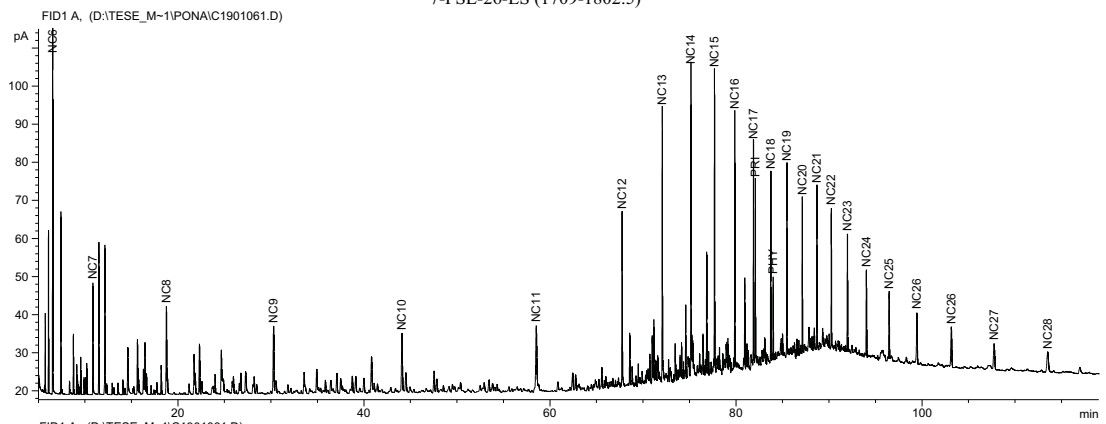


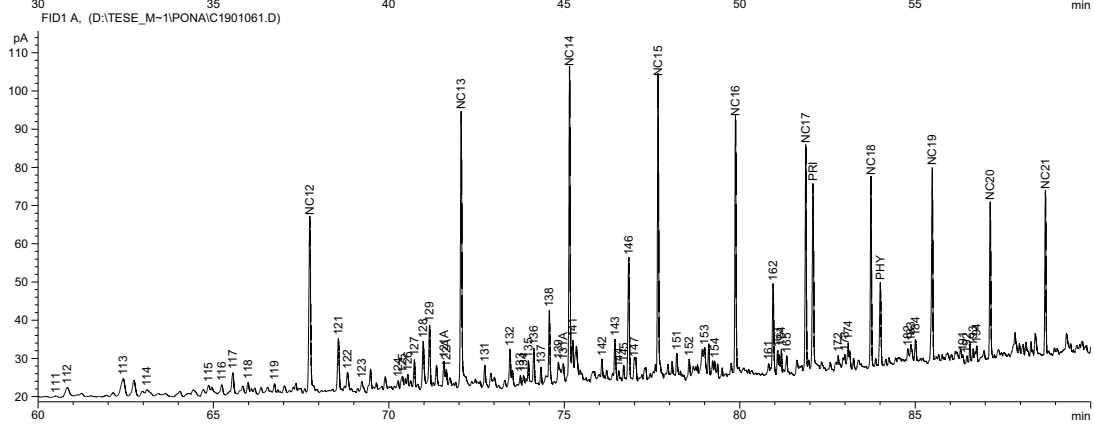
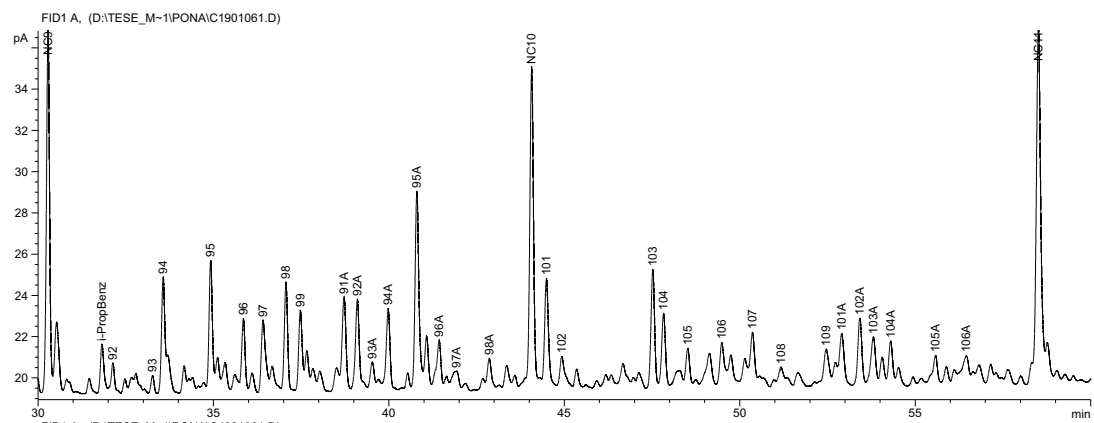
7-FSL-25-ES (1698-1835)



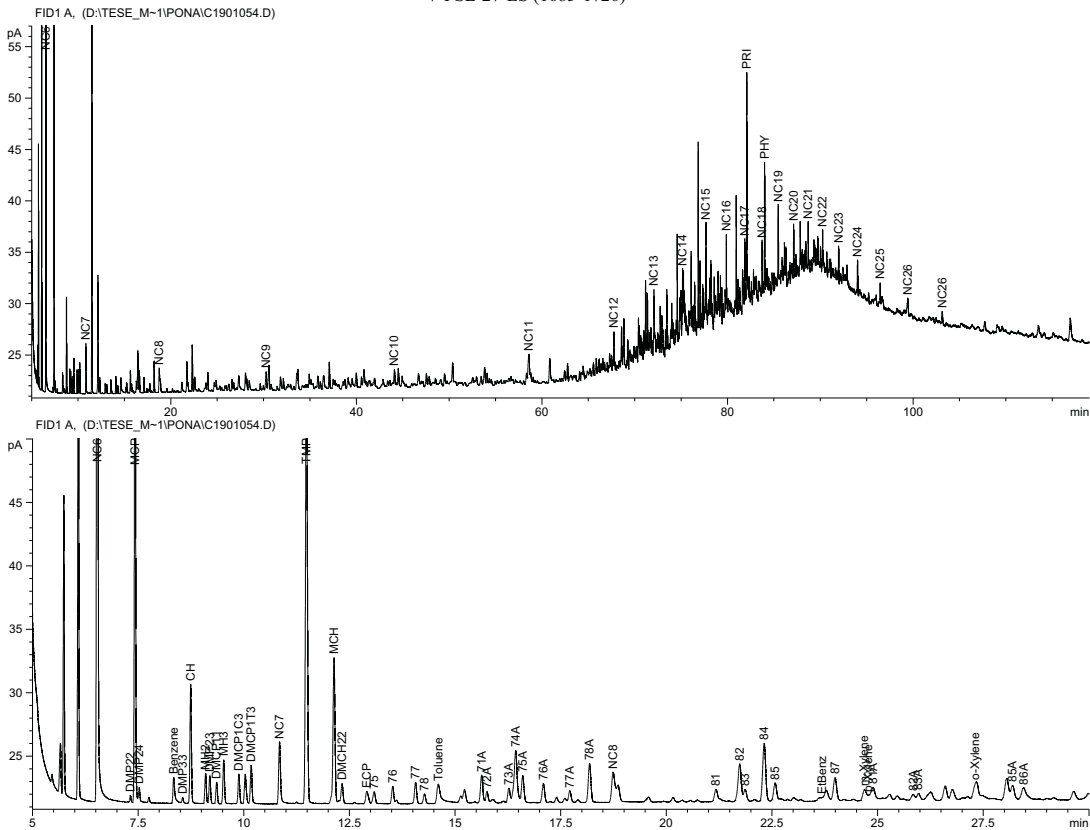


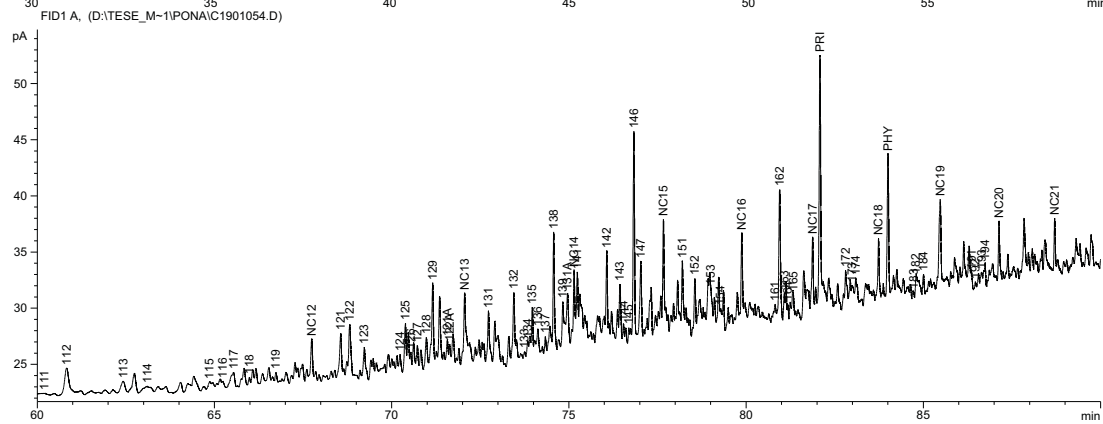
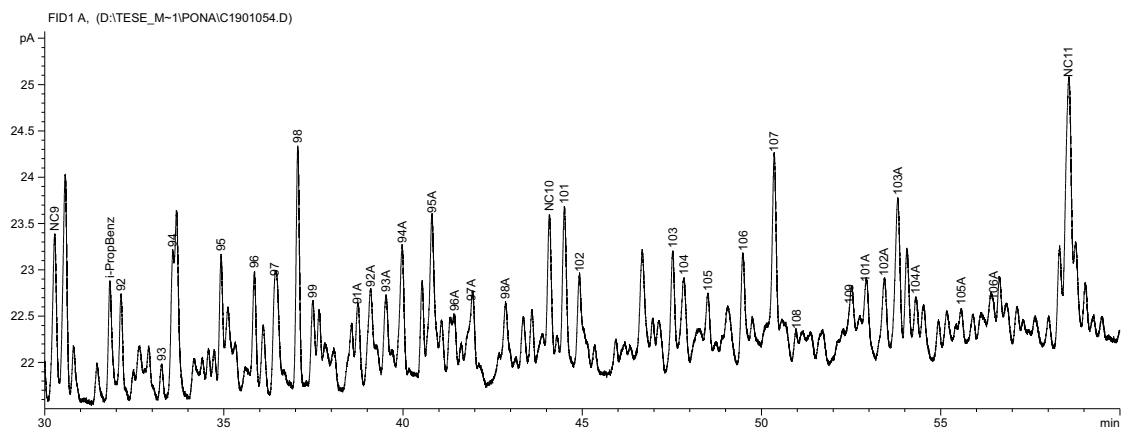
7-FSL-26-ES (1709-1802.5)



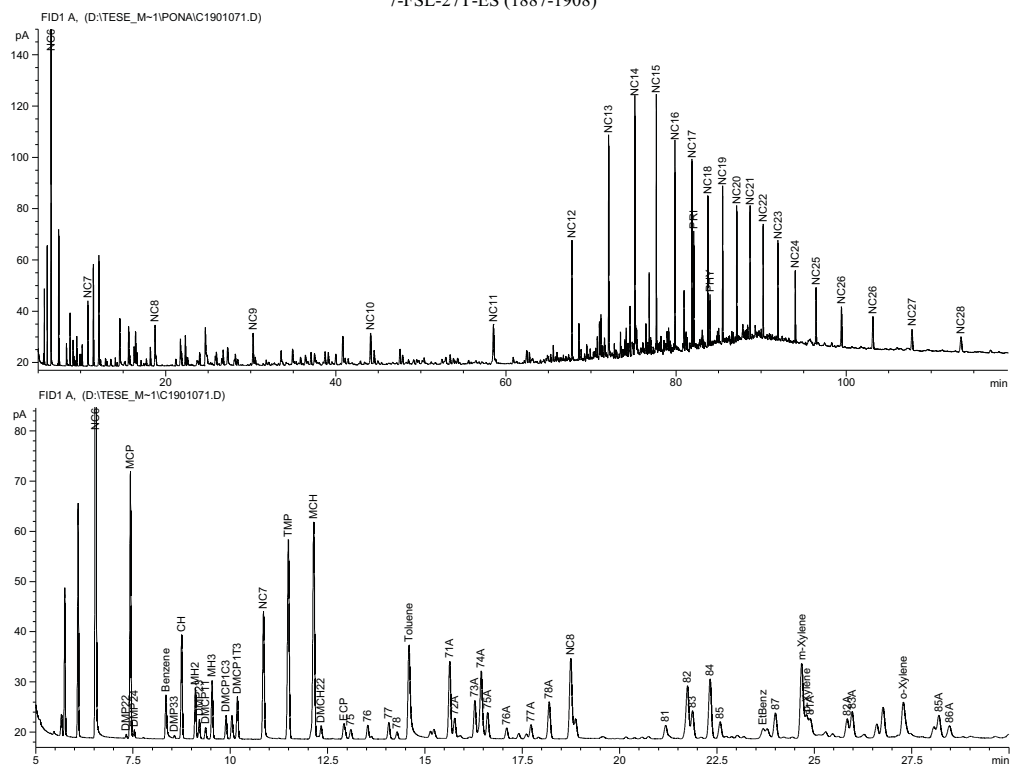


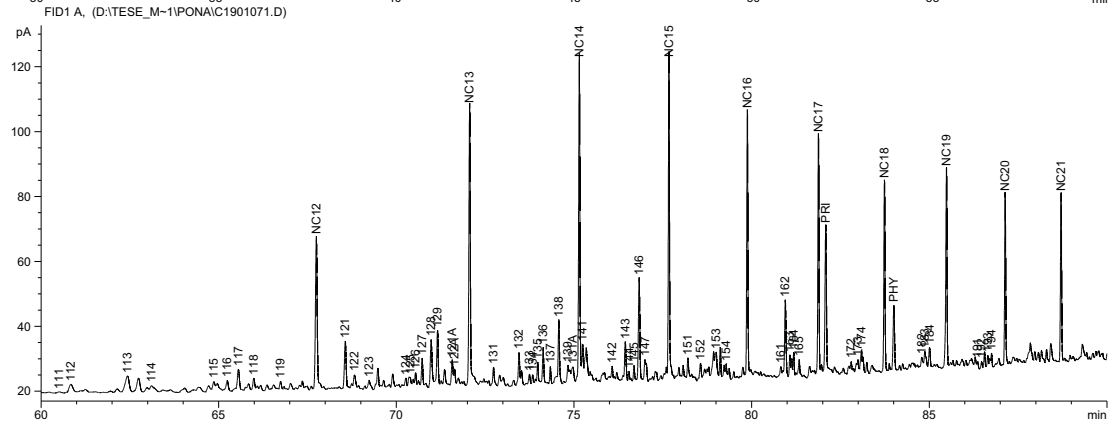
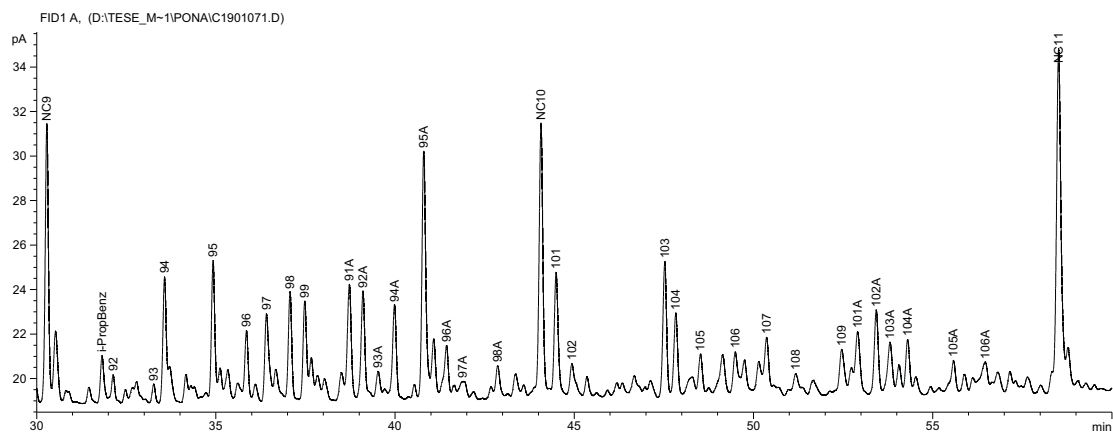
7-FSL-27-ES (1685-1726)



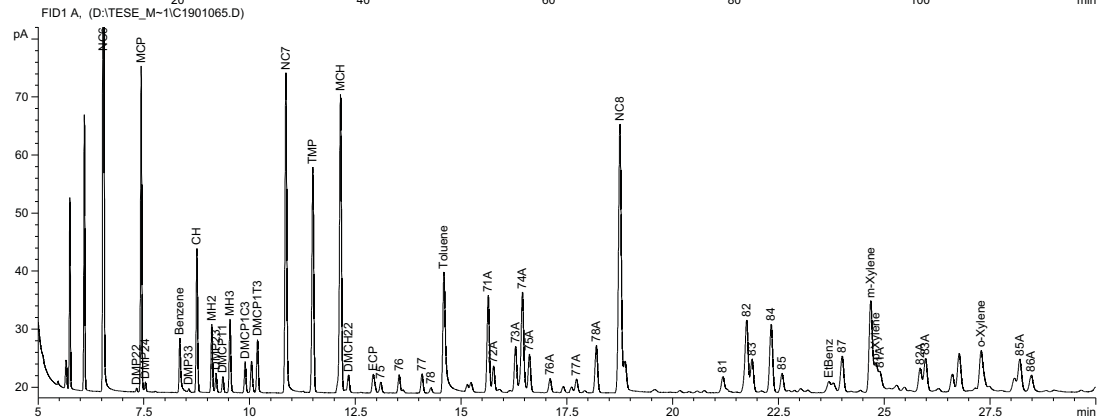
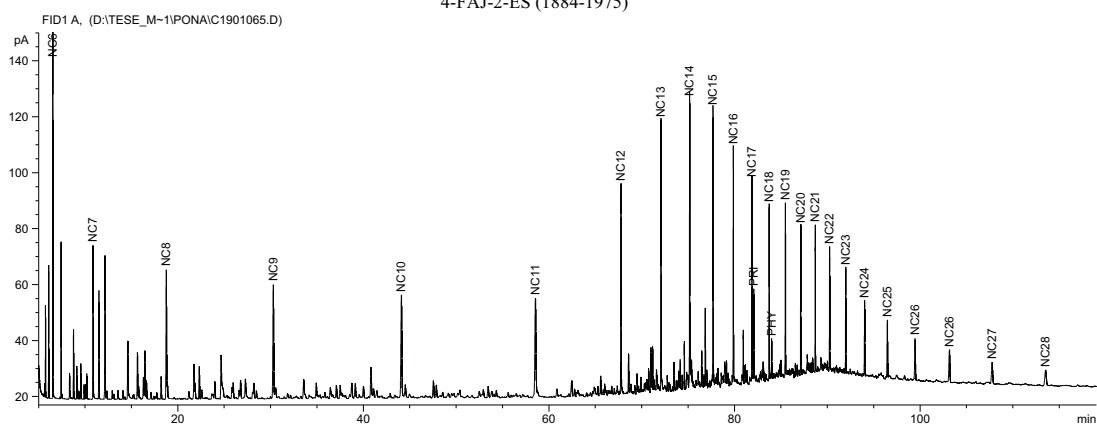


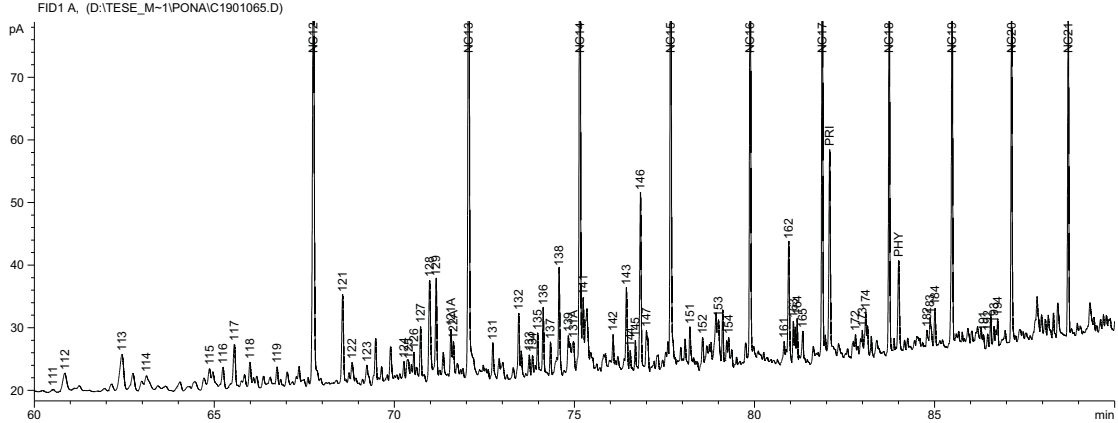
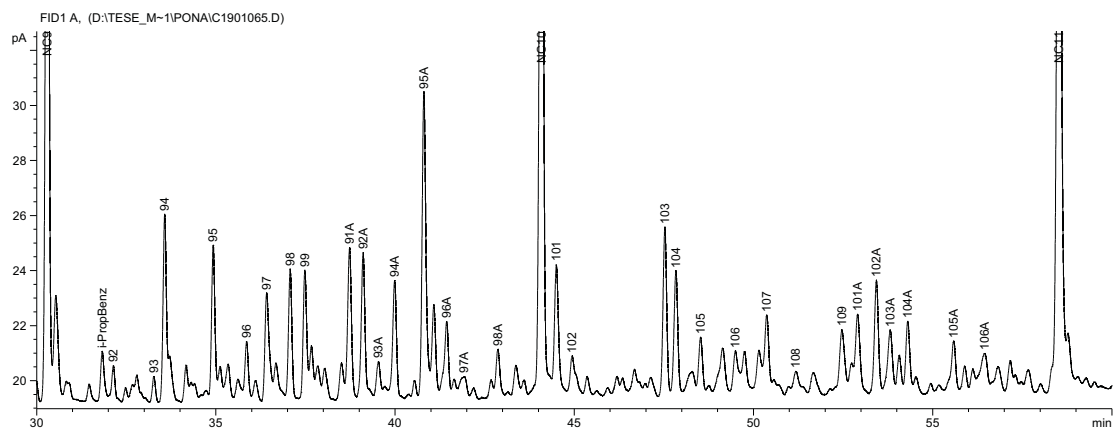
7-FSL-27T-ES (1887-1908)



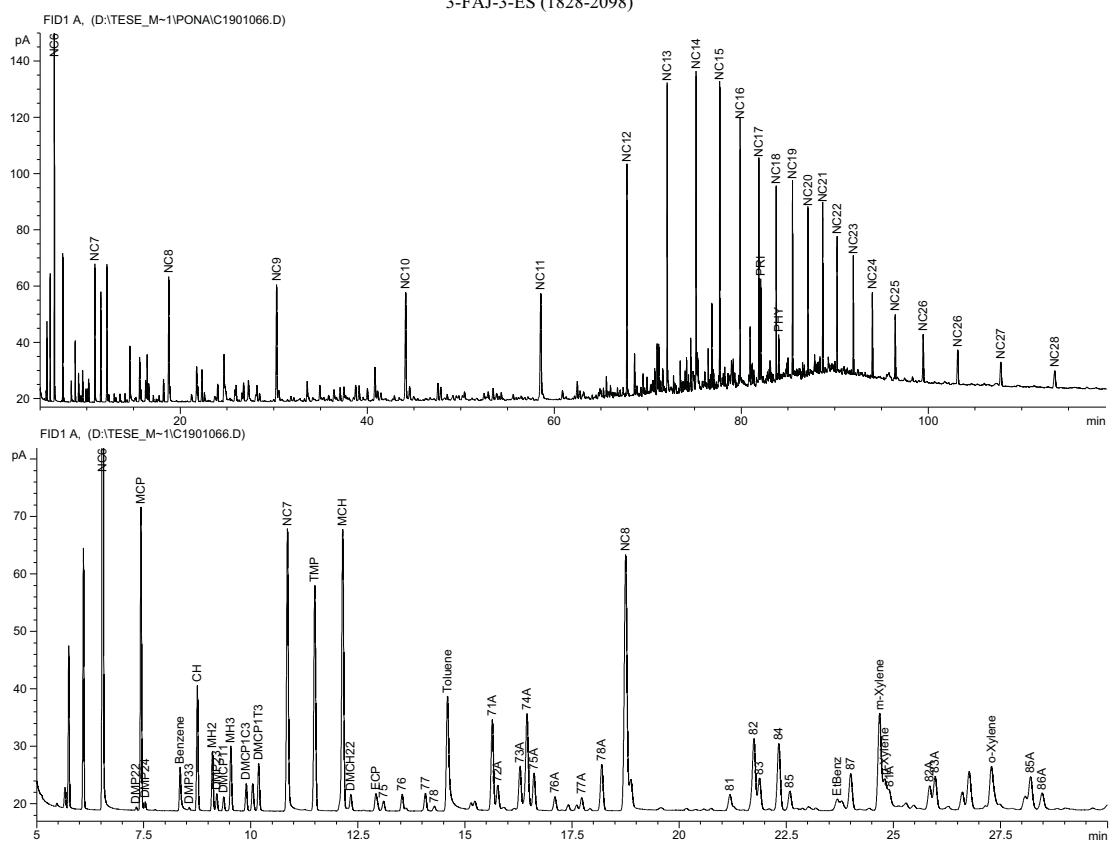


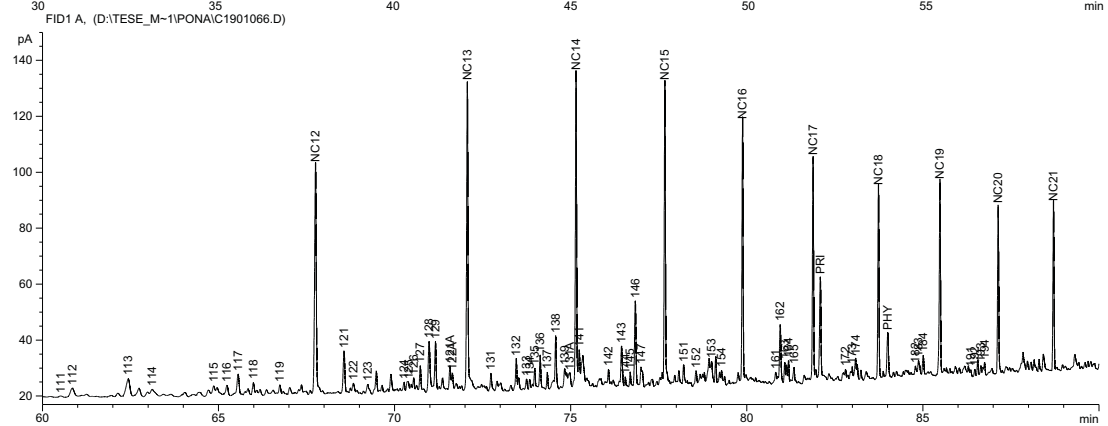
4-FAJ-2-ES (1884-1975)



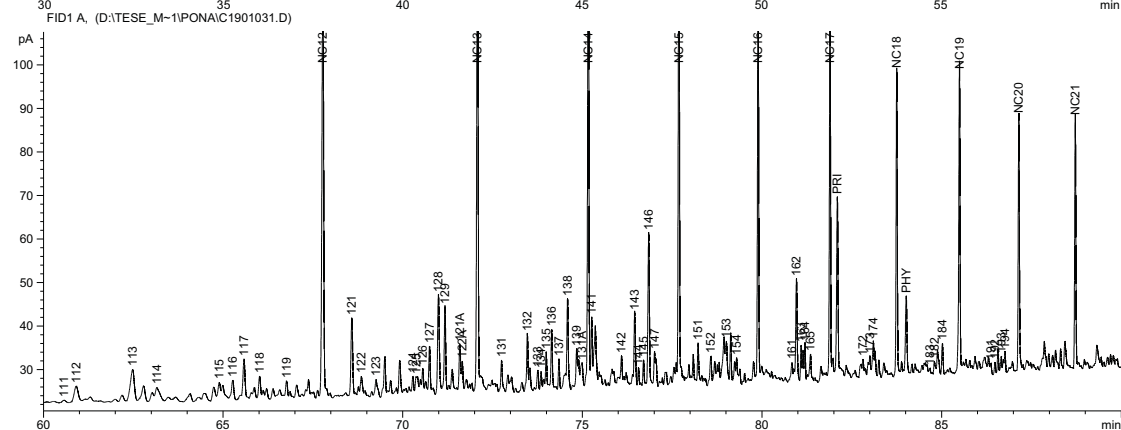
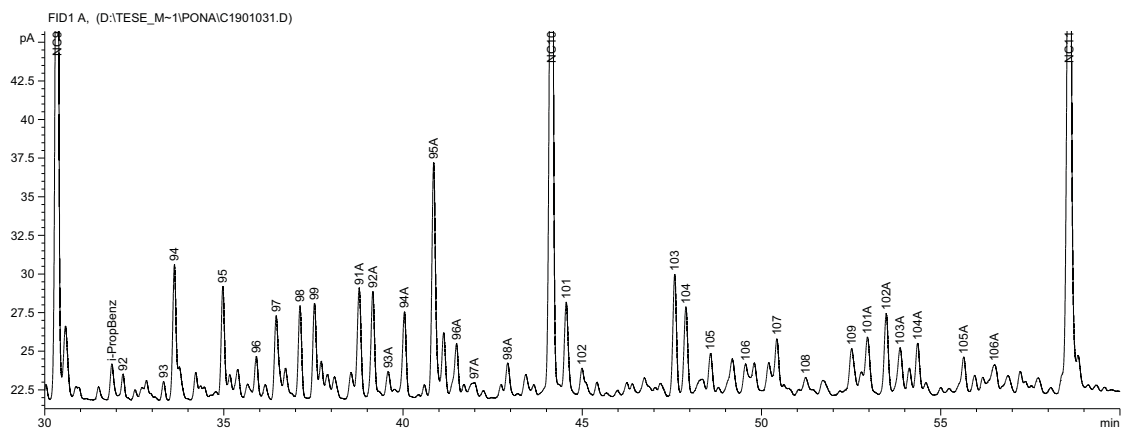


3-FAJ-3-ES (1828-2098)

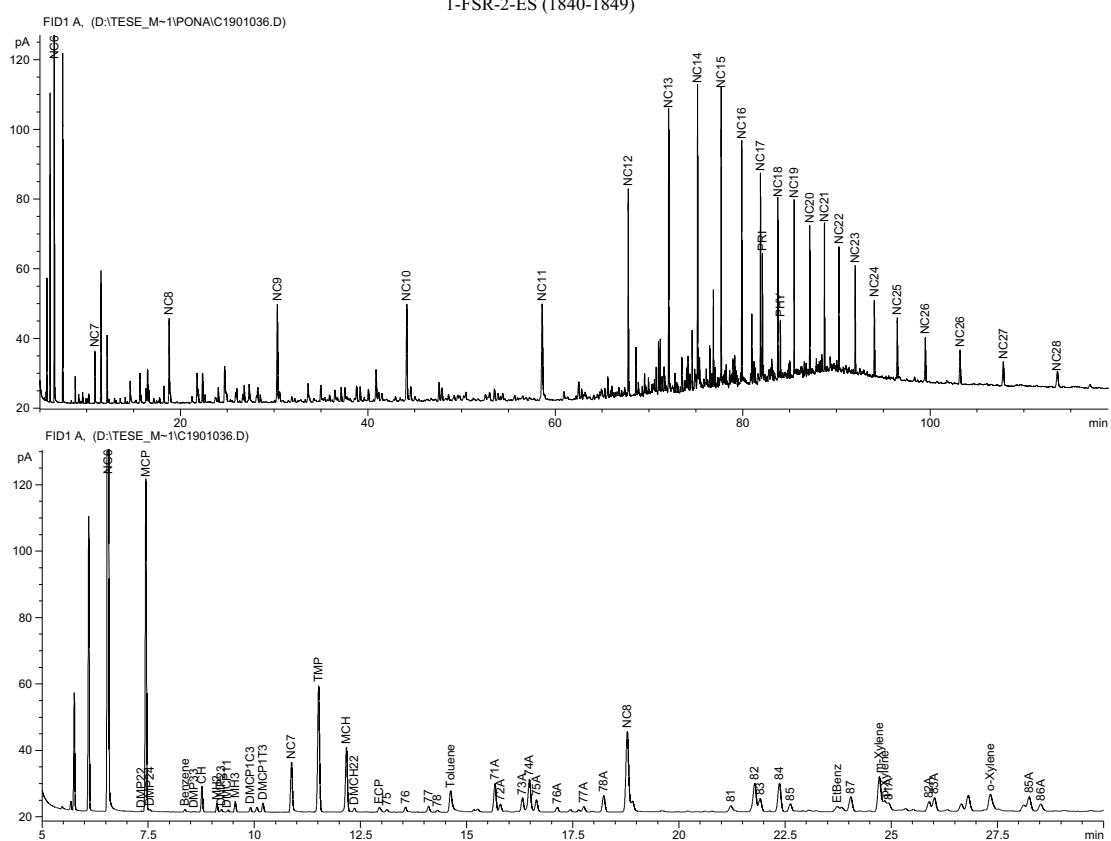


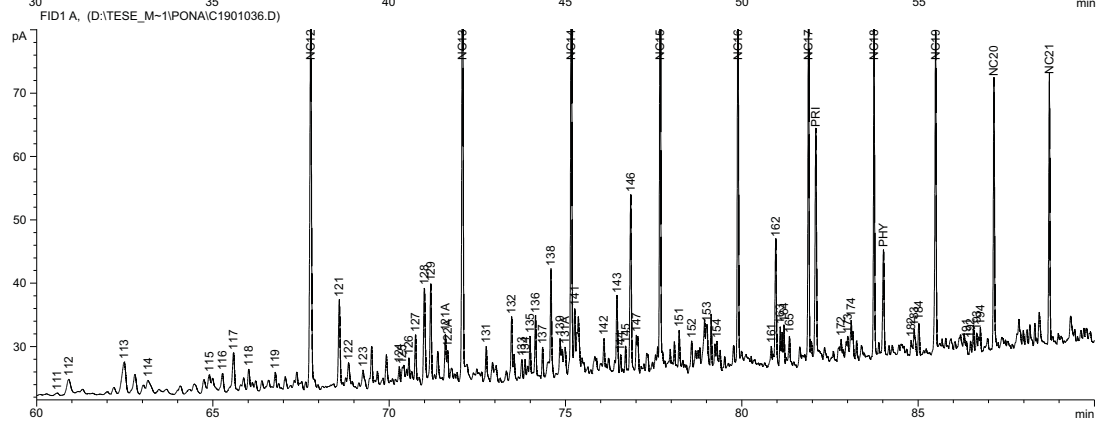
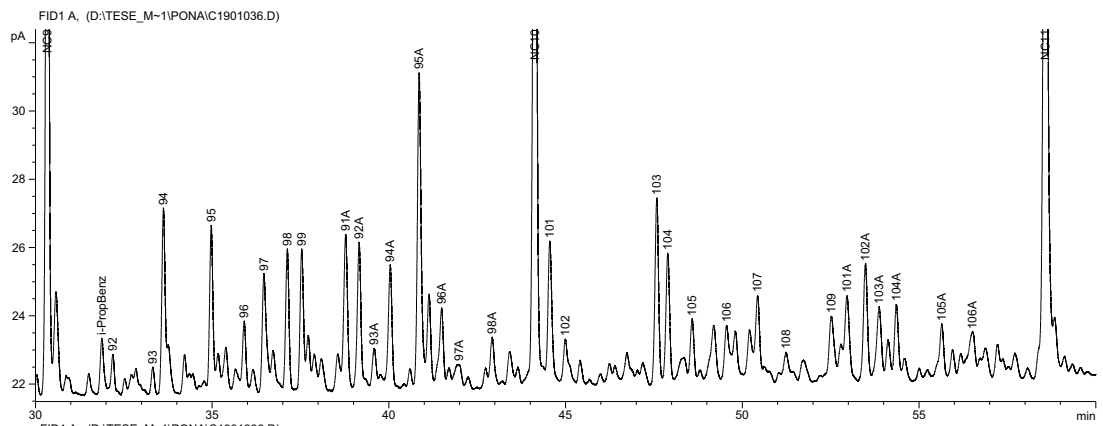


The figure displays two gas chromatograms. The top chromatogram, titled 'FID1 A, D:\TESE_M-1\PONA\IC1901031.D', shows a series of peaks labeled NC6 through NC28. The y-axis represents signal intensity in pA (0 to 160) and the x-axis represents time in minutes (0 to 120). The bottom chromatogram, also titled 'FID1 A, D:\TESE_M-1\PONA\IC1901031.D', shows a series of peaks labeled with chemical names and numbers, including DMF22, DMF24, MCH, Toluene, and various Xylenes. The y-axis represents signal intensity in pA (0 to 120) and the x-axis represents time in minutes (5 to 28).



1-FSR-2-ES (1840-1849)





FID1 A, (D:\TESE_M-1\PONA\C1901072.D)

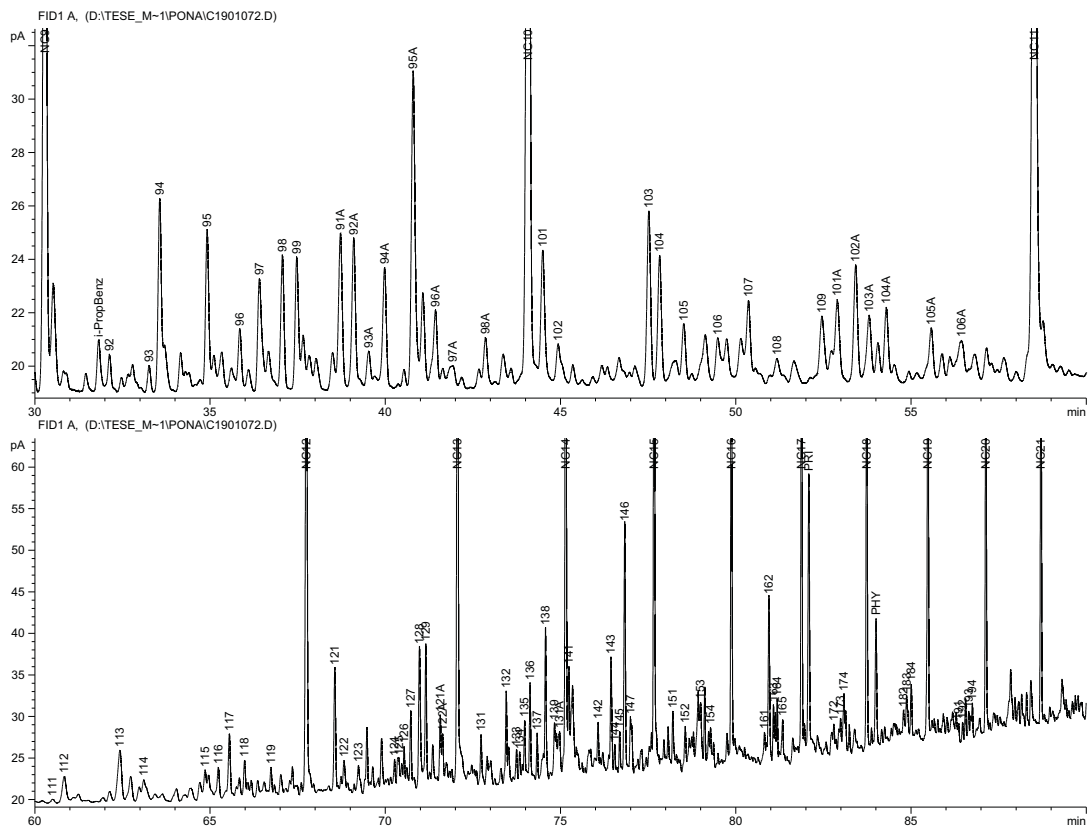
Chromatogram FID1 A shows peaks for NC7 through NC28. The y-axis is pA (0-140) and the x-axis is minutes (0-120). The peaks are labeled as follows:

Peak Label	Approximate Retention Time (min)
NC7	15
NC8	25
NC9	35
NC10	45
NC11	55
NC12	65
NC13	75
NC14	78
NC15	80
NC16	82
NC17	85
NC18	88
NC19	90
NC20	92
NC21	95
NC22	98
NC23	100
NC24	105
NC25	110
NC26	115
NC27	120
NC28	125

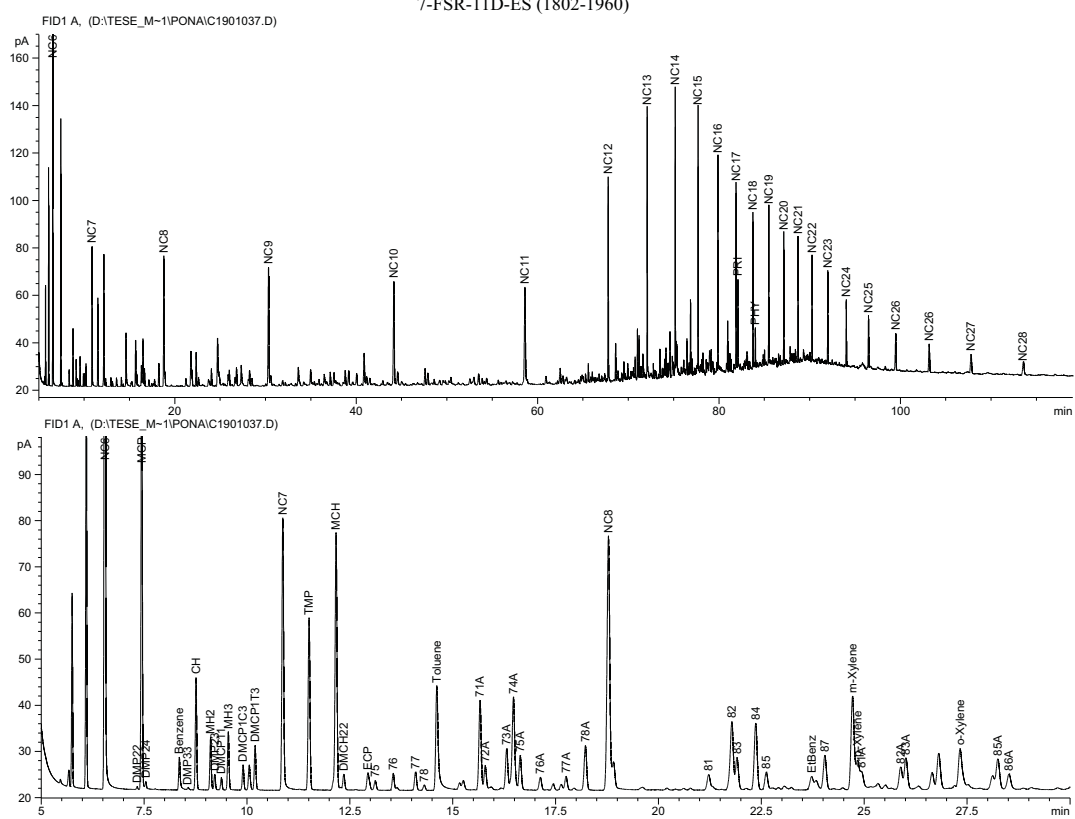
FID1 A, (D:\TESE_M-1\C1901072.D)

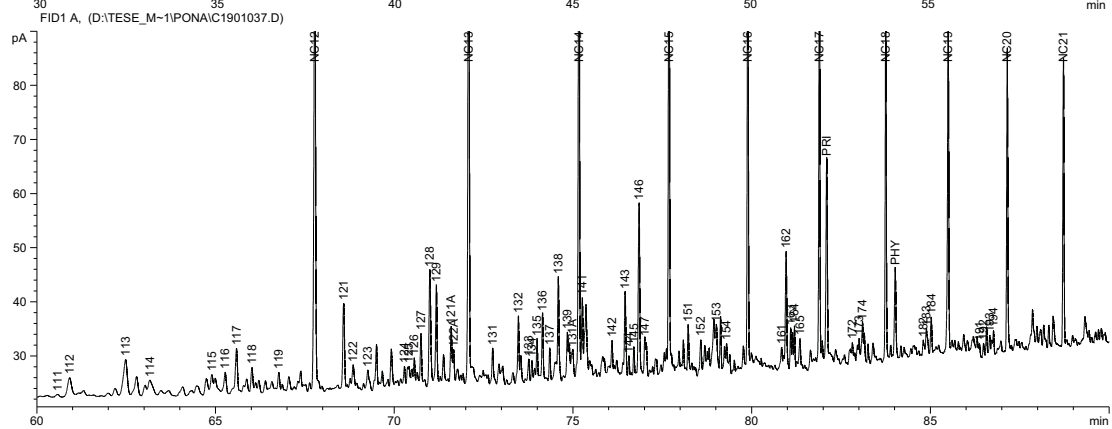
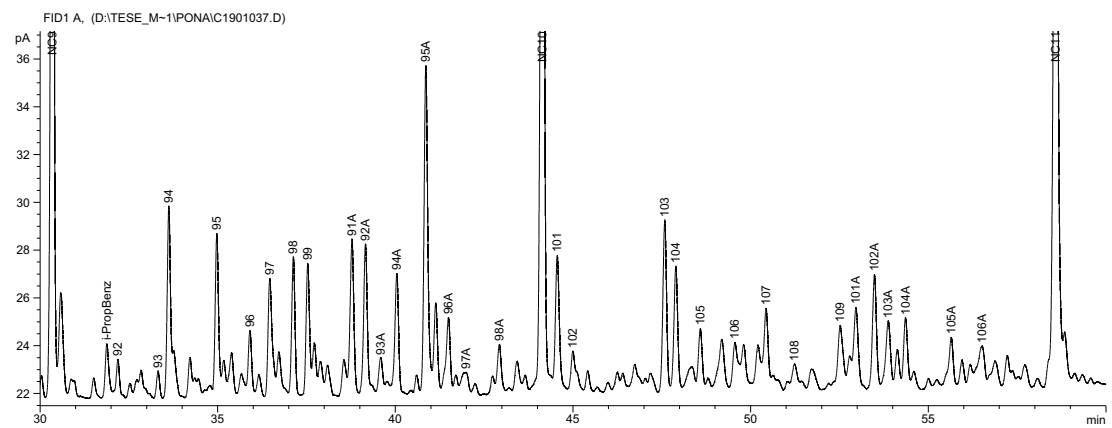
Chromatogram FID1 A shows peaks for various compounds. The y-axis is pA (0-80) and the x-axis is minutes (5-30). The peaks are labeled as follows:

Peak Label	Approximate Retention Time (min)
DMP22	6.5
MCP	7.5
NC7	11.5
MCH	13.5
DMCH22	14.5
ECF	15.5
76	16.5
77	17.5
78	18.5
79A	19.5
78A	20.5
76A	21.5
77A	22.5
78A	23.5
81	24.5
82	25.5
83	26.5
84	27.5
85	28.5
EBenz	29.5
87	30.5
m-Xylene	31.5
88A	32.5
89A	33.5
85A	34.5
86A	35.5



7-FSR-11D-ES (1802-1960)





1-IP-4-ES (1883-1921)

