

3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO

Óleo e gás: cruzando novas fronteiras

5 a 10 de outubro de 1986
Riocentro - Rio de Janeiro - Brasil

Patrocínio

Instituto Brasileiro de Petróleo - IBP
Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRÁS

NÚMERO

TT-72

TRABALHO

"ANÁLISE DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO PARA DETERMINAR A
ORIGEM E MIGRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS GASOSOS NAS BACIAS
SEDIMENTARES BRASILEIRAS"

AUTOR(ES)

- . Tikae Takaki
- . René Rodrigues
PETROBRÁS/CENPES

3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO

ANÁLISE DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO PARA DETERMINAR
A ORIGEM E MIGRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS GASOSOS
NAS BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

. Tikaé Takaki ¹. René Rodrigues ²RESUMO

A composição isotópica do metano de gases naturais é primariamente dependente do processo de formação do gás e do estágio de maturação da matéria orgânica presente na rocha geradora desses hidrocarbonetos. Na exploração geoquímica de superfície é importante definir a origem dos hidrocarbonetos liberados. Gases bioquímicos são facilmente diferenciados dos gases termoquímicos, por estes últimos serem isotopicamente mais pesados. Como a composição isotópica do metano não varia durante a migração, os gases migrados de profundidades maiores e de rochas geradoras mais maduras podem ser reconhecidos pelo seu relativo enriquecimento em ^{13}C .

ABSTRACT

The isotopic composition of methane from natural gases is primarily dependent on the process of gas formation and the stage of maturation of organic matter present in the hydrocarbon source rock. In the geochemical surface exploration it is important to define the origin of the gaseous hydrocarbon seeps. Biogenic gases are readily differentiated from thermogenic gases because the latter are isotopically heavier. As the isotopic composition of methane has not changed during migration, the migrated gases from deeper and more mature source rocks could be recognized by its relative ^{13}C enrichment, related to the increasing source rock maturation with the depth.

1. INTRODUÇÃO

A razão isotópica do carbono do metano de gases naturais depende principalmente do processo de formação desse gás (bacteriológico ou termoquímico), do tipo e do estágio de maturação da matéria orgânica presente na rocha geradora.

O metano formado bioquimicamente durante a fase de diagênese inicial (estágio imaturo) possui valores isotópicos de carbono mais negativos do que -50‰. O metano produzido termoquimicamente é caracterizado por valores isotópicos de carbono gradualmente mais positivos com aumento de

¹ Química de Petróleo da Petrobrás/CENPES.

² Geólogo, Geoquímico da Petrobrás/CENPES.



sua temperatura de formação. As mudanças da composição isotópica de metano durante a migração normalmente são desprezíveis (SCHOELL, 1983) (1).

Assim, a determinação da composição isotópica do carbono do metano, recuperado em subsuperfície ou em superfície, pode fornecer informações sobre a origem e a maturação da rocha geradora.

Vários trabalhos, tais como de COLOMBO *et alii*, 1969 (2); CLAYPOOL & KAPLAN, 1974 (3); STAHL & CAREY, 1975 (4); FUEX, 1977 (5), STAHL, 1977 (6); SCHOELL, 1979 (7); SCHOELL, 1980 (8); STAHL *et alii*, 1981 (9); SCHOELL, 1983, (10); entre outros, apresentam dados de isótopos de carbono em gases naturais e sobre sua aplicação na exploração do petróleo.

Neste trabalho são apresentadas, resumidamente, algumas conclusões daqueles autores e os resultados obtidos nas análises de gases naturais brasileiros.

2. MÉTODOS

O metano foi separado dos outros gases presentes por cromatografia e transferido para uma linha de preparação a vácuo, usando-se hélio como gás carreador.

Na linha de preparação sob fluxo contínuo de oxigênio, o metano foi oxidado com óxido de cobre (900°C) para produzir CO₂ e H₂O. A água resultante foi separada do dióxido de carbono a uma temperatura de gelo seco mantendo álcool e o CO₂ foi separado a uma temperatura de nitrogênio líquido.

A análise isotópica do carbono foi realizada em um espectrômetro de massa MAT-230 da Varian. Os dados isotópicos são representados com a notação δ , sendo

$$\delta \text{ (‰)} = \frac{R_a - R_s}{R_s} \times 1000$$

onde:

R_a = ¹³C/¹²C da amostra;

R_s = ¹³C/¹²C do padrão.

O padrão utilizado é o PDB (CRAIG, 1957) (10).

3. GASES BIOQUÍMICOS

Gases bioquímicos são produzidos nos estágios precoces da diagênese (reflectância da vitrinita $R_o < 0,6$), e sua formação é um processo comum da natureza. Os gases bioquímicos são geralmente caracterizados por baixo



conteúdo em C_2^+ (< 0,05%) e por valor isotópico $\delta^{13}C_1$ mais negativo do que -50 ‰ (fig. 1).

Alguns desses gases com valores de $\delta^{13}C$ do metano entre -60 ‰ a -50 ‰ podem ter significativas quantidades de hidrocarbonetos C_2^+ (>4,9%, SCHOELL, 1980)⁽⁸⁾. Tais hidrocarbonetos C_2^+ não são considerados de origem bioquímica (RICE, 1975⁽¹¹⁾, JANEZIC, 1979⁽¹²⁾). Isto sugere que o metano e os hidrocarbonetos C_2^+ foram produzidos termicamente em profundidades maiores, migraram e se misturaram, depois, com esses gases bioquímicos mais raros.

Os exemplos de composição isotópica do metano dos gases brasileiros mostram que eles não são de origem bioquímica (tabela I).

TABELA I.

DADOS ISOTÓPICOS DO CARBONO DO METANO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE GASES NATURAIS DE BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

Nº DA AMOSTRA	BACIA	IDADE	C_1 (%)	C_2^+ (%)	$\delta^{13}C_{PDB}$ (‰)
1	Ceará	Cretáceo Inferior	97,61	2,39	-49,4
2	Campos	Eoceno	63,64	34,89	-46,3
3	Campos	Eoc./Cretáceo Inf.	79,23	19,11	-45,4
4	Campos	Eoc./Cretáceo Sup.	73,08	25,27	-45,5
5	Campos	Cretáceo Inf.	76,48	23,52	-45,2
6	Campos	Cretáceo Inf.	74,63	25,37	-43,5
7	Campos	Eoceno	76,27	11,56	-43,4
8	Campos	Cretáceo Sup.	73,64	24,73	-43,2
9	Espírito Santo	Cretáceo Inf.	94,13	4,47	-42,7
10	Amazonas	Carbonífero Sup.	88,23	9,83	-40,1
11	Santos	Cretáceo Sup.	86,91	12,59	-36,5
12	Amazonas	Carbonífero Sup.	98,32	1,68	-35,5
13	Barreirinhas	Cretáceo Inferior	90,93	8,09	-34,3

4. GASES TERMOQUÍMICOS

Gases termoquímicos são produzidos termicamente durante o estágio diagenético maturo (reflectância da vitrinite $R_o = 0,6 - 1,35$) e senil (reflectância da vitrinite $R_o > 1,35$) (fig. 1).

Durante o estágio maturo (janela de geração de óleo), esses gases são caracterizados pelo conteúdo de hidrocarbonetos C_2^+ maior do que 5,0% e valores de $\delta^{13}C_1$ do metano entre -50 ‰ e -40 ‰. Com o aumento da maturação térmica os valores de $\delta^{13}C$ tendem a ser sistematicamente mais positivos (< 40 ‰), e a composição do gás torna-se gradativamente mais

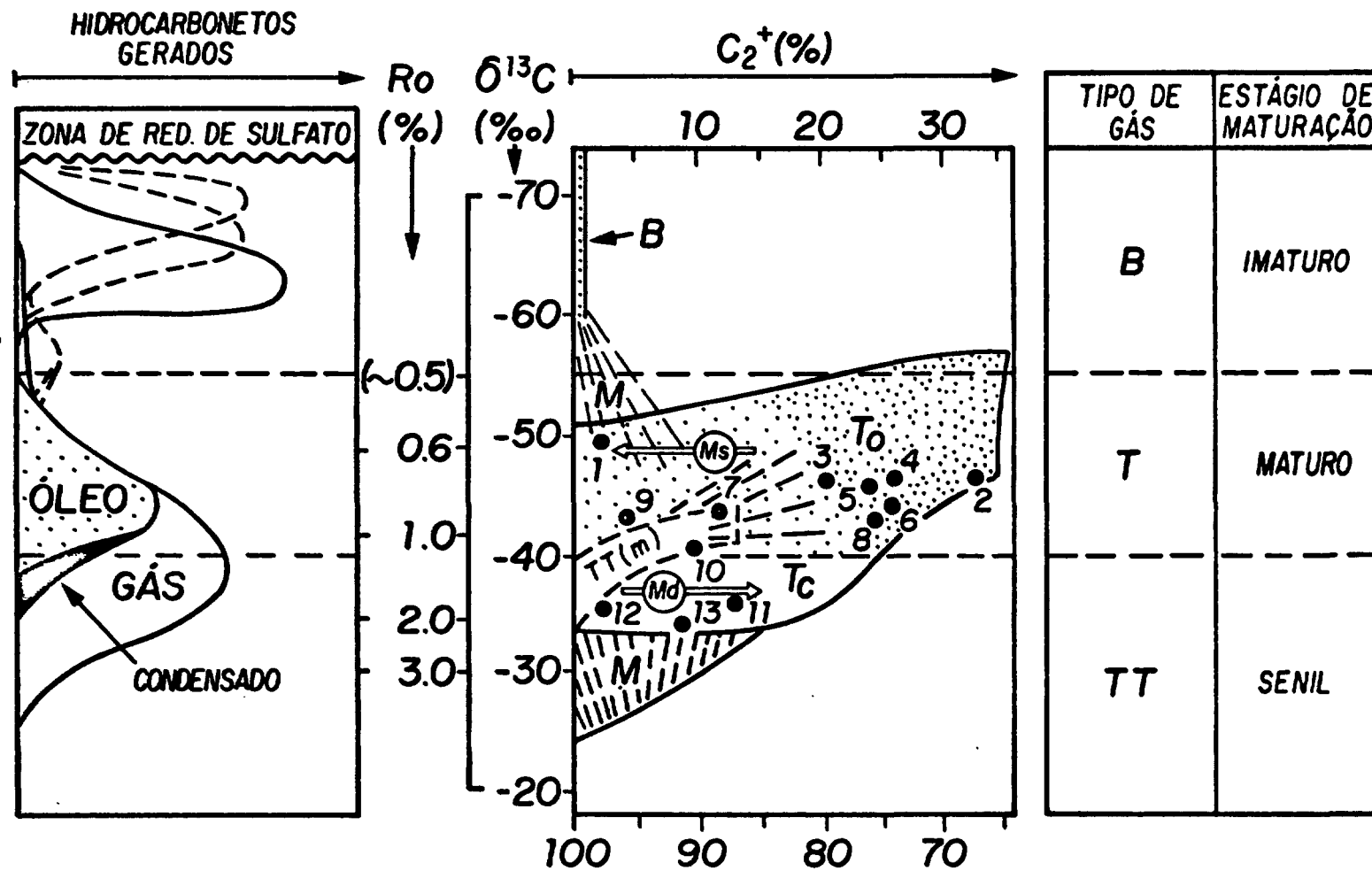


Fig. 1 - Caracterização genética dos gases naturais (adaptado de SCHOELL, 1983 *op.cit.*). Para identificação das amostras de gás (1) veja a tabela I. R_o = valor da refletância da vitrinita (Z); B = gás bioquímico; T, TT = gás termoquímico; T_0 = gases associados com óleo; T_C = gases associados com condensados; M = mistura de gases; M_s = gases associados migrados e que perderam parte dos hidrocarbonetos C_2^+ ; M_d = gases secos profundos que migraram para a zona mais rasa e ganharam hidrocarbonetos C_2^+ .





seca, isto é, o conteúdo de hidrocarbonetos C_2^+ decresce em relação ao metano.

A determinação da composição isotópica do metano e a composição química dos gases naturais brasileiros revelaram a origem termoquímica destas, a partir de diferentes níveis de maturação (tabela I, fig. 1). Com base nesses dados e informações geológicas, somente os gases recuperados na Bacia do Amazonas (amostras 1) e 12, fig. 1) podem ser considerados autóctones, isto é, o reservatório e a rocha geradora estão mais ou menos no mesmo nível de maturação, como mostrado pelos parâmetros fornecidos pela composição isotópica do metano e pelos valores de reflectância da vitrinita da rocha geradora. Usando-se parâmetros de maturação da composição isotópica do carbono (relação entre composição isotópica do metano e os valores de reflectância da vitrinita - R_o - da rocha geradora associada), as acumulações de gás 10 e 12 foram originadas de rochas geradoras com valores de R_o em torno de 1,2 e 1,9 respectivamente.

Os outros gases não são autóctones, pois migraram de rochas geradoras mais profundas e mais maduras.

5. GASES MIGRADOS

A composição isotópica do metano termoquímico é primariamente dependente do estágio de maturação e do tipo de matéria orgânica presente na rocha geradora. Segundo SCHOELL, 1983⁽¹⁾, o valor isotópico do metano não se altera durante a migração. Portanto, o metano migrado de rochas geradoras mais maduras e mais profundas pode ser reconhecido por seu relativo enriquecimento em ^{13}C .

As amostras de gás de 1 a 9 foram recuperadas nas seqüências sedimentares imaturas das bacias do Ceará, Campos e Espírito Santo. Os dados isotópicos do metano e da composição química desses gases naturais mostram que eles são gases termoquímicos associados a óleo (fig. 1), que migraram, através de falhas, para rochas-reservatório mais rasas dentro de uma seqüência diageneticamente imatura.

A depleção dos hidrocarbonetos C_2^+ nas amostras 1,7 e 9 comparada com as outras amostras de gases, provavelmente pode ser explicada pelas perdas destes compostos durante a migração, enquanto a composição isotópica do metano permanece inalterada (fig. 1). Nesta situação, o efeito da migração resulta num deslocamento ao longo do eixo C_2^+ do gráfico ou ao longo das linhas de mistura.



Nas bacias de Santos e Barreirinhas, as amostras de gás (11 e 13, respectivamente) foram recuperadas de arenitos situados dentro do estágio dia genético maturo (zona de geração de óleo). Estes gases mostram valores isotópicos de maturação mais avançados (R_o em torno de 1,9) do que os medidos nas rochas geradoras próximas desses reservatórios (R_o entre 0,7 e 0,9). Esse fato indica uma migração a partir de rochas geradoras mais maduras e mais profundas. No gráfico que utiliza os valores de $\delta^{13}C$ do metano e a composição química dos gases recuperados observa-se que eles são gases de origem termoquímica associados a condensados, originários de rochas geradoras com valores de reflectância da vitrinita (R_o) em redor de 1,9 (fig.1). Outro possível tipo de migração de origem profunda diz respeito àqueles casos em que gases com essa origem, secos e não associados, migram para a zona de ocorrência de óleo (zona madura) e enriquecem-se em constituintes C_2^+ .

6. PROSPECÇÃO DE SUPERFÍCIE

A prospecção geoquímica de superfície é baseada no conceito de difusão de hidrocarbonetos leves de acumulações em subsuperfície em direção à superfície da terra. A história da geologia do petróleo tem mostrado que as exsudações de hidrocarbonetos ocorrem em muitas das maiores regiões produtoras de óleo do mundo (HUNT, 1979) (¹³). Os gases são os componentes mais móveis do petróleo e, devido a essa mobilidade dos hidrocarbonetos gasosos, migram ao longo de falhas e fraturas para a superfície e, então, podem fornecer indícios da presença de hidrocarbonetos em subsuperfície. Como demonstrado anteriormente, a composição química de gases maduros pode, provavelmente, sofrer mudanças durante a migração pela perda de hidrocarbonetos C_2^+ , enquanto a composição isotópica do carbono do metano se mantém inalterada. Assim, a utilização dos dados isotópicos do carbono do metano de amostras de sedimentos próximos à superfície pode possibilitar a determinação de origem de sua rocha geradora e melhorar consideravelmente as conclusões dos estudos de exploração geoquímica de superfície.

7. CONCLUSÕES

Muitos dos óleos recuperados das bacias sedimentares brasileiras não são autóctones, mas migraram através de falhas de rochas geradoras mais profundas para rochas-reservatório mais rasas.

Usando-se a determinação isotópica do metano de amostras próximas à superfície ou dos gases naturais dos reservatórios, seria possível identificar a origem desses gases e, a partir de um perfil de maturação da área



estudada (dados de reflectância da vitrinita ou do índice de alteração térmica), predizer de onde (profundidade aproximada) o gás foi gerado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (¹) SCHOELL, M. - 1983. Isotope techniques for tracing migration of gases in sedimentary basins. *J. Geol. Soc. London*, 140: 415-22.
- (²) COLOMBO, U.; GAZZARRINI, F.; GONFIANTINI, R.; TONGIORGI, E. & CAFLISCH, L. - 1969. Carbon isotopic study of hydrocarbons in Italian natural gases. In: SCHENK, P.A. & HAVENAR, I., ed. *Advances in organic geochemistry, 1968*. Oxford, Pergamon, p. 499-516.
- (³) CLAYPOOL, G.E. & KAPLAN, I.R. - 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: KAPLAN, I.R., ed. *Natural gases in marine sediments*. New York, Plenum, p. 99-139.
- (⁴) STAHL, 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. *Chem. Geol.*, 16: 257-67.
- (⁵) FUEX, A.N. - 1977. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Explor.*, 7 (2): 155-98.
- (⁶) STAHL, W.J. - 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chem. Geol.*, 20: 121-49.
- (⁷) SCHOELL, M. - 1979. Dual origin of natural gases in Subalpine Basins. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, Houston, Texas, 1979. *Proceedings*. Tulsa.
- (⁸) SCHOELL, M. - 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44(5): 649-61.
- (⁹) STAHL, W.J.; FABER, E.E.; CAREY, B.D. & KIRKSEY, D.L. - 1981. Near-surface evidence of migration of natural gas from deep reservoirs and source rocks. *Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 65(9): 1543-50.
- (¹⁰) CRAIG, H. - 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 12 (1/2): 133-49.
- (¹¹) RICE, D.D. - 1975. Significance of origins of natural gases of Montana Plains. *Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 59(5): 921.
- (¹²) JANEZIC, G.G. - 1979. Role of biogenic light hydrocarbon generation in near-surface prospecting. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, Houston, Texas, 1979. *Proceedings*. Tulsa.
- (¹³) HUNT, J.M. - 1979. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, Freeman.