

7 DISCUSSÃO DOS PARÂMETROS DE FONTE E MATURAÇÃO DOS PETRÓLEOS NO CAMPO DE CEXIS

Neste capítulo, interpretam-se os resultados geoquímicos e de análises PVT referentes às amostras de gás e óleo oriundas do Campo de Cexis da Bacia do Recôncavo. Como dito anteriormente, esses dados foram disponibilizados através do banco de dados dos laboratórios do CENPES da Petrobras. No total, provenientes de 33 poços, foram investigadas 38 amostras de óleo e 27 amostras de gás. As análises geoquímicas realizadas para as amostras de gás foram: composição molar e composição isotópica do carbono. Já as análises geoquímicas realizadas nas amostras de óleo abrangeram: cromatografia gasosa utilizando o método Carburane, biomarcadores saturados, biomarcadores aromáticos, hidrocarbonetos poliaromáticos, diamantoides e razão isotópica do carbono em óleo total. Sobre a análise PVT, destaca-se a determinação do grau API através de um densímetro digital. A maioria das amostras encontra-se na Formação Candeias (Membro Gomo), com apenas três amostras (duas de óleo e uma de gás) na Formação Maracangalha (Membro Caruaçu).

7.1 Fração Líquida do petróleo

7.1.1 Parâmetros de fonte

Neste item apresentam-se os parâmetros geoquímicos indicadores de fonte dos óleos e faz-se uma investigação das relações entre os parâmetros físicos e moleculares dos óleos do Campo de Cexis.

Na Figura 102, observam-se os gráficos de parafinidade *versus* aromaticidade e da razão Pristano/Fitano *versus* isótopos de carbono do óleo total. No gráfico de parafinidade

versus aromaticidade (THOMPSON, 1987) constata-se que as amostras de óleo do Campo de Cexis apresentam-se muito mais parafínicas do que aromáticas, o que é esperado para um óleo de origem lacustre, principalmente em óleos que exibem evidências de alta maturação térmica. O gráfico da razão Pristano/Fitano *versus* isótopos de carbono do óleo total é usado comumente para correlacionar óleos (Figura 102). Com os óleos do Campo de Cexis, nota-se que foi possível concatenar a maioria dos grupos analisados, com exceção do Grupo 4, no qual se verificou uma maior dispersão dos dados (-31,9 a -29,7 ‰). O Grupo 1 apresenta isótopos do óleo total que variam de -30,1 a -29,3 ‰, enquanto que o subgrupo 2a, -30,5 a -30,2 ‰; o subgrupo 2b, -29,7 a -28,9 ‰; o subgrupo 2c, -30,5 a -29,4 ‰; o subgrupo 2d possui isótopos de -29,2 ‰; o subgrupo 2e, -29,3 ‰; o Grupo 3, varia de -32,1 a -31,7 ‰; o Grupo 4, varia de -31,9 a -29,7 ‰; e o Grupo 5, -31,9 ‰. A amplitude dos valores dos isótopos de carbono do óleo total entre os grupos é de 3,2 ‰, marcada pelos grupos 3 (-32,1 ‰) e 2b (-28,9 ‰). Sabe-se que óleos derivados de matéria orgânica terrígena são isotopicamente mais negativos (< -28 ‰) que os marinhos, uma vez que os principais constituintes das plantas terrestres são, em sua maioria, isotopicamente mais leves do que nas plantas marinhas (AGUIAR, 2005). Sabe-se também que óleos oriundos de ambientes lacustres são frequentemente oscilantes, decorrente de diversas variações possíveis na abundância do carbono e no ciclo do carbono desses ambientes, que podem refletir a variação de anoxia, salinidade, confinamento, etc. (COLLISTER *et al.*, 1994; MELLO *et al.*, 1994; PICARELLI e ABREU, 2012). Os dados do Campo de Cexis retratam esses valores variantes típicos de ambiente lacustre, pois uma diferença de 3 ‰ entre os dados de isótopo em óleo total é muito grande para se tratar de maturação. Uma diferença desta magnitude representa provavelmente o aporte de fácies orgânicas díspares dentro de um ambiente lacustre (WHITICAR, 1994).

Examinando o gráfico Pristano/Fitano contra os isótopos de carbono em óleo total da Figura 102 e os gráficos das razões Hopanos/Esteranos e Gamacerano/Hopanos *versus* isótopos do óleo total da Figura 7.2, verifica-se que os óleos do Campo de Cexis podem ser agrupadas em duas fácies orgânicas diferentes: A e B, possivelmente derivados de variações climáticas do ambiente lacustre, no qual as rochas geradoras foram depositadas.

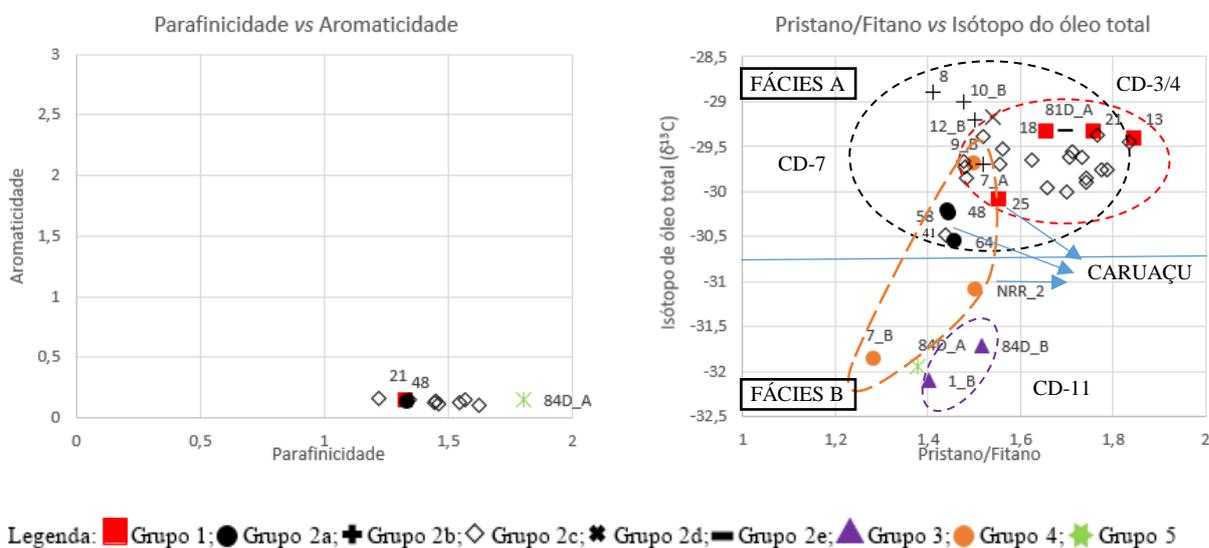
- Fácies A: inclui os óleos dos grupos 1 e 2 e uma amostra do Grupo 4 (7A), com o isótopo estável de carbono do óleo total, em torno de -29,5 ‰;

- Fácies B: contempla amostras de óleo dos grupos 3, 4 e 5, com isótopos de carbono do óleo total, variando de -30,8 ‰ a -32,1 ‰.

Destaca-se que os óleos da fácies orgânica A são oriundo das zonas de produção Caruaçu, CD-3/4 (Grupo 1) e CD-7 (Grupo 2); e que os óleos da fácies orgânica B são provenientes da zona de produção Caruaçu, estratigraficamente mais nova e da zona de produção CD-11, aquela posicionada estratigraficamente abaixo de todas as zonas amostradas.

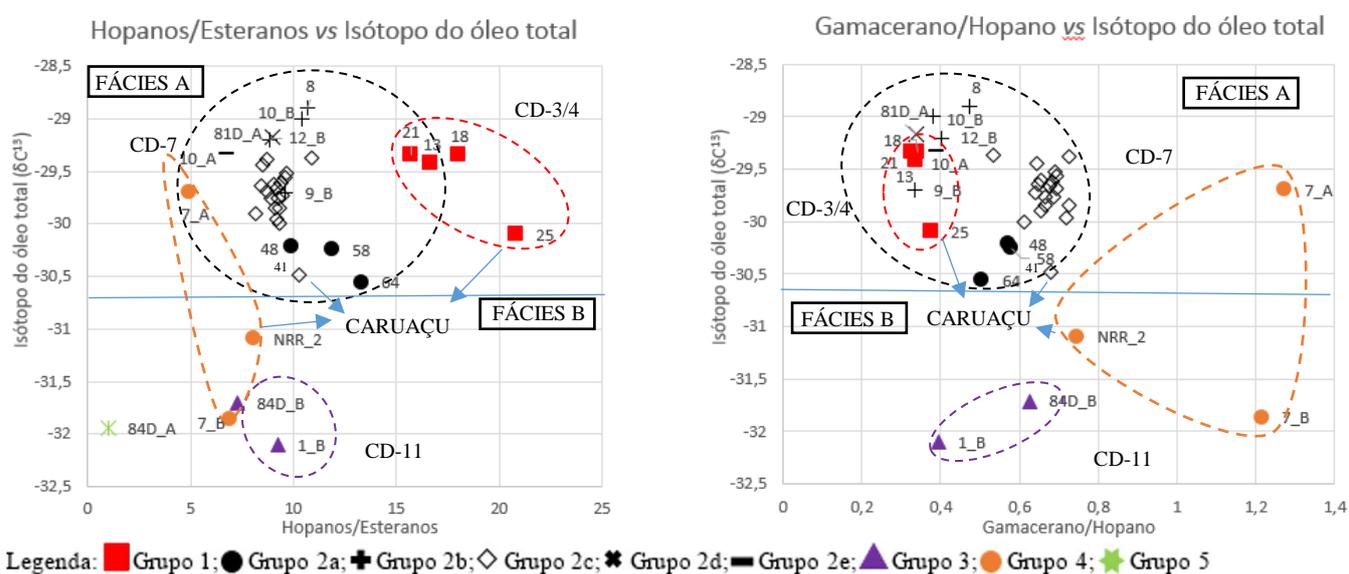
Ressalta-se que as três amostras de óleo do Grupo 4 encontram-se distribuídas nas duas fácies orgânicas apresentadas, e que cada uma delas concerne uma diferente zona de produção: a amostra 7A na zona de produção CD-7; a NRR2 na zona de produção Caruaçu; e a 7B na zona de produção CD-11. Lembrando-se que a zona de produção Caruaçu é a mais rasa e a CD-11 a mais profunda.

Figura 102 – Gráficos de parafinidade *versus* aromaticidade e Pristano/Fitano *versus* isótopos de carbono do óleo total



Fonte: A autora, 2018.

Figura 103 – Gráficos dos isótopos do carbono do óleo total *versus* as razões Hopanos/Esteranos e Gamacerano/Hopanos em óleos do Campo de Cexis



Fonte: A autora, 2018.

Ao examinar os gráficos sobre os biomarcadores saturados referentes aos parâmetros de fonte, averiguou-se que os parâmetros clássicos utilizados para avaliar fonte, tais com TPP, H₂₉/H₃₀, C₂₆/C₂₅ Tricíclicos, entre outros, apresentavam pouca variação e não indicavam correlação entre eles. Conseqüentemente, neste item, optou-se por mostrar as razões que mais tiveram significado para individualizar os grupos em estudo. A escolha destas razões foi pautada pela análise estatística PCA, que teve como um de seus produtos o gráfico de barras da Figura 63. Neste gráfico, é evidente que as razões com maior peso na diferenciação dos grupos foram: Diahopano/Hopano, Tricíclicos/Hopanos, Diasteranos/Esteranos regulares, Hopanos/Esteranos e Ts/(Ts + Tm), as quais são indicativas de maturação térmica, ou de fonte, mas influenciadas pela maturação.

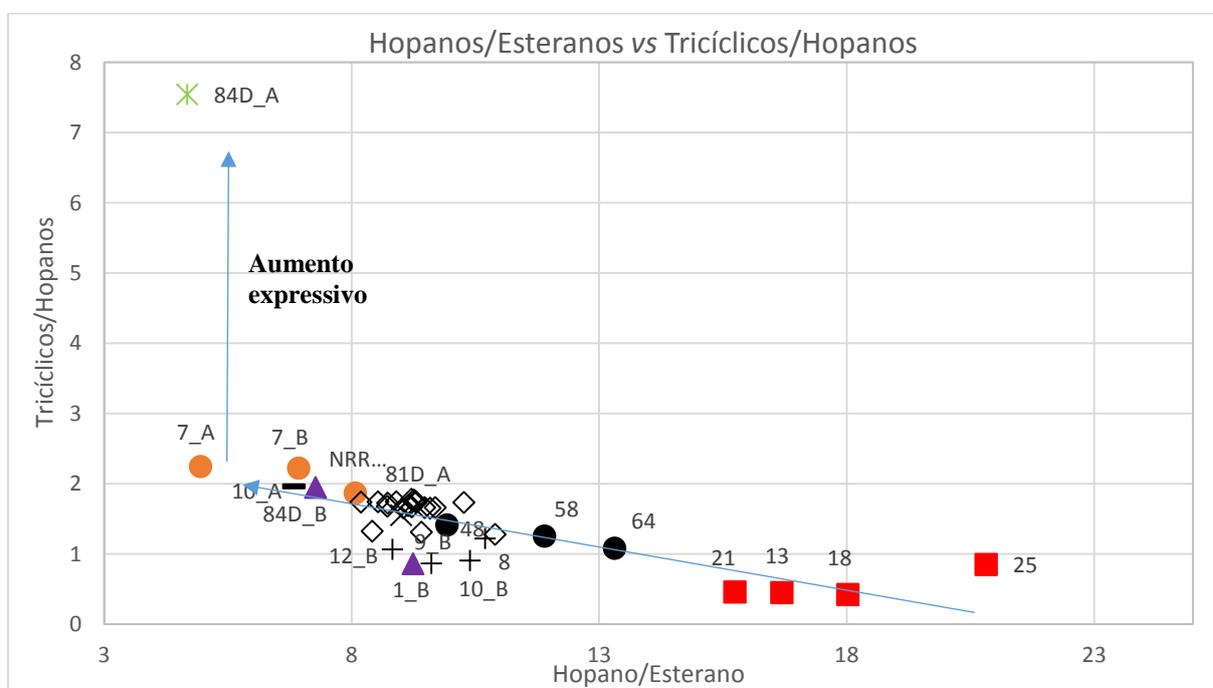
Verifica-se que os gráficos das Figuras 108, 109 e 110 exibem correlações inversas em relação às variáveis envolvidas. Isso significa que, conforme a razão Hopanos/Esteranos diminui, as razões Tricíclicos/Hopano, índice de Gamacerano e Diasteranos/Esteranos regulares aumentam (Tabela 14 do Apêndice D).

Constata-se uma expressiva diferença da razão Tricíclicos/Hopanos entre os demais grupos e o Grupo 5, indicando tratar-se este último de um óleo com grau de maturação elevado (Figura 104). Sobre o índice de Gamacerano, observa-se um contínuo crescimento do

Grupo 1 para o subgrupo 2a, passando pelo 2c até chegar ao Grupo 4, que apresenta os maiores valores desta razão, indicando uma sequência de maturação crescente do Grupo 1 ao 4, (Grupo 1 → subgrupo 2a → subgrupo 2c → Grupo 4). Normalmente, o índice de gamacerano é empregado como parâmetro de fonte. Não obstante, este aumento do índice de gamacerano com a maturação também foi relatado por Moldowan (2009). Todavia, nota-se que os subgrupos 2b, 2d, 2e acompanhados de uma amostra do Grupo 3, se encontram em um patamar estável de índice de gamacerano em torno de 0,4. A outra amostra do Grupo 3 parece seguir a tendência do subgrupo 2c e permanecer na faixa do 0,6. Destaca-se o alto índice de gamacerano nas amostras do poço CX-7 (Grupo 4), em relação as demais amostras coletadas (Figura 105).

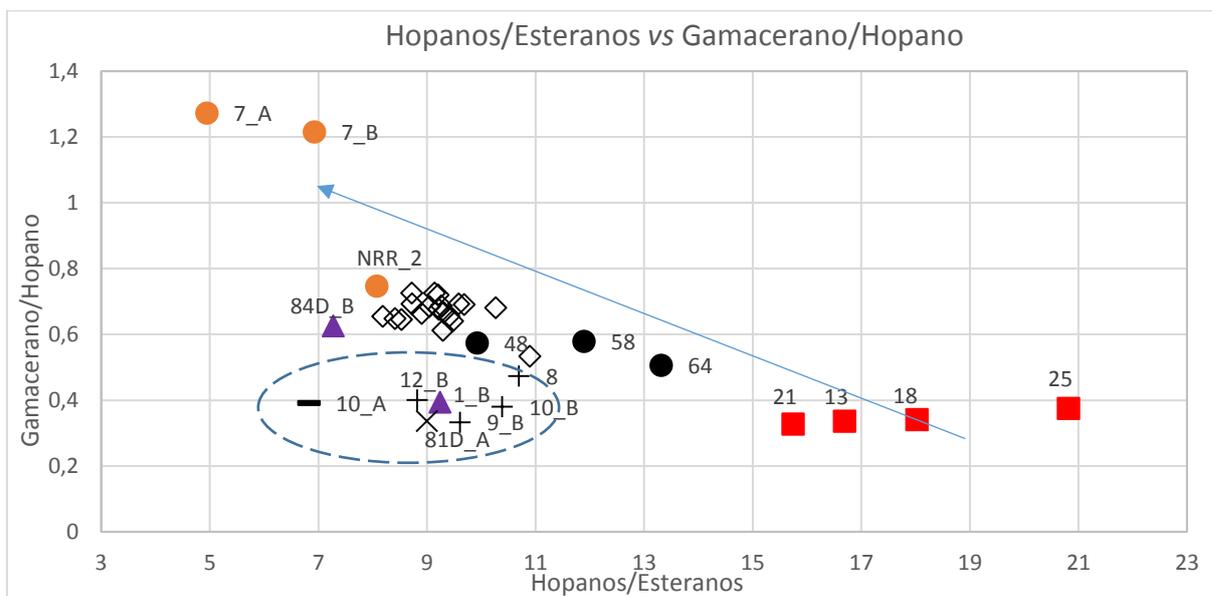
A respeito da razão Diasteranos/Esteranos regulares, observa-se que existe um padrão de crescimento dos grupos 1 → 2a → 2b → 2c → 2e → 5. O subgrupo 2d foge deste padrão e inicia um outro padrão de incremento, que passa pelo Grupo 3 e culmina no grupo 4, que pode ser explicado por uma fonte lacustre com diferentes variações de fácies orgânicas (Figura 106).

Figura 104 – Gráfico confrontando a razão Hopanos/Esteranos contra a razão Tricíclicos/Hopanos em óleos do Campo de Cexis



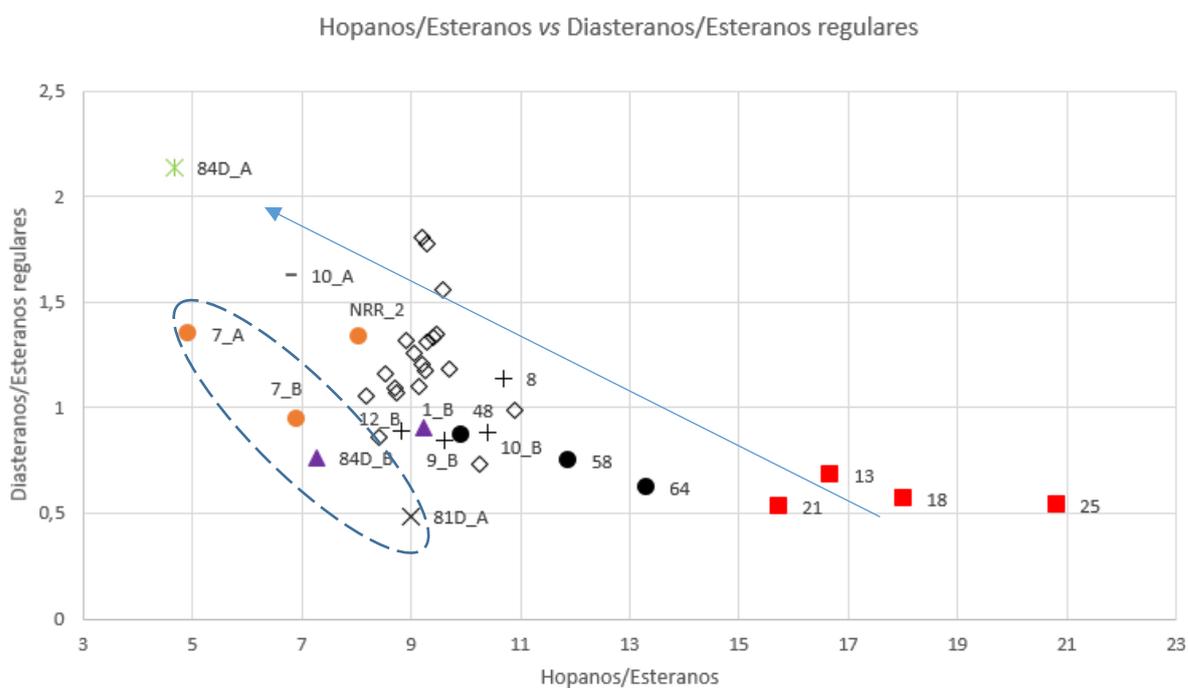
Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▭ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ☆ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Figura 105 – Gráfico da razão Hopanos/Esteranos *versus* o índice de Gamacerano em óleos do Campo de Cexis

Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; — Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; * Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

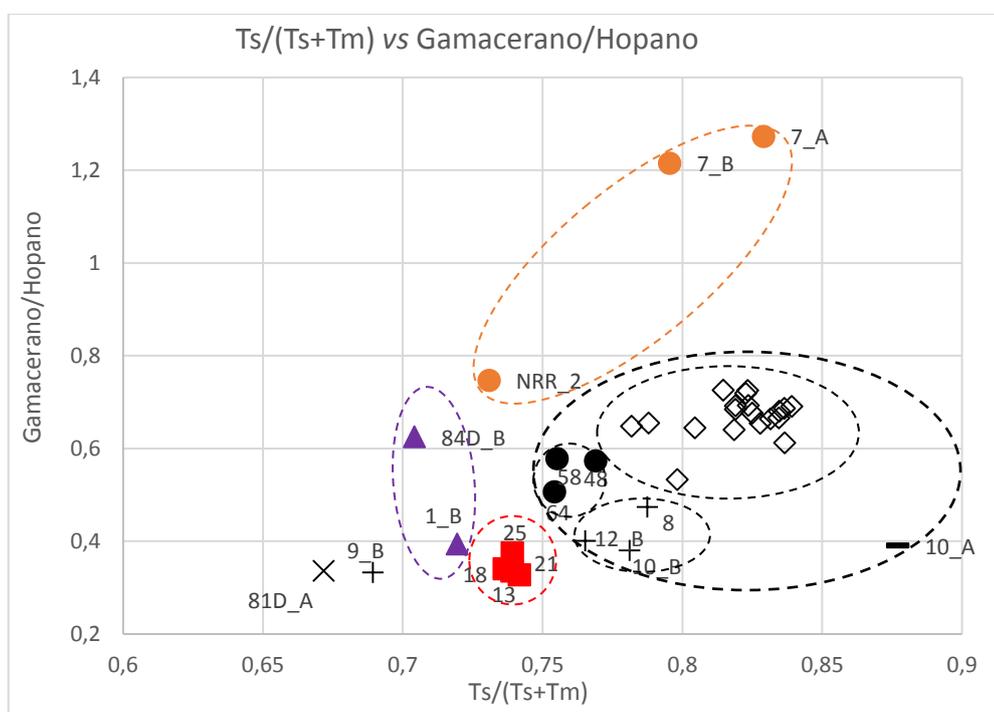
Figura 106 – Gráfico da razão Hopanos/Esteranos *versus* a razão Diasteranos/Esteranos regulares em óleos do Campo de Cexis

Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; — Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; * Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

A razão $T_s/(T_s+T_m)$ varia nos óleos do Campo de Cexis de 0,7 a 1. Contudo, nota-se que os grupos se encontram concatenados no gráfico da Figura 107. Isso significa que, em relação a razões $T_s/(T_s+T_m)$ e índice de gamacerano consegue-se reproduzir a classificação obtidas pelas técnicas de PCA e Análise Hierárquica (Figuras 60 e 62), mesmo utilizando parâmetros de fonte que são influenciados por maturação. Excetuam-se os óleos dos poços 9B (subgrupo 2b) e 81D (subgrupo 2d), que não se agruparam com os demais óleos do Grupo 2. O óleo do poço 84DA (Grupo 5) não dispunha de dados de índice de gamacerano no banco de dados da Petrobras (Figura 107).

Figura 107 – Gráfico da razão $T_s/(T_s+T_m)$ versus a razão Gamacerano/Hopano em óleos do Campo de Cexis



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4;

Fonte: A autora, 2018.

7.1.2 Parâmetros de maturação

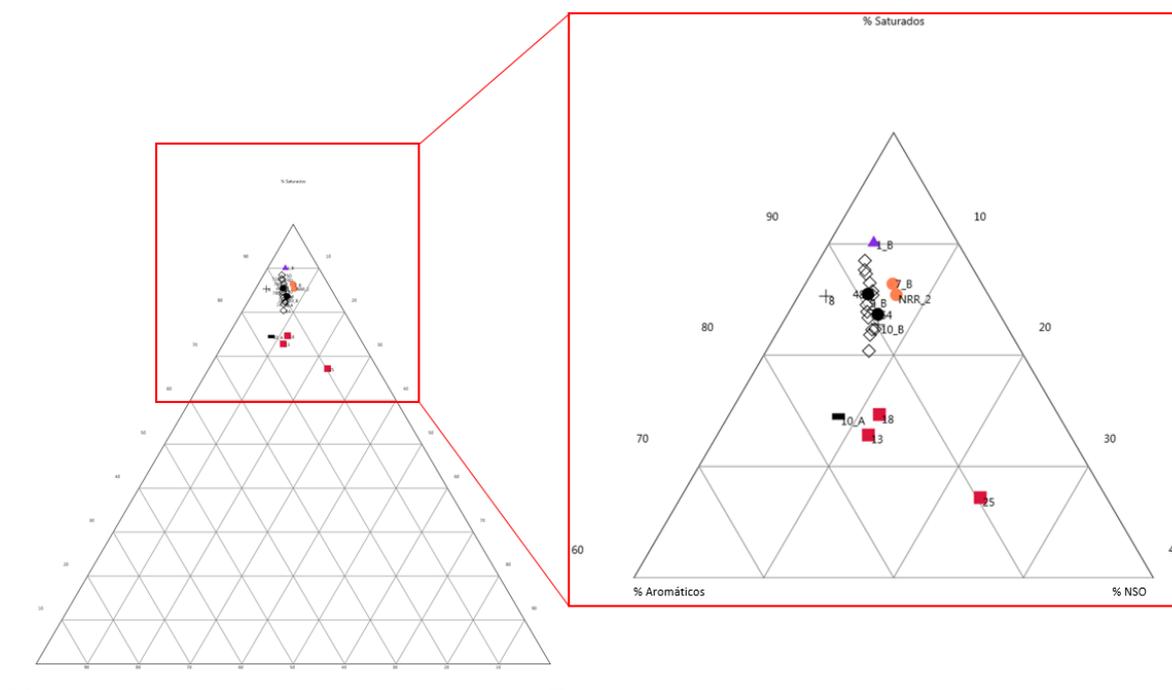
Neste item, abordam-se os parâmetros de maturação dos óleos do Campo de Cexis e discutem-se os resultados das análises efetuadas.

7.1.2.1 Proporções de saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos

A partir das frações obtidas pela cromatografia líquida (item 2.4.1 do Capítulo 2), foi possível determinar o percentual em massa das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO (resinas e asfaltenos) para cada amostra de óleo. Sobre os grupos definidos nesta dissertação, não se tem dado de cromatografia líquida do Grupo 5 disponível no banco de dados da Petrobras.

Observa-se no diagrama ternário (Figura 108) o predomínio dos hidrocarbonetos saturados, que variam de 67 a 90 %, seguidos dos hidrocarbonetos aromáticos, cujas proporções variam de 4 a 17 %, e dos compostos NSO, com valores entre 3 a 23 %. Os óleos do Grupo 1 e do subgrupo 2e apresentam as menores porcentagens de hidrocarbonetos saturados (67 a 75 %) e os maiores teores de compostos NSO (8,5 a 23 %), já o Grupo 3 ostenta a maior porcentagem de hidrocarbonetos saturados (90 %) e uma das menores concentrações de compostos NSO (3 %).

Figura 108 – Diagrama ternário com as percentagens em massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO de óleos do Campo de Cexis



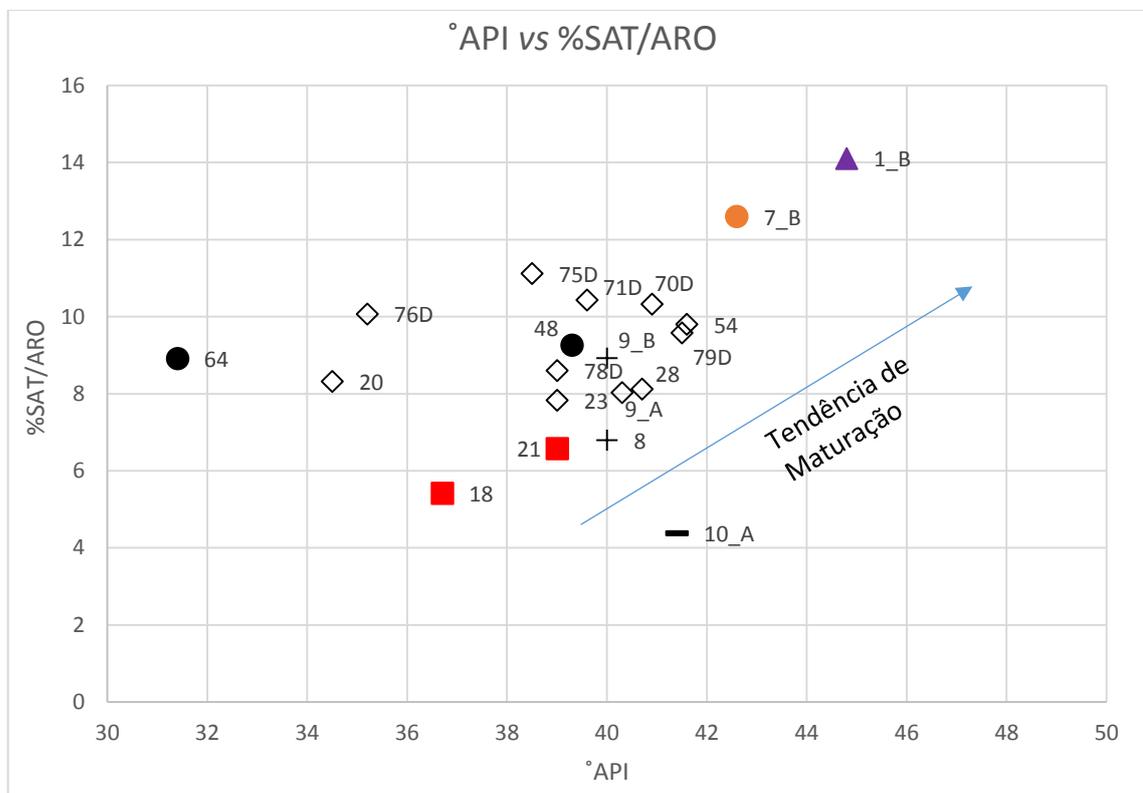
Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ★ Grupo 5
 Fonte: A autora, 2018

Segundo Tissot e Welte (1984), também é possível estimar o estágio de evolução térmica pela razão % SAT/ARO (% hidrocarbonetos saturados/ % hidrocarbonetos aromáticos), que possui uma correlação com a maturação. Por intermédio da Figura 109, verifica-se que o valor mais elevado para esta razão corresponde ao Grupo 3 (%SAT/ARO =14), o qual apresenta estágio de evolução térmica mais desenvolvido, de acordo com este parâmetro. Importante destacar que para esse parâmetro, o Grupo 3 apresenta um grau de evolução maior do que o Grupo 4. O que tem se observado nas demais razões Tricíclicos/Hopanos, índice de gamacerano, Diasteranos/ Esteranos regulares e Ts/(Ts+Tm), todas afetadas de certo modo pela evolução térmica dos óleos (Figuras 108, 109, 110 e 111), é geralmente o oposto, com o Grupo 4 tendendo a ser mais evoluído do que o Grupo 3. As demais amostras de óleos se encontram termicamente menos evoluídas em uma escala decrescente até os grupos 1 e 2e (%SAT/ARO = 4,7 e 4, respectivamente).

Ressalta-se que a razão SAT/ARO é significativamente afetada pelo grau de preservação da amostra analisada (perda dos componentes leves sob condições de armazenamento inadequadas) e pelo cuidado com a etapa de evaporação de solvente para

recuperação das frações de saturados e aromáticos após sua separação por cromatografia líquida (apresentada no item 2.4.1 do Capítulo 2).

Figura 109 – Gráfico do °API contra a porcentagem de saturados sobre aromáticos (%SAT/ARO) de óleos do Campo de Cexis



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

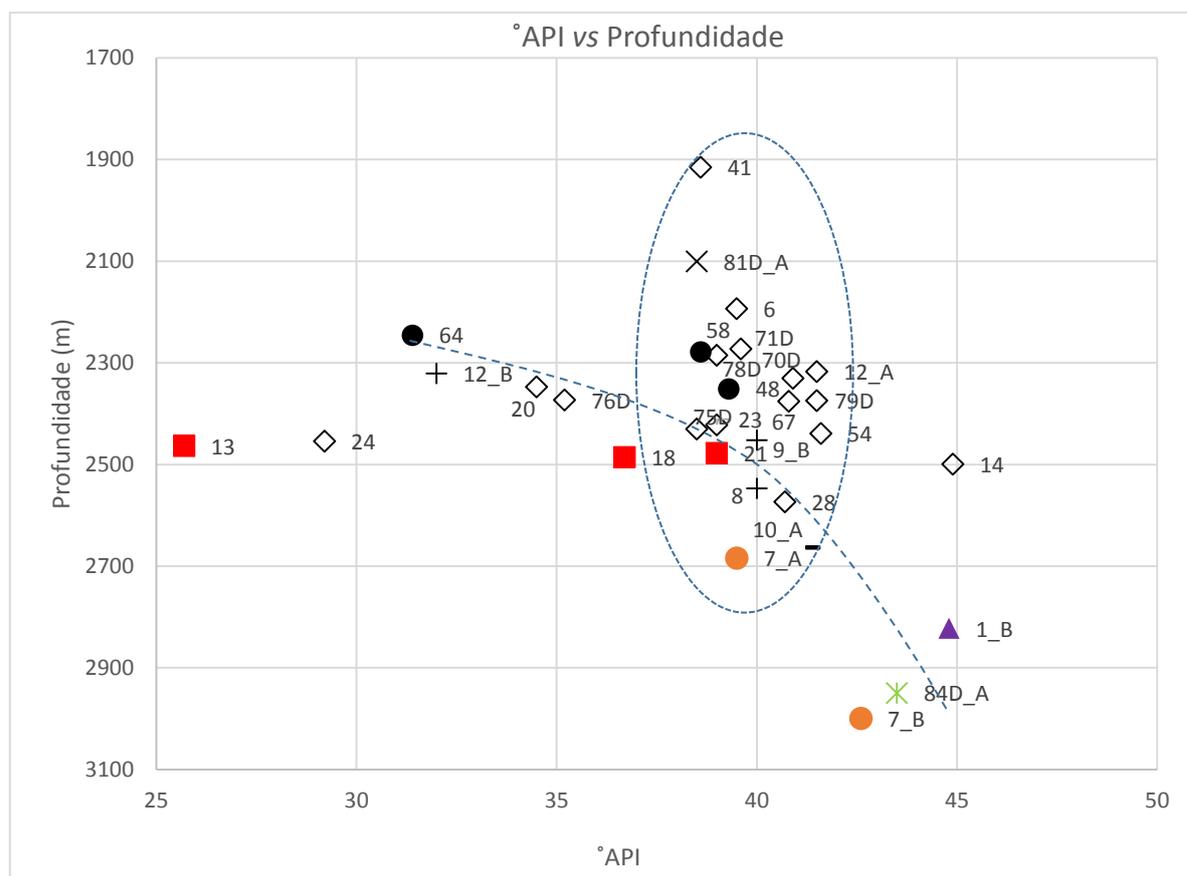
7.1.2.2 Parâmetros globais, cromatografia gasosa *Whole oil* e Biomarcadores saturados

Neste subitem será discutido o grau API como parâmetro de maturação e a relação entre o grau API e os dados de cromatografia gasosa *Whole oil* e também entre os dados de biomarcadores saturados, tanto os terpanos quanto os esteranos. Além de se debater sobre os parâmetros de maturação dos dados de cromatografia gasosa *Whole oil* e biomarcadores saturados.

No gráfico de profundidade *versus* grau API, observa-se uma tendência geral de aumento do grau API com o aumento da profundidade, apesar da ampla dispersão dos óleos do subgrupo 2c. Nota-se também que há uma grande concentração em torno do °API 40 (Figura 110).

O Grupo 1 é o grupo que exhibe o menor valor de grau API: 25,7. O Grupo 2 abrange o maior número de óleos e também ostenta a maior variabilidade do grau API, de 29,2 a 44,9. O subgrupo 2a mostra grau API variando de 31,4 a 39,3; o subgrupo 2b, 32 a 40 °API; o subgrupo 2c, 29,2 a 44,9; o subgrupo 2d tem grau API de 38,5; e o subgrupo 2e de 41,4°API. O Grupo 3 possui grau API de 44,8. O grupo 4 exprime valores de °API entre 39,5 e 42,6. E o Grupo 5 apresenta °API de 43,5 (Figura 110).

Figura 110 – Gráfico do grau API *versus* a profundidade



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; ✖ Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ✖ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Com o intuito de elucidar a relação entre parâmetros moleculares de maturação e o comportamento dos parâmetros físicos globais dos óleos, confeccionaram-se gráficos que

relacionam esses parâmetros geoquímicos com o grau API. Destaca-se a ausência de correlação clara de vários parâmetros moleculares de maturação com o grau API, que está em função da densidade do óleo total, e que por sua vez tende a diminuir (aumento do grau API) com o avanço da evolução térmica.

Sobre a razão Pristano/Fitano, constata-se que, no geral, os maiores valores encontram-se no Grupo 1 (PRI/FI = 1,8) e os menores valores nos grupos 4 e 5 (PRI/FI = 1,3 e 1,4). Todos óleos do Campo de Cexis ostentam razões de Pristano/Fitano >1 , sugerindo que, durante a deposição da rocha geradora, predominava um ambiente óxico. Razões de Pristano/Fitano maiores do que 1 também apontam óleos de água doce a salgada, não carbonáticos (Mello *et al.*, 1988a). Faz-se importante ressaltar que a razão Pristano/Fitano tende a ser alterada devido ao incremento da maturação termal (TEN HAVEN *et al.*, 1987) (Figura 111).

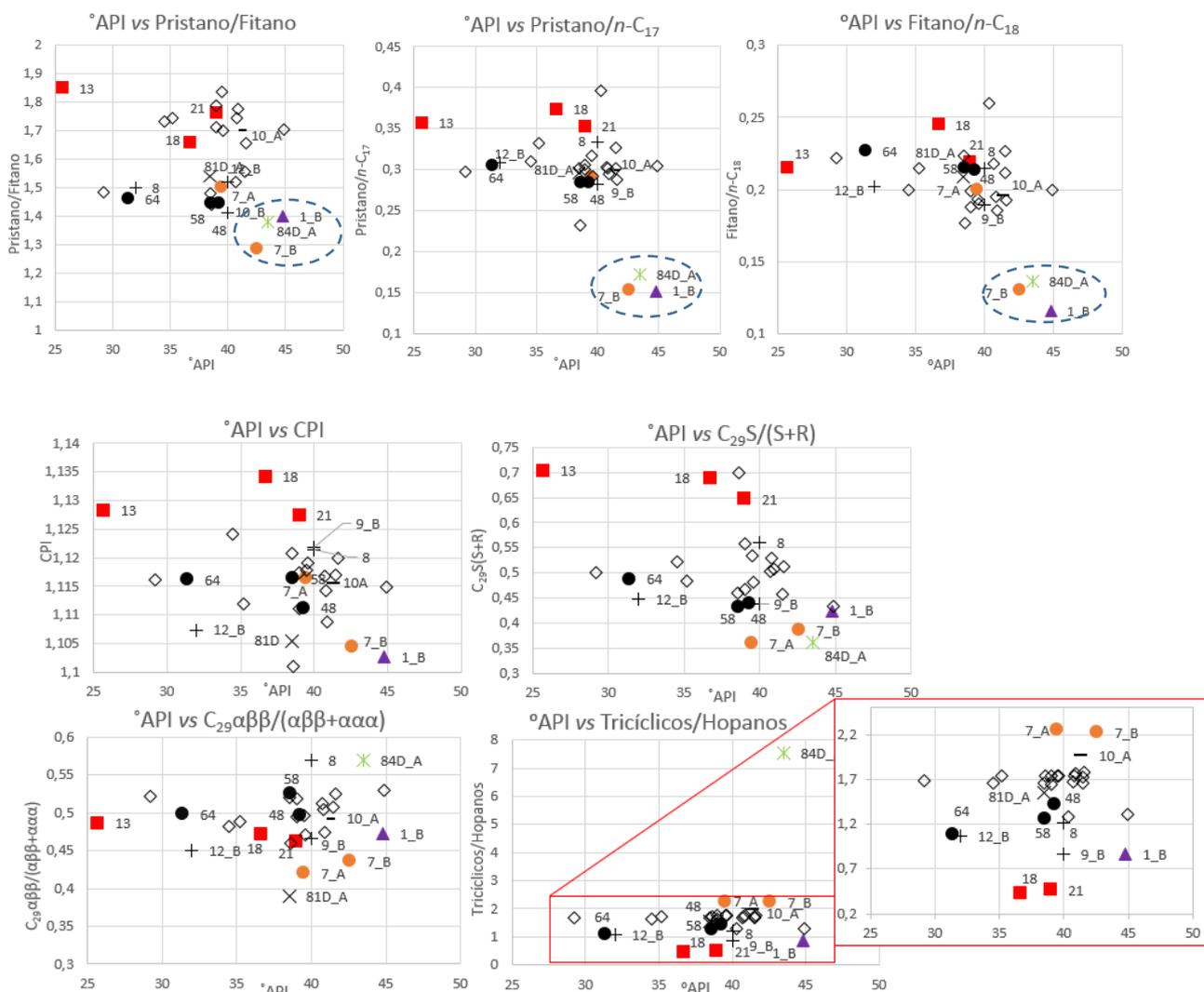
As razões Pristano/ n -C₁₇ e Fitano/ n -C₁₈ também são afetadas pela evolução da maturação térmica. Nos grupos em estudo verifica-se que a razão Pristano/ n -C₁₇ tem os maiores valores nos grupos 1 e 2c (0,4), e os menores valores nos grupos 3, 4 e 5 (0,15-0,2). A razão Fitano/ n -C₁₈ também exhibe os maiores valores nos grupos 1 e 2c (0,2-0,25) e os menores nos grupos 3, 4 e 5 ($<0,15$). Observa-se que tanto para a razão Pristano/Fitano quanto para as razões isoprenoides/ n -alcanos, os óleos dos grupos 3, 4 e 5 indicam os menores valores, corroborando com a interpretação de que se tratam dos óleos mais evoluídos. Todavia, é notório que, para estas razões, a amostra 7A do Grupo 4 se comporta como as demais do Grupo 2. Como foi discutido antes, a amostra 7A pertence à mesma zona de produção do Grupo 2 e pode ser a amostra mais evoluída desta zona de produção. Mesmo sendo muito evoluída, ainda guarda características estruturais que a definem junto ao Grupo 2 (Figura 111).

Valores de índice de carbono preferencial (*Carbon Preference Index* – CPI) próximos de 1 apontam alta maturação termal, enquanto que CPI maior que 1 sugere óleos lacustres com a predominância de n -parafinas ímpares sobre as pares. Para o Campo de Cexis, o CPI não apresenta diferenças marcantes entre os grupos, tendo os seus valores em torno de 1,1 e uma suave predominância de parafinas ímpares sobre as pares. Portanto, por meio do CPI, interpreta-se que os óleos em estudos são lacustres e com alta maturação termal, mas não se constatou uma correlação com o grau API (Figura 111).

Quanto aos esteranos, a razão C₂₉S/(S+R) varia entre 0,7 (nos grupos 1 e 2c) e 0,35 (nos grupos 4 e 5), o que é contra intuitivo, pois a razão C₂₉S/(S+R) aumenta de acordo com a

evolução térmica (PETERS *et al.*, 2005). Pelo que foi discutido até o momento constatou-se, analisando os óleos do Campo de Cexis como um todo, uma tendência crescente de maturação do Grupo 1 para o 5. Essa razão em especial estaria exibindo uma tendência de maturação do Grupo 5 para o 1. Sobre a razão $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, verifica-se que os valores se situam entre 0,6 (nos grupos 2b e 5) e 0,4 (nos grupos 2d e 4). O Grupo 4 tem um comportamento anômalo em relação a esta razão, visto que apresenta baixos valores da mesma, quando se esperava que, seguindo o contínuo crescente de maturação, esse grupo acompanhasse o Grupo 5 e indicasse altos valores de $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$. Tais discrepâncias podem ter ocorrido nos esteranos por causa de coeluições dos esteranos com metilesteranos, que alterariam os resultados. A coeluição dos metilesteranos, abundantes em óleos de origem lacustre, com os C_{29} esteranos regulares no fragmentograma torna difícil a individualização dos picos dos compostos cuja a área ou altura se quer medir para os cálculos das razões. Nesse caso, indica-se a necessidade de realizar análises de CG-EM/EM para melhor resolver os dados de esteranos das amostras de óleo do campo (Figura 111).

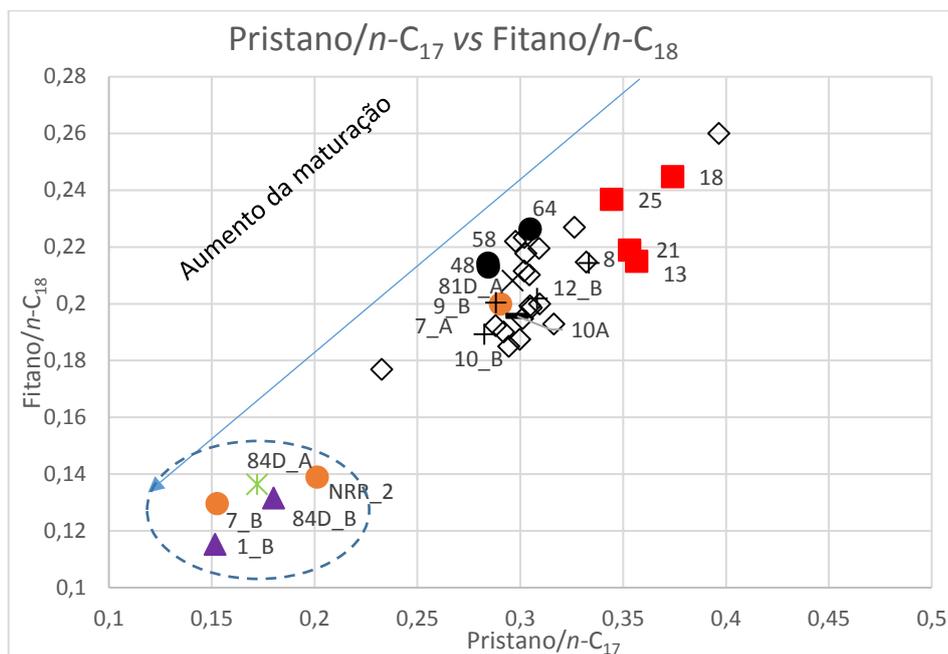
Por fim, a razão Tricíclicos/Hopanos tem seus menores valores (0,4) associados a óleos do Grupo 1, e os maiores (7,5) aos do Grupo 5, definindo a tendência de maturação previamente anotada (Figura 111).

Figura 111 – Gráficos de grau API *versus* parâmetros moleculares de óleos do Campo de Cexis

Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; — Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

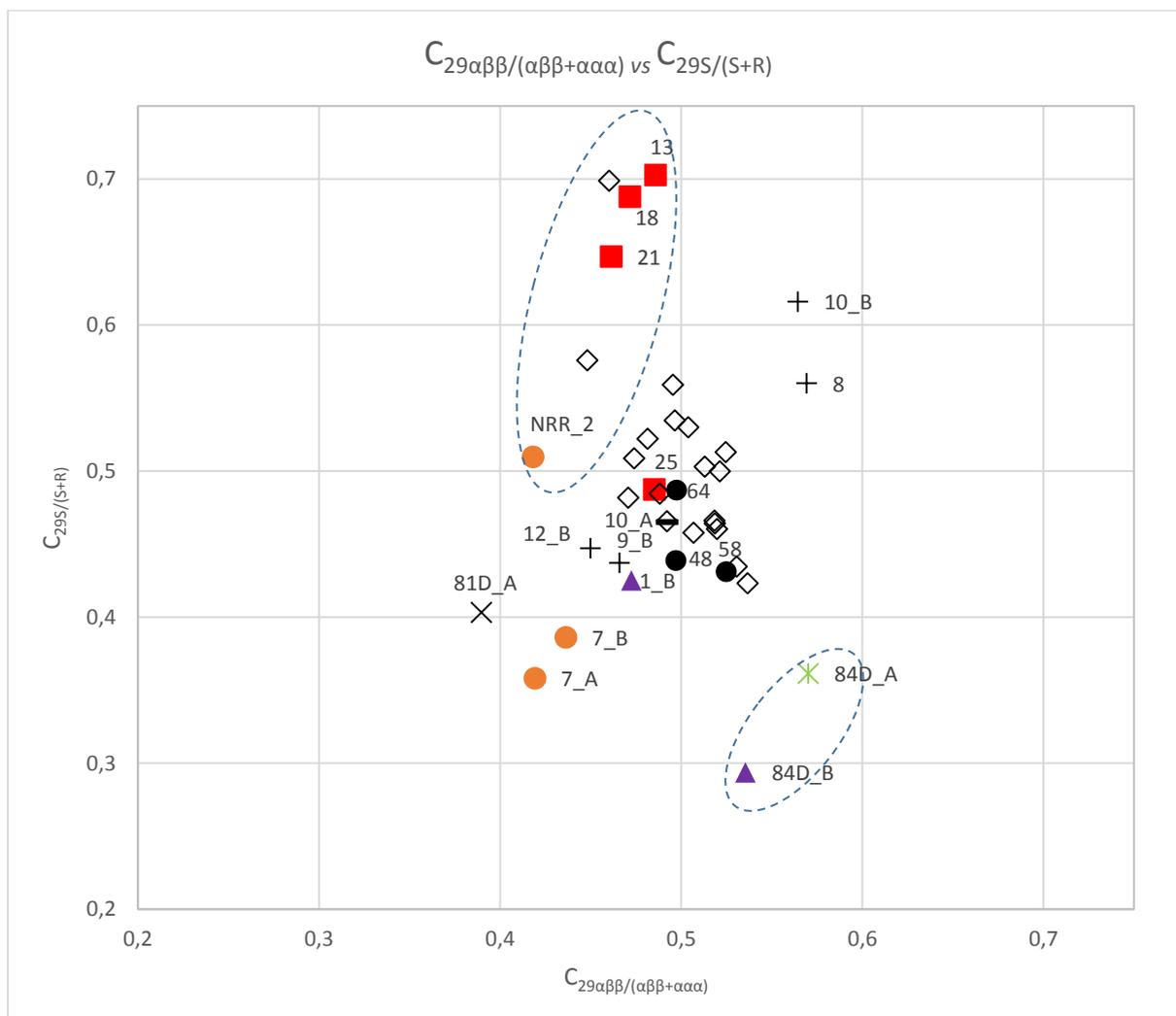
As razões Pristano/ n -C₁₇ e Fitano/ n -C₁₈ diminuem com a evolução térmica conforme os n -alcanos se formam, gerados pelo craqueamento do querogênio (PETERS *et al.*, 2005). De um modo geral, quando as duas razões são comparadas entre si constata-se que ambas diminuem do Grupo 1 para o Grupo 2 e são ainda menores para os grupos 3, 4 e 5, cujos óleos têm valores próximos (Figura 112). É digno de nota que, apesar de individualmente não se correlacionarem com o parâmetro global que é o grau API (Figura 111), as razões Pristano/ n -C₁₇ e Fitano/ n -C₁₈, ambas afetadas pela evolução térmica, correlacionam-se bem entre si (Figura 112).

Figura 112 – Gráfico confrontando as razões Pristano/ n -C₁₇ e Fitano/ n -C₁₈ de óleos do Campo de Cexis

Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▭ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ☆ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

O gráfico da Figura 113, que confronta a razão $C_{29}\alpha\beta/(\alpha\beta+aaa)$ versus $C_{29}S/(S+R)$ para os esteranos C_{29} , é particularmente eficiente em descrever a maturidade termal e é usado para checar um parâmetro de maturação contra o outro. Esses parâmetros deveriam se alinhar ao longo de uma linha de tendência da maturação. Todavia, não é o que se observa. Os óleos do Campo de Cexis apresentam-se dispersos, principalmente os óleos do Grupo 1, alguns do subgrupo 2c (41 e 16), do Grupo 4 (NRR2), do Grupo 5 e do Grupo 3 (84DB). Julga-se que o fato dos dados não terem se posicionado ao longo de uma linha de tendência da maturação pode ser devido a coeluição destes compostos com os metilesteranos. Mais uma vez, recomenda-se a realização de análises de CG-EM/EM, pois essa técnica analítica melhora a acurácia das medidas dos picos dos compostos que constituem as razões de isomerização dos esteranos C_{29} . Com base no demonstrado para os óleos do Campo de Cexis, fica evidente a inadequação do uso da técnica de CG-EM para avaliação das razões de maturação dos C_{29} esteranos em óleos de origem lacustre.

Figura 113 – Gráfico da razão dos esteranos $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ contra $C_{29}S/(S+R)$ de óleos do Campo de Cexis

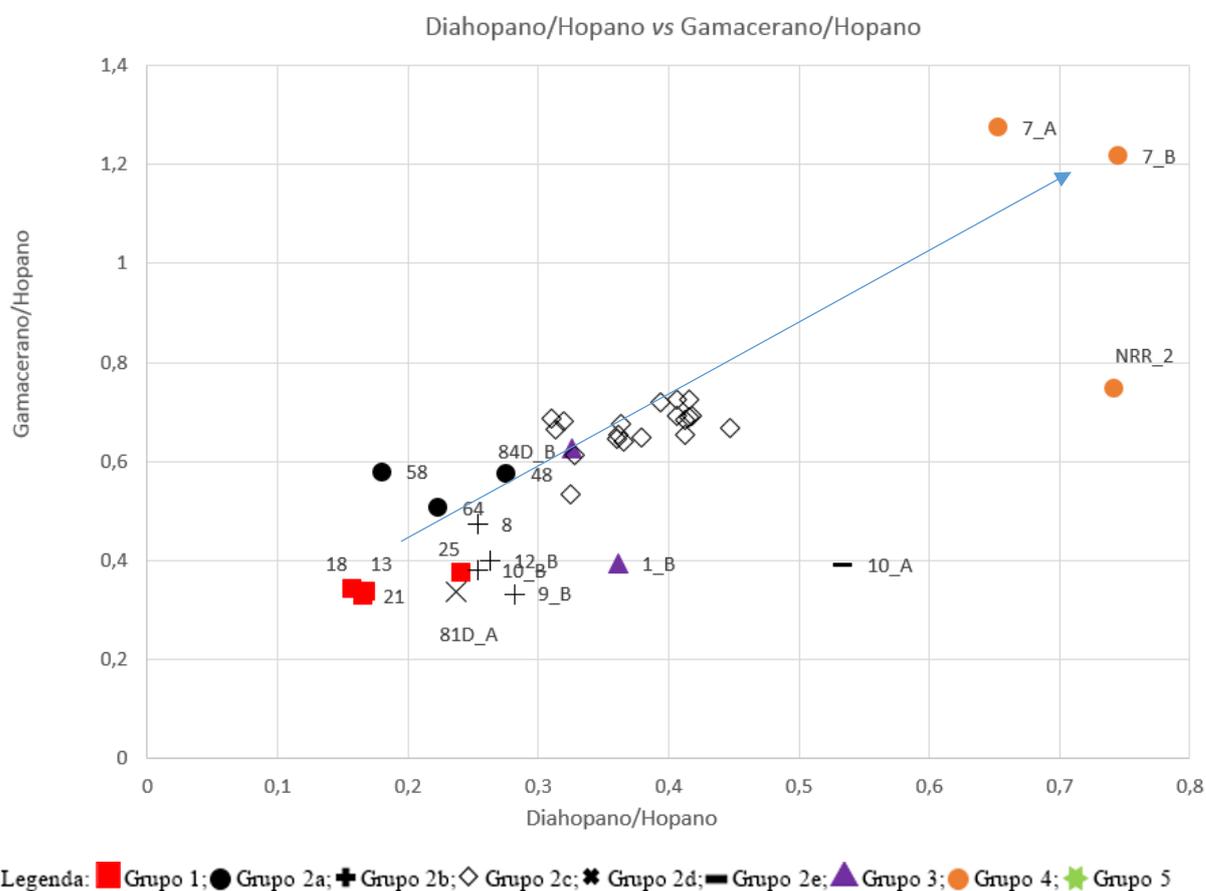
Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; ✖ Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Nas Figuras 114, 115 e 116 contempla-se que a razão Diahopano/Hopano guarda uma correlação direta com o índice de Gamacerano, juntamente com a razão Tricíclicos/Hopanos, e inversa com a razão Hopanos/Esteranos, o que é coerente com óleos indicando maturação térmica crescente. Com o aumento da maturação, o gamacerano tende a ser mais resistente e aumentar sua concentração em relação aos hopanos, que tendem a ser craqueados (MOLDOWAN, 2009). O mesmo pode-se dizer sobre a razão Tricíclicos/Hopanos (PETERS *et al.*, 2005). Contudo, a razão Hopanos/Esteranos propenderia a diminuir com o aumento da maturação, por causa do consumo preferencial de Hopanos (VAN GRAAS, 1990). A razão Diahopano/Hopano no Grupo 1 varia de 0,16 a 0,24. No subgrupo 2a de 0,18 a 0,27; no 2b de 0,25 a 0,28; no 2c de 0,31 a 0,45; no 2d de 0,24 e no 2e de 0,5. O Grupo 3 apresenta uma

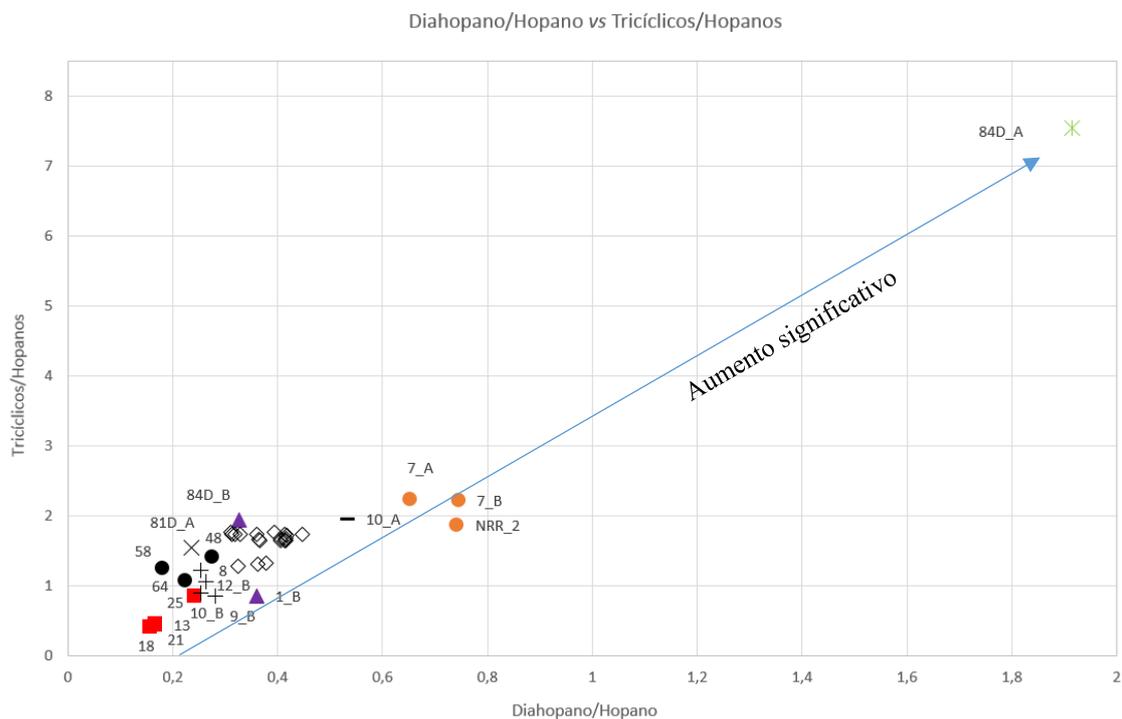
variação nesta razão de 0,32 a 0,36, enquanto o Grupo 4 exibe uma flutuação entre 0,65 a 0,74, e por fim no Grupo 5 atinge-se 1,9. Averigua-se um nítido aumento desta razão do Grupo 1 ao 5, menos no subgrupo 2d e no grupo 3. Ressalta-se que o óleo do subgrupo 2d se acumula no reservatório mais raso da zona CD-7 dentre os óleos do grupo 2, sendo plausível que o mesmo tenha recebido um óleo menos evoluído. Percebe-se, também, um aumento significativo da razão Diahopano/Hopano no óleo do Grupo 5, mais uma vez sugerindo que o óleo deste grupo passou por uma alta maturação térmica.

Figura 114 – Gráfico da razão Diahopano/Hopano *versus* índice de Gamacerano em óleos do Campo de Cexis



Fonte: A autora, 2018.

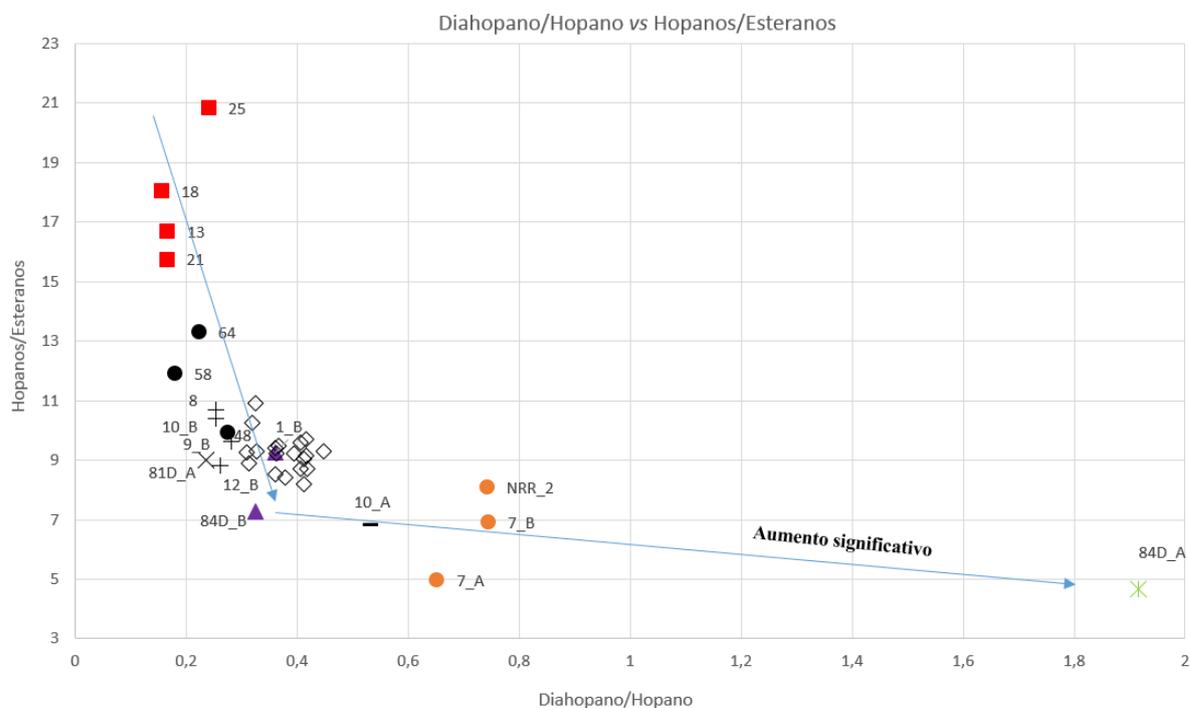
Figura 115 – Gráfico da razão Diahopano/Hopano *versus* e razões Tricíclicos/Hopanos em óleos do Campo de Cexis



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ✱ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Figura 116 – Gráfico da razão Diahopano/Hopano *versus* Hopanos/Esteranos em óleos do Campo de Cexis

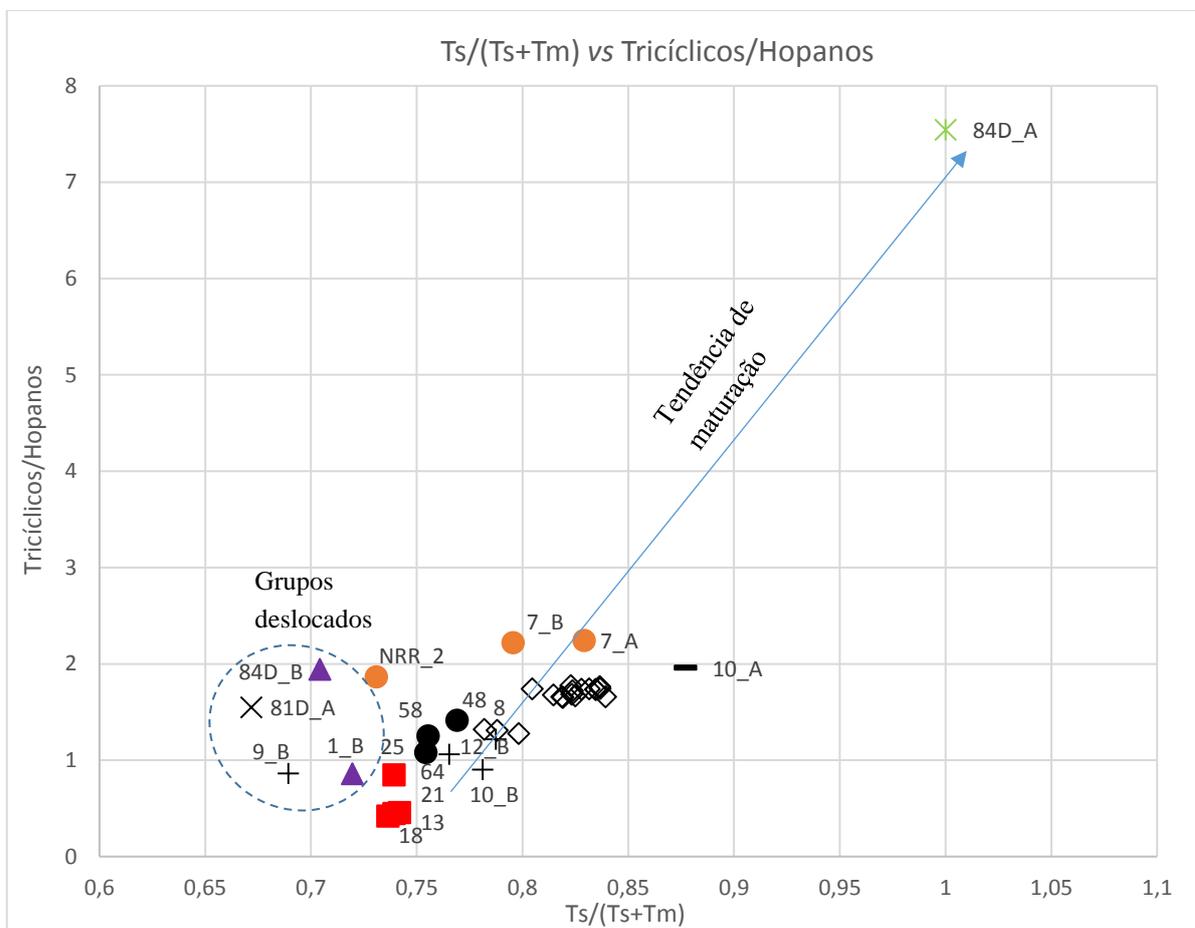


Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ✱ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

As razões $T_s(T_s+T_m)$ e Tricíclicos/Hopanos são comparadas no gráfico da Figura 117. Examinando este gráfico, identifica-se uma tendência de maturação com o incremento destas razões do Grupo 1, passando pelos grupos 2 e 4, e atingindo seus valores máximos no Grupo 5 (Grupo 1→Grupo 2→Grupo 4→Grupo 5). Repara-se que os óleos do subgrupo 2d e do Grupo 3 encontram-se deslocados para a esquerda dessa tendência de maturação; acompanhando estes grupos estão um óleo do subgrupo 2b (9B) e um óleo do Grupo 4 (NRR2).

Figura 117 – Gráfico confrontando a razão $Ts/(Ts+Tm)$ contra a razão Tricíclicos/Hopanos dos óleos do Campo de Cexis



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ✱ Grupo 5

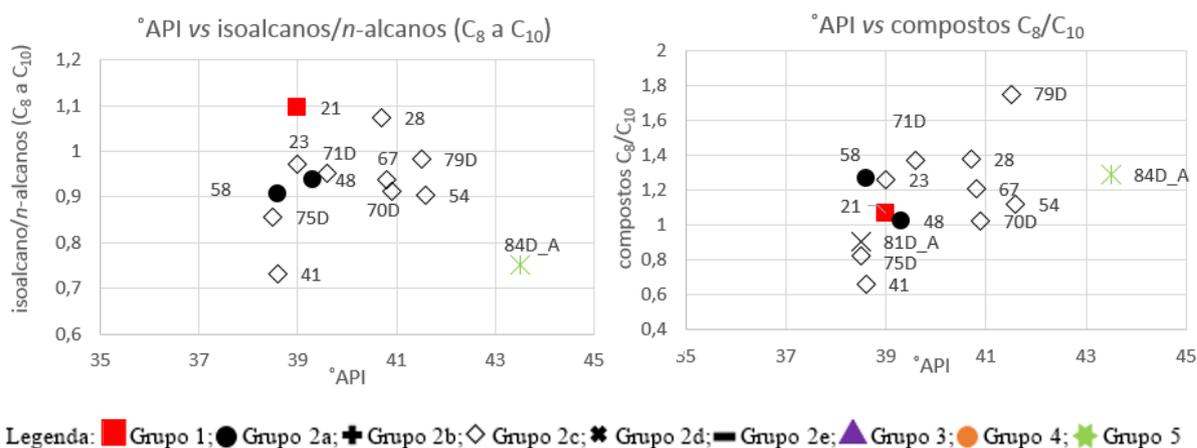
Fonte: A autora, 2018.

7.1.2.3 Compostos saturados e aromáticos na fração C_6-C_{15}

Neste subitem será abordado a interação entre o grau API e os dados de cromatografia gasosa utilizando o método Carburane e os parâmetros de maturação da fração leve dos óleos do Campo de Cexis. Para esta fração apenas se obteve amostras dos grupos 1, 2 e 5.

Os gráficos da Figura 118 exibem a relação do °API com a razão dos *n*-alcanos C₈/C₁₀ e também com a razão de isoalcanos/*n*-alcanos (C₈ a C₁₀). Averigua-se que o °API não se correlaciona muito com a razão de *n*-alcanos C₈/C₁₀ nem com a razão dos isoalcanos/*n*-alcanos (C₈ a C₁₀). Entretanto, no gráfico do grau API contra a razão dos isoalcanos/*n*-alcanos dos compostos C₈ até o C₁₀, nota-se que o maior valor se refere Grupo 1 ao passo que os menores valores se encontram no subgrupo 2c (41) e no Grupo 5, o que corroboraria com a ideia de que o Grupo 1 representa fluidos menos evoluídos do que o do Grupo 5, uma vez que a concentração de *n*-alcanos aumenta com o incremento da maturação térmica. Já o gráfico do grau API *versus* a razão dos compostos C₈ e C₁₀ não permite indicar nenhum tipo evidente de correlação.

Figura 118 – Gráficos do °API contra os *n*-alcanos C₈/C₁₀ e os isoalcanos/*n*-alcanos (C₈ a C₁₀) de óleos do Campo de Cexis



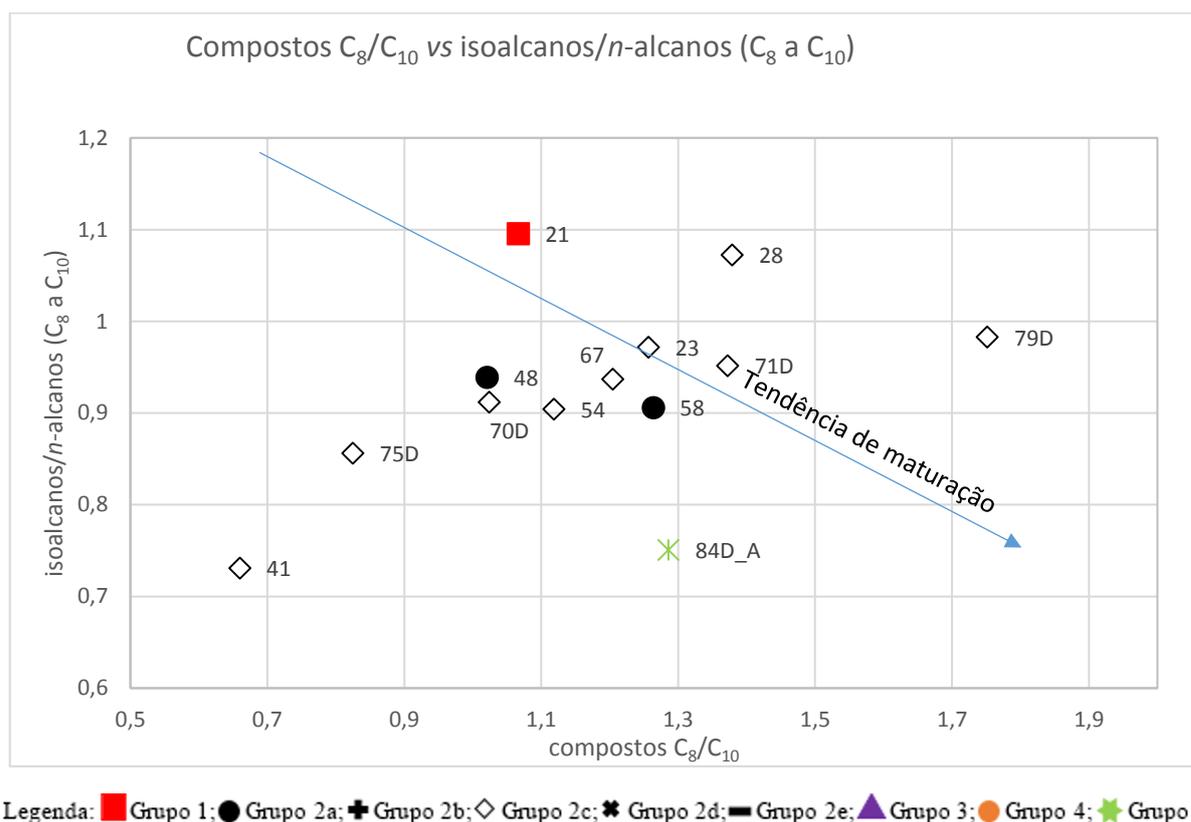
Fonte: A autora, 2018.

Através da Figura 119, analisa-se a relação entre a razão dos compostos *n*-alcanos C₈ sobre os compostos C₁₀ e a razão dos isoalcanos/*n*-alcanos dos compostos de C₈ até C₁₀. Nota-se que a razão de isoalcanos sobre *n*-alcanos possui uma baixa variação, indo de 0,7 (subgrupo 2c e Grupo 5) até 1,1 (Grupo 1) e a razão de *n*-alcanos C₈ sobre C₁₀ modaliza de 0,7 a 1,7. Por meio deste gráfico, não se observa nenhuma sequência de maturação definida e nenhuma correlação clara entre os dados.

Por meio do exame do gráfico da Figura 119 nota-se que os dados não seguem o comportamento esperado, uma vez que, com o aumento da maturação, a razão isoalcanos/*n*-

alcanos (C_8/C_{10}) tenderia a diminuir enquanto que a razão dos compostos C_8/C_{10} aumentaria, conforme indicado no gráfico. Entretanto, o que se observa é que apenas o Grupo 2 apresenta uma correlação entre as razões que é oposta à tendência de maturação esperada. Contudo, verifica-se também que existe uma baixa amostragem dos outros grupos (1 e 5).

Figura 119 – Gráfico da razão do n -alcano C_8 sobre o n -alcano C_{10} e a razão dos isoalcanos/ n -alcanos dos compostos de C_8 até C_{10} de óleos do Campo de Cexis



Fonte: A autora, 2018.

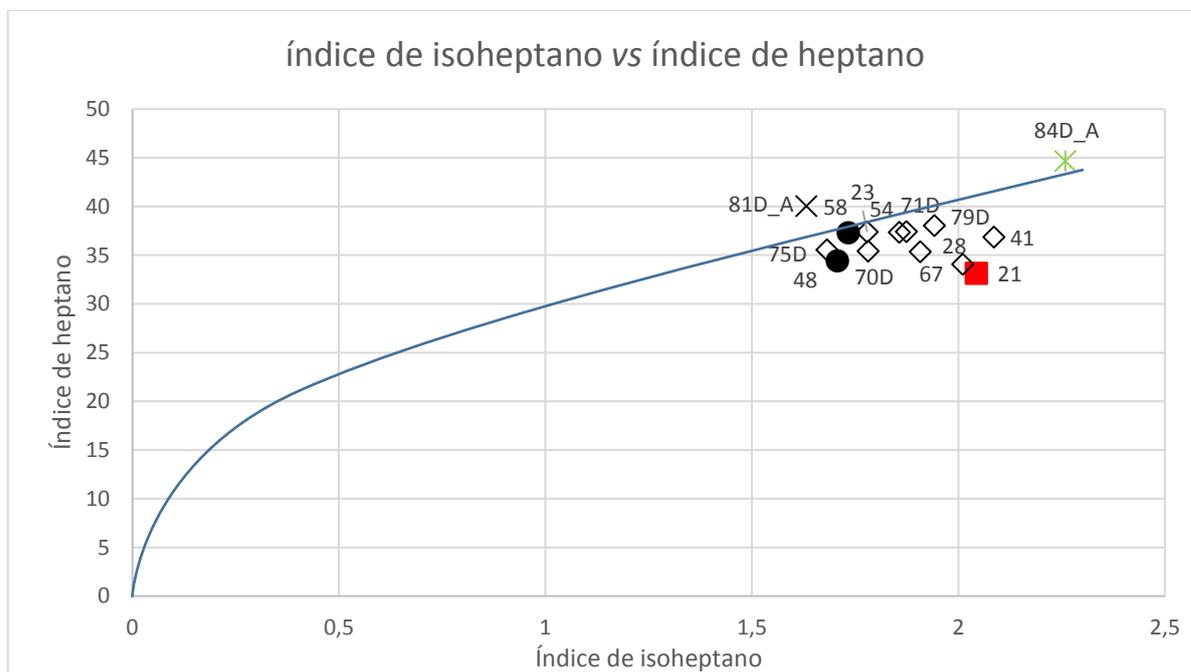
Nos petróleos termoquímicos, sem alterações secundárias como separação de fases ou biodegradação, por exemplo, a quantidade de hidrocarbonetos leves (C_{11-}) correlaciona-se com a maturação térmica. Alguns pesquisadores alertam que a correlação entre a fração de hidrocarbonetos leves com a maturação térmica deve ser utilizada com precaução porque, primariamente, a composição dos hidrocarbonetos é determinada pelo tipo de matéria orgânica da rocha geradora (WALTERS *et al.*, 2003; ISAKSEN, 2004; PETERS *et al.*, 2005). Querogênios constituídos predominantemente por algas dos tipos I e II são enriquecidos em n -alcanos. Já os querogênios do tipo III, constituídos por fragmentos de plantas terrestres presentes em folhelhos deltaicos e carvões são enriquecidos em hidrocarbonetos aromáticos e

cicloparafinas. A curva do gráfico da Figura 120, indica a curva alifática definida por Thompson (1983).

Thompson (1983) utilizou gráficos de índice de isoheptano contra índice de heptano para avaliar fonte, maturação termal e biodegradação. O autor concluiu que óleos com menores razões de heptano e isoheptano são biodegradados, ao passo que aqueles com valores significativamente mais altos são craqueados termicamente. Os petróleos com maturação normal foram definidos pelo índice de heptano entre 18 e 22 e de isoheptano entre 0,8 e 1,2, tendo sido gerados entre 138° e 149° C, com graus API entre 35 e 45. Os óleos maduros assinalam índice de heptano entre 22 e 30 e de isoheptano entre 1,2 e 2, enquanto que os petróleos supermaturos contêm esses índices, respectivamente, superiores a 30 e 2.

Neste sentido, através do índice de heptano, os óleos do Campo de Cexis seriam classificados como supermaturos (Figura 120), pois possuem índice de heptano variando de 33 (Grupo 1) a 45 (Grupo 5). O Grupo 2 possui valores intermediários, que ficam entre 34 a 40, evidenciando uma sequência de maturação crescente do Grupo 1 para o Grupo 5 (Grupo 1→Grupo 2→Grupo 5). No entanto, o grau API das amostras de óleos estudadas fica em torno de 40° e o índice de isoheptano definiria estes mesmos óleos como maduros, com apenas duas amostras com valores de isoheptano acima de 2,0; a 41 do subgrupo 2c e do Grupo 5. Ou seja, pelo °API e pelo índice do isoheptano, as amostras seriam classificadas como óleos normais. Ressalta-se que as amostras coletadas por Thompson (1983) são oriundas de querogênio tipo II e III, mais aromáticas do que as amostras do Campo de Cexis, que são provenientes de querogênio tipo I e se constituem em óleos altamente parafínicos.

Figura 120 - Gráfico do índice de Isoheptano *versus* o índice de Heptano aventado por Thompson (1983) com os valores dos óleos do Campo de Cexis, que caem na curva alifática descrita pelo autor

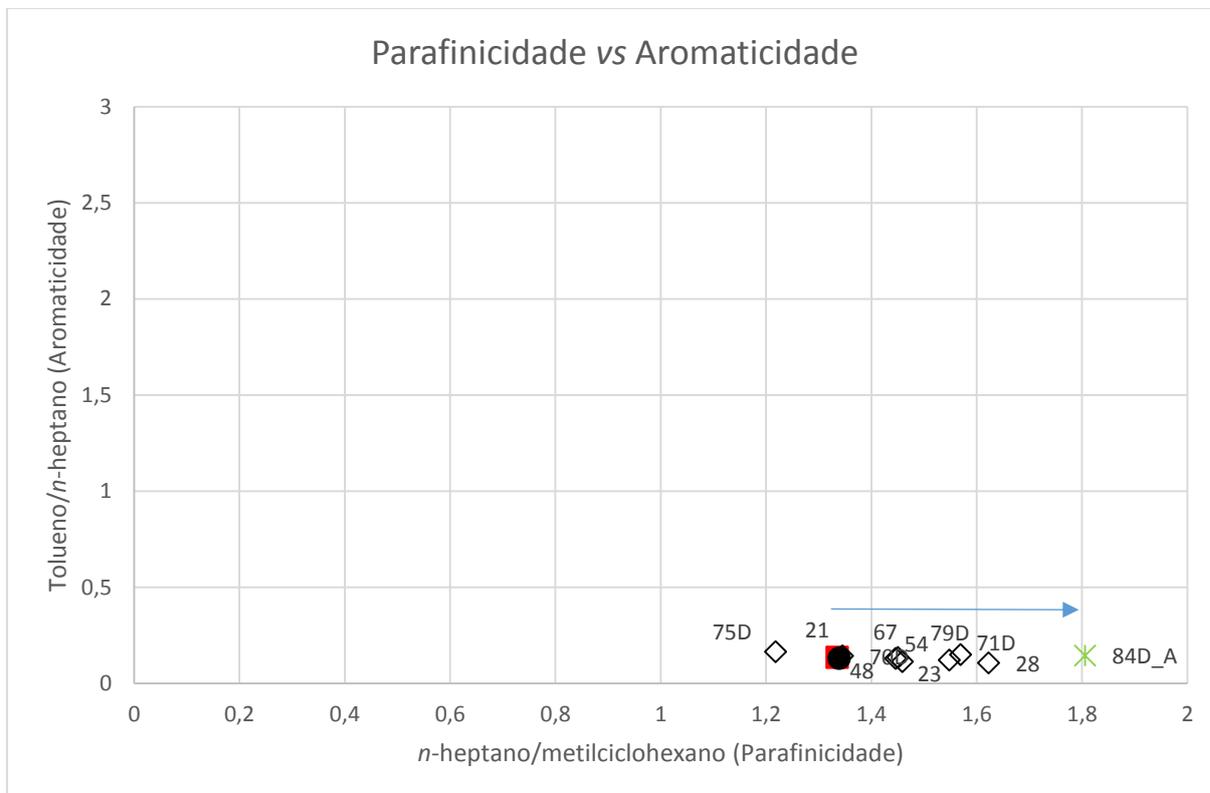


Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Através do gráfico da Figura 121 compara-se a parafinidade (utilizando a razão dos compostos *n*-heptano/metilciclohexano) com a aromaticidade (obtida por meio da razão entre o Tolueno/*n*-heptano). Este gráfico foi proposto por Thompson (1987) para avaliar processos de alteração secundária em óleos, principalmente o fracionamento evaporativo. Todavia, constata-se que os dados das amostras do Campo de Cexis não sugerem nenhum tipo de alteração secundária, indicando baixíssimos valores de aromaticidade, que variam muito pouco (0,11 a 0,13). Já a parafinidade possui maiores valores e uma maior variação (1,2 a 1,8), sendo os menores valores representados pelos subgrupos 2c e 2a e pelo Grupo 1, e o maior valor pelo Grupo 5. Como interpreta-se que o Grupo 5 é o mais evoluído dentre os grupos estudados, é plausível que o mesmo apresente os maiores valores de parafinidade, porque a concentração de *n*-parafinas aumenta com a evolução térmica em relação a seus homólogo isoalcanos (THOMPSON, 1987).

Figura 121 - Gráfico da parafinicidade *versus* aromaticidade proposto por Thompson (1987) com valores de óleos do Campo de Cexis



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; ✚ Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; ✱ Grupo 2d; ▭ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ● Grupo 4; ✱ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

7.1.2.4 Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's)

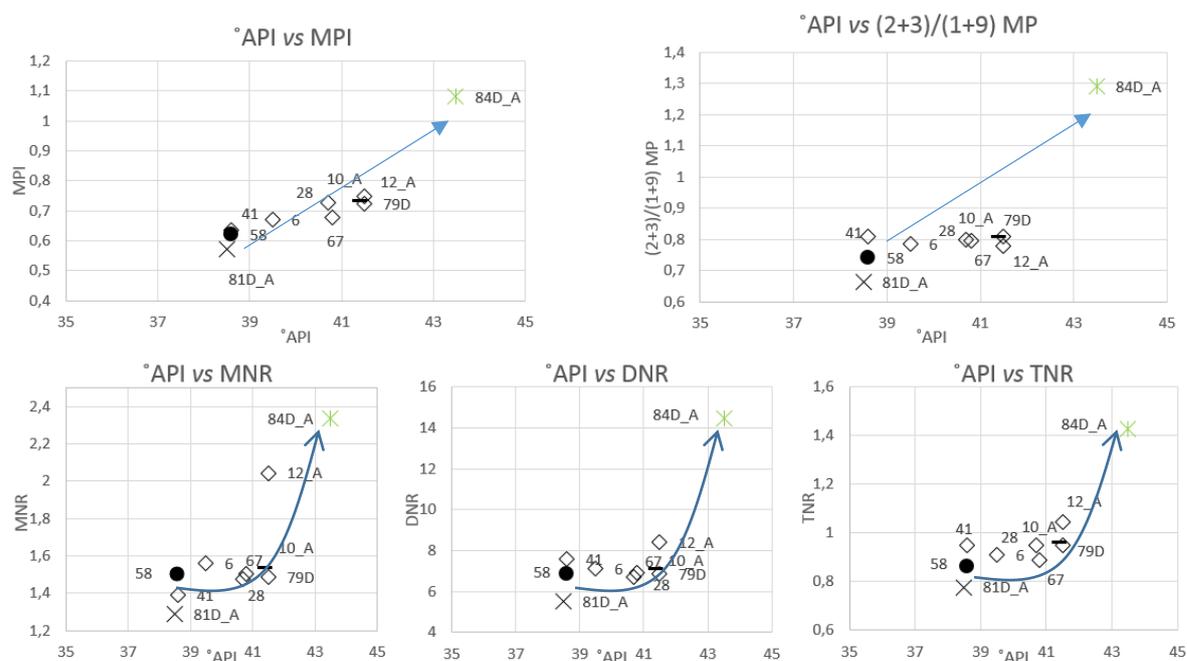
Neste subitem será apresentada a correspondência entre o grau API e os dados de hidrocarbonetos poliaromáticos, e os parâmetros de maturação dos HPAs dos óleos do Campo de Cexis. Para as análises de HPAs somente os grupos 1, 2 e 5 foram amostrados.

Por meio da avaliação dos gráficos da Figura 122 nota-se que os graus API das amostras de óleo variam entre 38 a 45°. Apesar da pequena diferença entre os graus API percebe-se uma correlação direta entre o grau API e as razões tanto de fenantrenos quanto de naftalenos. O menor valor de grau API se reflete nos menores valores das razões de HPAs

(subgrupo 2d), e o aumento do grau API é acompanhado pelo aumento dos valores destas razões até o Grupo 5. Na análise de biomarcadores saturados e dos cromatogramas e fragmentogramas verificou-se que os óleos do Grupo 2, em especial o do subgrupo 2d, representam fluidos menos evoluídos, relativamente ao do Grupo 5, que é o mais evoluído dentre os grupos estudados.

Constata-se, desta forma, que pelo menos para o caso dos óleos de origem lacustre do Campo de Cexis, os parâmetros de maturação de HPAs baseados em fenantrenos e naftalenos se correlacionam bem com um parâmetro *bulk* relacionado à densidade do óleo, o grau API que, por sua vez, tende a aumentar com a evolução térmica dos petróleos.

Figura 122 – Gráficos comparando o grau API com as razões dos hidrocarbonetos poliaromáticos de óleos do Campo de Cexis



Legenda: MPI: índice de metilfenantreno; MP: metilfenantreno; MNR: razão de metilnaftaleno; DNR: razão de dimetilnaftaleno; e TNR: razão de trimetilnaftaleno.

● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ■ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

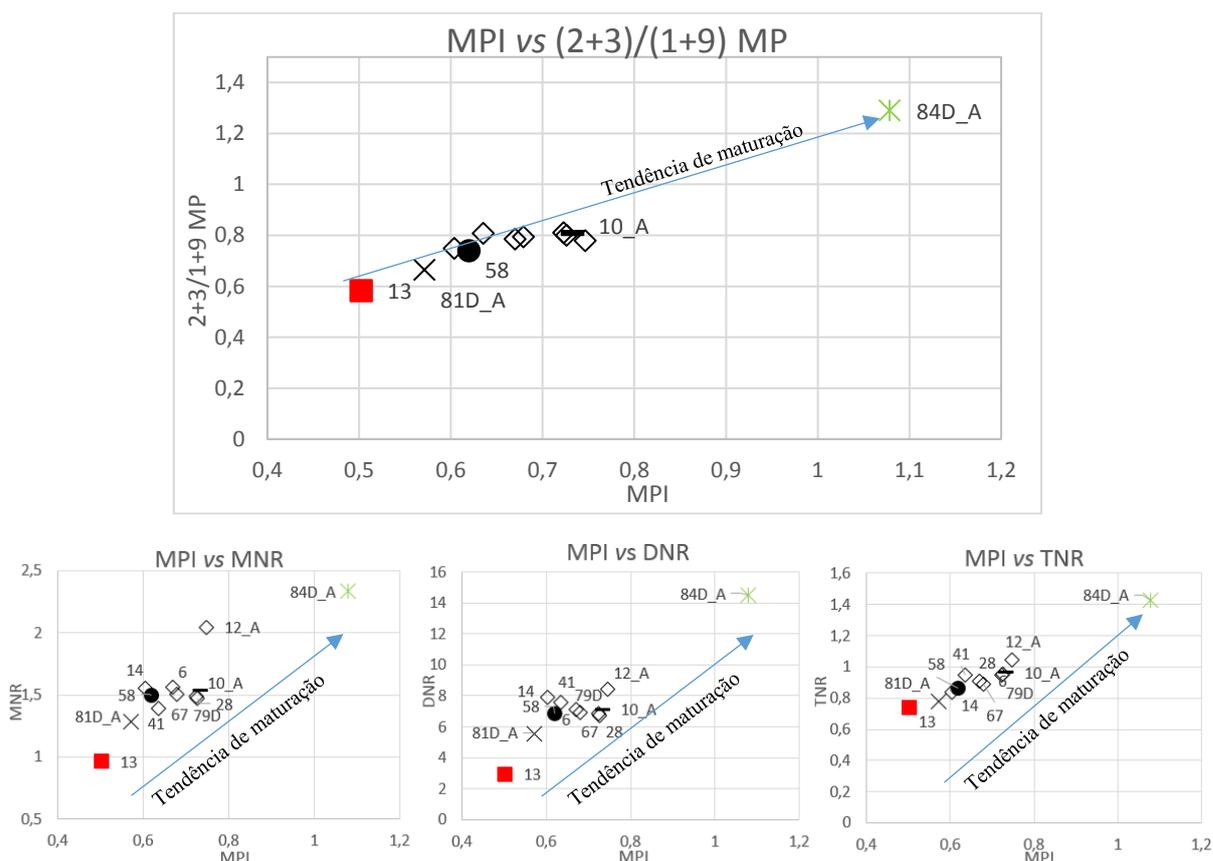
Fonte: A Autora, 2018.

Pode-se visualizar por meio dos gráficos da Figura 123 as relações do índice de metilfenantreno (MPI) com as razões (2+3)/(1+9) metilfenantreno e metil, dimetil e trimetilnaftaleno. Destaca-se que a posição relativa das amostras de óleos permanece quase que a mesma nos diferentes gráficos, tanto nas razões de fenantrenos quanto nas razões de naftalenos. O menor valor destas razões pertence ao Grupo 1, os valores intermediários são

alusivos ao Grupo 2, e o maior valor refere-se ao Grupo 5 (Grupo 1→Grupo 2→ Grupo 5). Como foi exposto acima, o exame dos biomarcadores saturados e dos fragmentogramas sugere a mesma sequência de maturação crescente entre estes grupos, sendo o Grupo 1 o menos evoluído e o Grupo 5 o mais evoluído. Lamentavelmente, mais dados de razões de HPAs para óleos dos grupos 1, 3 e 4 não estavam disponíveis para avaliar o quanto a posição na sequência de maturação destes grupos corroboraria o observado com razões de maturação fornecidas pela cromatografia gasosa *Whole oil* e pela CG-EM (biomarcadores saturados).

É igualmente notável que, quando plotados entre si, os parâmetros de HPAs mostram boas correlações (Figura 123), da mesma forma que, entre si, Pristano/*n*-C₁₇ x Fitano/*n*-C₁₈ (Figura 112) e algumas razões de biomarcadores saturados (Figuras 114, 115, 116 e 117) se correlacionam bem.

Figura 123 – Gráficos do índice de metilfenantreno contra as razões (2+3)/(1+9) metilfenantreno e metil, dimetil e trimetilnaftaleno de óleos do Campo de Cexis



Legenda - MPI: índice de metilfenantreno; MP: metilfenantreno; MNR: razão de metilnaftaleno; DNR: razão de dimetilnaftaleno; e TNR: razão de trimetilnaftaleno.

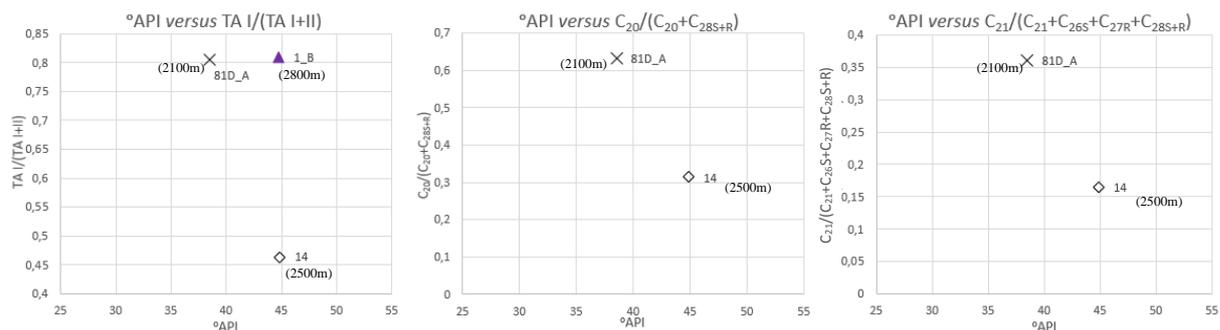
■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▣ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

7.1.2.5 Biomarcadores aromáticos

Neste subitem será tratado a correlação entre o grau API, os dados de biomarcadores aromáticos e os parâmetros de maturação dos biomarcadores aromáticos dos óleos do Campo de Cexis. Para as análises de biomarcadores aromáticos a amostragem dos dados se restringe aos grupos 2 e 3.

Nos cromatogramas de massas os picos dos biomarcadores aromáticos foram medidos através de suas alturas para confeccionar as razões analisadas. Ressalta-se que a amostragem dos biomarcadores aromáticos foi muito baixa, impossibilitando uma interpretação mais robusta. Apesar de terem sido solicitadas 8 análises de biomarcadores aromáticos, somente foram obtidos resultados completos de duas amostras, devido à baixa concentração dos biomarcadores aromáticos nos óleos do Campo de Cexis. Isso pode ser reflexo tanto da alta maturação térmica, à qual os óleos do campo foram submetidos quanto das características muito parafínicas destes óleos. Por intermédio da Figura 124 avaliam-se os gráficos de grau API *versus* as razões de triaromáticos. A razão TA I/TA (I+II) utilizada neste trabalho é a razão proposta por Mackenzie *et al.* (1984a), e as razões $C_{20}/(C_{20}+C_{28}S+R)$ e $C_{21}/(C_{21}+C_{26}S+C_{27}R+C_{28}S+R)$ foram sugeridas por Iemini *et al.* (2015). Tem-se apenas três amostras para a razão TA I/ TA (I+II) e duas amostras para as razões propostas por Iemini *et al.* (2015). O grau API das amostras analisadas varia de 38,5 a 45°. A razão TA I/TA (I+II) apresenta o menor valor no subgrupo 2c (0,46) e os maiores valores encontram-se no subgrupo 2d e no Grupo 3, em torno de 0,8. Sobre a razão $C_{20}/(C_{20}+C_{28}S+R)$, o menor valor corresponde ao subgrupo 2c e o maior ao subgrupo 2d, bem como na razão $C_{21}/(C_{21}+C_{26}S+C_{27}R+C_{28}S+R)$, para qual o menor valor continua no subgrupo 2c e o maior valor no subgrupo 2d. Esse resultado é contra intuitivo, pois esperava-se que com o aumento do grau API, essas razões aumentassem. No entanto, vale mencionar as ressalvas quanto à baixa quantidade de biomarcadores aromáticos nos óleos e a pequena amostragem de óleos analisados para estes compostos.

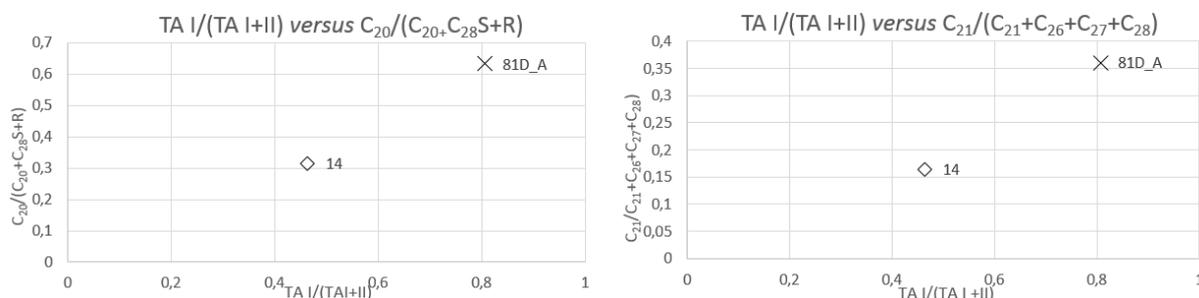
Figura 124 – Gráficos do grau API *versus* as razões de biomarcadores triaromáticos de óleos do Campo de Cexis

Legenda – TA: Biomarcadores Triaromáticos e as profundidades da coleta das amostras estão entre parênteses nos gráficos.

◇ Grupo 2c; ✱ Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3

Fonte: A autora, 2018.

Em tese, a razão TA I/TA (I+II) e as razões cogitadas por Iemini *et al.*, (2015) deveriam aumentar com o incremento da maturação térmica. Na Figura 125 constata-se que o óleo do subgrupo 2d exibe maior valor do que a do subgrupo 2c. Apesar da pouca amostragem, não é o que se espera, uma vez que a amostra do subgrupo 2d encontra-se em uma reservatório mais raso e as análises de biomarcadores saturados e cromatografia *Whole oil* indicaram que o fluido deste subgrupo seria menos evoluído do que o do subgrupo 2c.

Figura 125 – Gráficos da razão TA I/TA (I+II) *versus* as razões propostas por Iemini *et al.* (2015)

Legenda – TA: Biomarcadores Triaromáticos.

◇ Grupo 2c; ✱ Grupo 2d

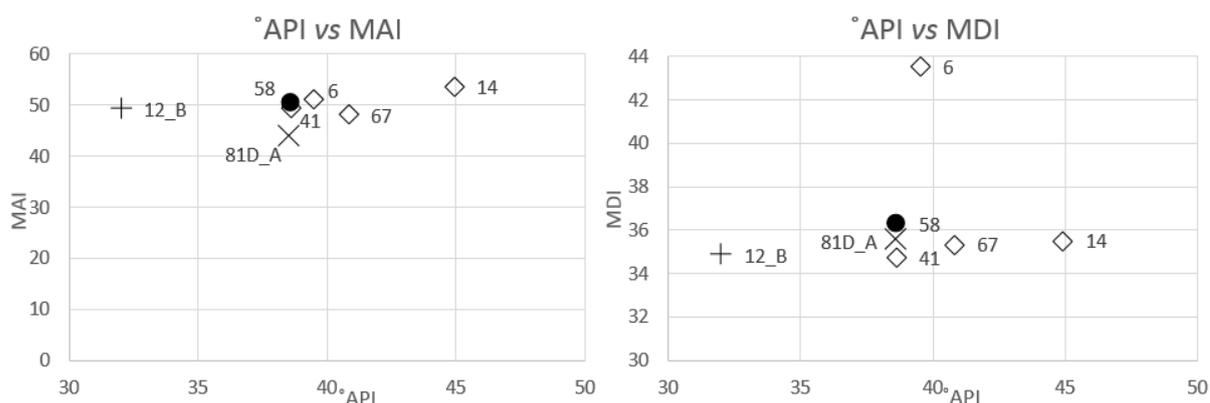
Fonte: A autora, 2018.

7.1.2.6 Diamantoides

Este subitem discorre sobre a relação entre o grau API e os dados de diamantoides, e os parâmetros de maturação dos diamantoides dos óleos do Campo de Cexis. As análises de diamantoides dos óleos do Campo de Cexis só contemplam o grupo 2 definido por esta dissertação.

Destaca-se que as concentrações de diamantoides e do C₂₉R esterano foram quantificadas por ppm (partes por milhão) áreas em relação ao óleo total. O índice de metiladamantano (MAI) e o índice de metildiamantano (MDI) propostos por Chen *et al.* (1996) foram confrontados contra o grau API (Figura 126) e verificou-se que o grau API dos óleos estudados para diamantoides variava entre 32 e 45°, enquanto que as razões MAI e MDI não exibem muitas discrepâncias, com o MAI em torno de 50, e o MDI variando de 35 a 43. Interpreta-se que não há correlação entre esses índices e o grau API.

Figura 126 – Gráficos do grau API *versus* índice de metiladamantano (MAI) e índice de metildiamantano (MDI) propostas por Chen *et al.* (1996)



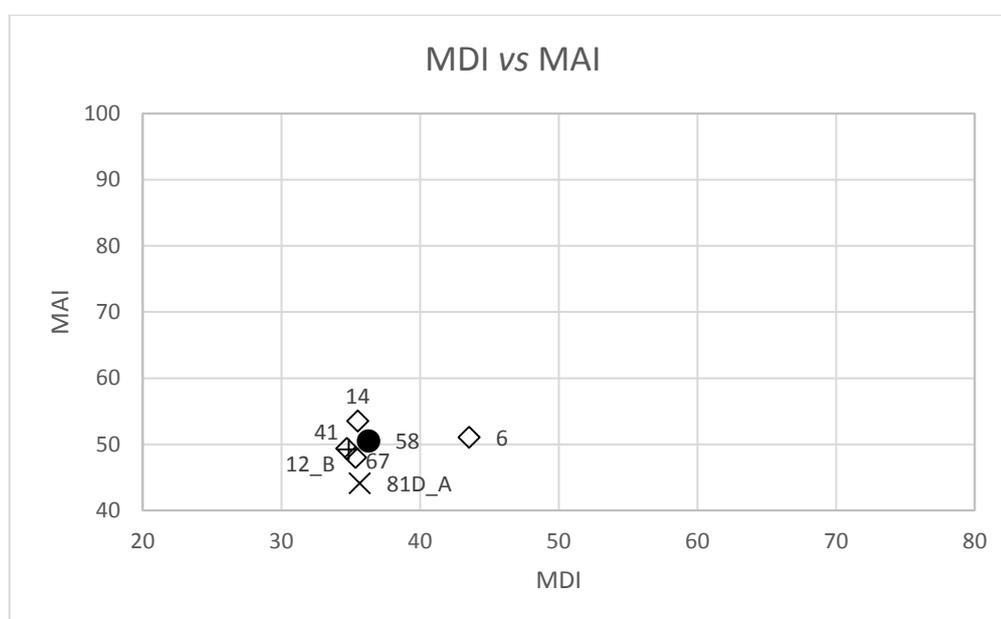
Legenda – MAI: índice de metiladamantano e MDI: índice de metildiamantano.

● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c

Fonte: A autora, 2018.

Os índices MAI e MDI são baseados na ideia de que os hidrocarbonetos mais estáveis ficarão mais concentrados com o avançar da maturação térmica. No caso dos diamantoides, o 1-MA (metiladamantano) e o 4-MD (metildiamantano) possuem uma metila em carbonos quaternários, o que lhes confere estruturas mais estáveis. De acordo com Chen *et al.* (1996), o MAI e o MDI apresentam valores iniciais de ~50 % e ~30 %, respectivamente, a valores equivalentes de reflectância da vitrinita a 1 % (Tabela 3 no Capítulo 3). Os óleos do Campo de Cexis refletem exatamente o que foi descrito por Chen *et al.* (1996), com valores de MAI em torno de 50 e de MDI entre 35 e 43 (Figuras 126 e 127).

Figura 127 – Gráfico do índice de metildiamantano *versus* o índice de metiladamantano, propostos por Chen *et al.* (1996), em óleos do Campo de Cexis



Legenda – MAI: índice de metiladamantano e MDI: índice de metildiamantano.

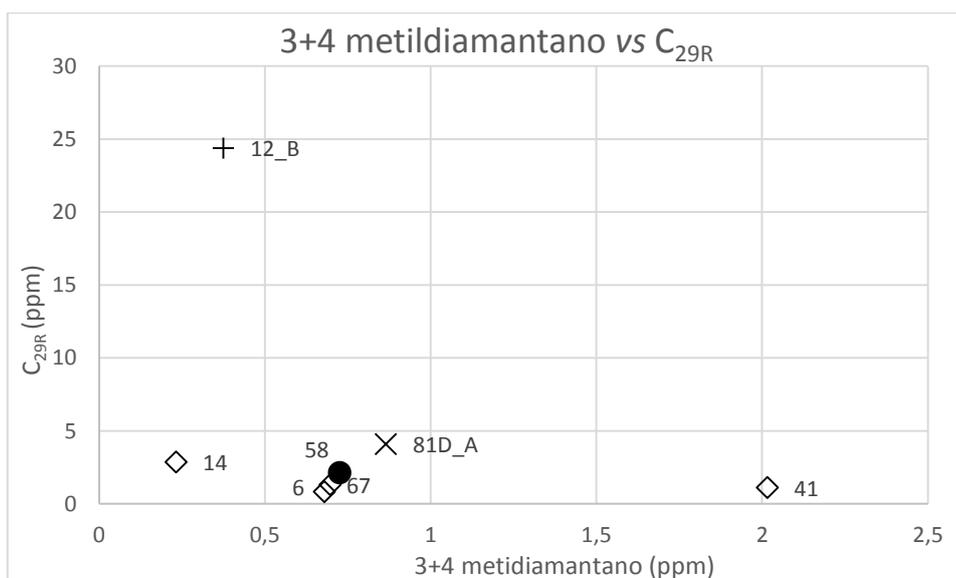
● Grupo 2a; ✕ Grupo 2b; ◇ Grupo 2c

Fonte: A autora, 2018.

Dahl *et al.* (1999) verificaram que o aumento da concentração de diamantoides é diretamente proporcional à extensão do craqueamento secundário do óleo. Estes autores propuseram um método para estimar a maturação térmica de qualquer amostra de hidrocarboneto líquido baseado nas concentrações de estigmastano (C_{29R}) e diamantoides. O estigmastano consiste em um dos biomarcadores menos estáveis, o $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -24-etilcolestano $20R$, e sua concentração se aproxima de zero no ponto em que a concentração de

diamantoides começa a aumentar. Este método é particularmente útil para condensados altamente maduros, onde a utilização de outros métodos pode não ser confiável. Os óleos do Campo de Cexis apresentam estigmastano de 24 ppm no subgrupo 2b (12B), 4ppm no subgrupo 2d (81DA) e nos subgrupos 2c e 2a tem-se valores variando de 3 a 1 ppm. Todavia, as concentrações de diamantoides são muito baixas, atingindo no máximo 2 ppm no subgrupo 2c (41) e abaixo de 1 ppm nas demais amostras (Figura 128). Verifica-se que há uma baixa concentração tanto de esteranos quanto de diamantoides nas amostras do Campo de Cexis. Em relação aos esteranos, essa baixa concentração se deve em parte à natureza da geradora lacustre pobre nestes compostos. Já sobre os diamantoides, a baixa concentração destes compostos significa que os óleos do Campo de Cexis não são produtos de uma rocha geradora que foi submetida a altas temperaturas, nem que os óleos nos reservatórios passaram por um acréscimo de temperatura tal que favorecesse a concentração dos diamantoides. Em suma, não se encontram indícios de craqueamento secundário de óleos nas amostras investigadas do Campo de Cexis. Não obstante, a ausência de medidas de diamantoides em óleos dos grupos 3, 4 e 5 (além dos subgrupos 2d e 2e) não nos permite afirmar se os valores de MAI e MDI indicariam evidências de craqueamento de óleo nos fluidos de maior evolução térmica no Campo de Cexis.

Figura 128 – Gráfico dos compostos (3+4) metildiamantano *versus* C_{29R} esterano sugerido por Dahl *et al.* (1999) com dados de óleos do Campo de Cexis



Legenda – MAI: índice de metiladamantano e MDI: índice de metildiamantano.

● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c

Fonte: A autora, 2018.

7.2 Fração gasosa

Nesse item, será investigada a natureza genética das frações gasosas com as frações líquidas do petróleo. Em geral, quando ambas frações derivam do aporte “instantâneo” do petróleo no reservatório, de mesma identidade cogenética, os índices de maturidade térmica da fração líquida e gasosa do petróleo convergem para valores similares. Quando existe um desacoplamento entre os índices de maturidade térmica entre as frações líquidas e gasosas, pode-se interpretar que essas fases derivam da expulsão de fluidos a partir de diferentes níveis de maturação da rocha geradora.

Alternativamente, processos secundários de alteração podem haver ocorrido durante a migração e na residência do petróleo nas acumulações ao longo do tempo geológico. A Figura 129 ilustra a dinâmica de modelos de processos de preenchimento cumulativo e instantâneo do petróleo. Nos modelos de preenchimento instantâneos, as acumulações se caracterizam por fluidos, cujos parâmetros de maturação das diversas frações do petróleo indicam uma faixa estreita de evolução térmica da rocha geradora, caracterizando esses petróleos expulsos como um “pulso” cogenético.

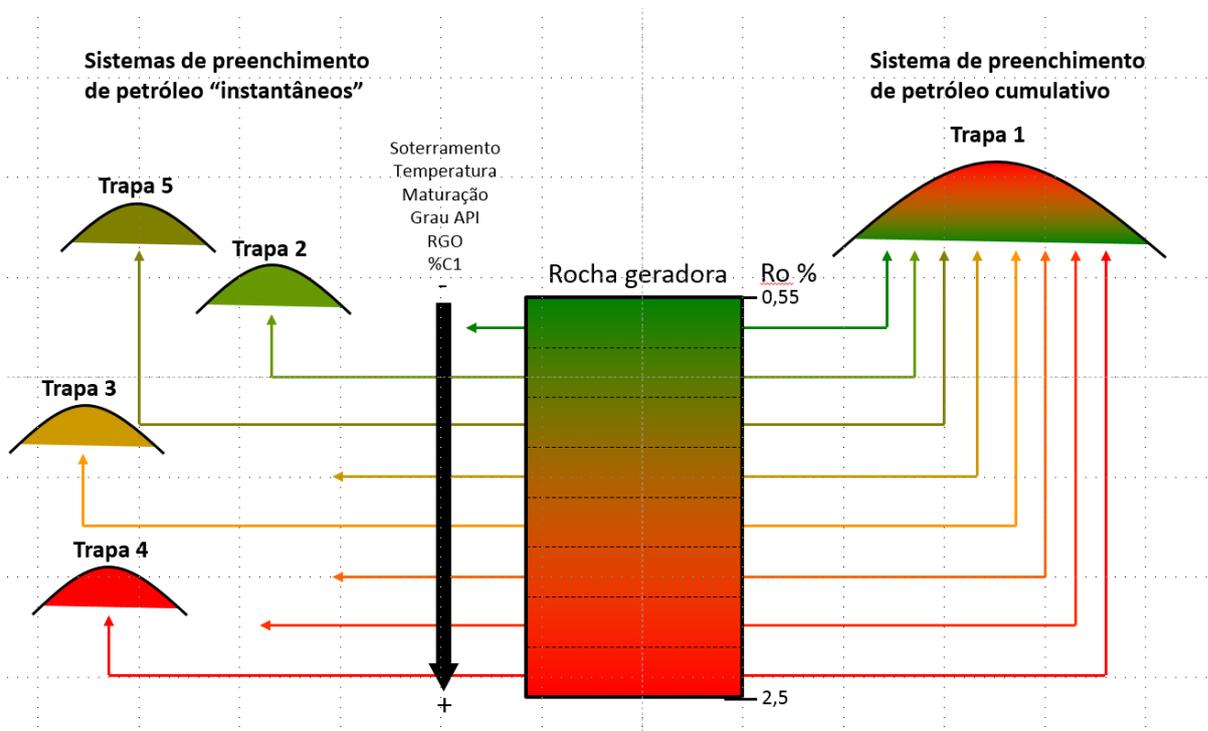
Em geral, com os reservatórios mais rasos contêm as fases de menor evolução térmica (*black oil*), e os reservatórios mais soterrados, pela proximidade com a rocha geradora, trapeiam as fases mais evoluídas do petróleo (óleo volátil, gás-condensado e gás úmido e seco). Em sistemas cumulativos de preenchimento do reservatório por petróleo, fluidos expulsos a diferentes níveis de maturação da rocha geradora ao longo do tempo geológico convergem para se acumular em uma determinada trapa, cujo petróleo constituirá uma mistura de vários “pulsos” de maturação térmica da geradora.

Nas bacias sedimentares, os registros desses eventos instantâneos e cumulativos são difíceis de serem discernidos, principalmente em bacias que sofreram soerguimentos, porque ocorrem alterações composicionais devido aos processos de descompressão e separações de fases, de perda pelo selo e de aporte de cargas de petróleo com maior grau de evolução térmica. Acrescente-se o risco de que as acumulações de petróleo formadas tenham perda pelo *spill point* ou sejam submetidas a processos de biodegradação ou *water washing*. Dentro desse contexto, a Bacia do Recôncavo abarca uma história de evolução dos sistemas petrolíferos

que sugere o registro de fenômenos importantes de alteração composicional, principalmente aqueles relacionados às fases gasosas.

Em contraposição ao modelo de preenchimento instantâneo da Figura 129, nos modelos de preenchimento cumulativo de diferentes cargas de maturidade térmica do petróleo, as acumulações representam uma mistura de cargas (*blend*) que registram uma complexa história das proporções que a acumulação retrata. Esse tipo de dinâmica de formação de acumulação também sofre processos secundários de alteração, como descompressão, podendo desacoplar a identidade cogenética entre as frações líquidas e gasosas. Esse enigma da identificação dos processos que predominam constitui um desafio interpretativo, pautado pela incerteza e abrangência dos métodos e pela acurácia dos dados. Para cumprir esse desafio nessa dissertação, procede-se a seguir à análise dos indicadores de maturidade térmica e de identidade cogenética dos gases para, posteriormente (Capítulo 8), integrar essas interpretações àquelas deduzidas da fração líquida do petróleo.

Figura 129 – Comparação dos sistemas de preenchimento de petróleos instantâneo *versus* cumulativo



Fonte: Reis (não publicado).

A análise da fração gasosa realizou-se nas mesmas profundidades dos óleos estudados por se tratarem de gases associados aos óleos. Perscrutaram-se 27 amostras de gases associados aos óleos que representam os grupos 1, 2 e 5 investigados na fração líquida. Através da Tabela 10, averigua-se que a composição isotópica do metano varia de -53 ‰ a -50 ‰, do etano entre -34 ‰ e -32 ‰, e a do propano entre -30 ‰ e -29 ‰, relacionando-se a um grau de umidade (C_{2+}) entre 13 % e 23 %.

Os gráficos e tabela contendo os resultados das investigações dos gases derivaram da análise procedida no programa *GOR Isotopes* (da GeoIsoChem Corporation, Grand Circle Covina, CA, EUA, versão 2.4.4.0) analisando-se tanto as relações sugestivas do caráter genético quanto aquelas de maturidade térmica.

7.2.1 Parâmetros de fonte

Utilizando-se o gráfico proposto por Schoell (1983), relacionado a umidade (C_{2+} = 13% a 23%) *versus* a composição isotópica do metano (-53‰ a -50 ‰), observa-se que os gases do Campo de Cexis se situam entre os gases termogênicos e os de mistura com gases de origem biogênica (Figura 130). Essa composição isotópica negativa do metano à proporção de gases úmidos (Tabela 10) é sugestiva da interação de gases biogênicos oriundos das rochas encaixantes contendo carbono orgânico (Fm. Candeias), com gases termogênicos associados ao óleo. Conforme interpretado através dos dados de biomarcadores e dos cromatogramas gasosos *Whole oil*, os petróleos do Campo de Cexis, caracterizados por alto grau API (26 a 45) não sofreram biodegradação. Deduz-se, por conseguinte, que essa modificação da composição negativa decorra do aporte de gases biogênicos. Essa composição isotópica muito negativa do metano refletiria o aporte de gás biogênico proveniente das rochas geradoras encaixantes que enclausuram as rochas reservatório, alterando a assinatura isotópica do metano termoquímico quando o mesmo, dissolvido no petróleo, preencheu o reservatório (WHITICAR, 1994). O sistema petrolífero Candeias-Candeias(!) do Campo de Cexis (MELLO *et al.* 1991; MELLO *et al.* 1994), facilitaria este processo, uma vez que os

reservatórios turbidíticos encontram-se encaixados em uma unidade estratigráfica que contém, na sua base a própria rocha geradora.

Assumindo-se que a assinatura isotópica do metano ($\delta^{13}\text{C}_1$) derivado da atividade bacteriana na matéria orgânica das rochas encaixantes tenha sido da ordem de -80 ‰, interpreta-se que a porcentagem de gases biogênicos em relação aos termoquímicos nos reservatórios do Campo de Cexis tenha variado entre 20 % e 30 % (Figura 131).

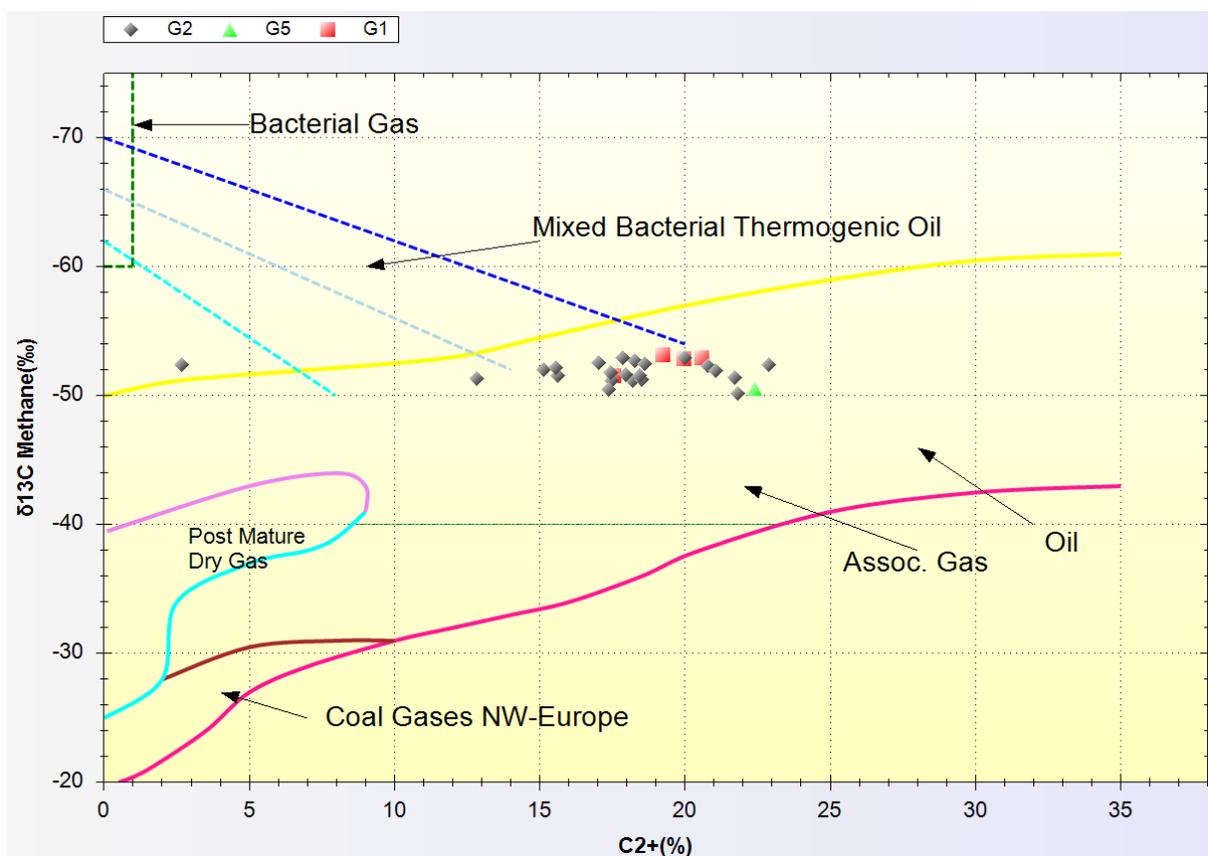
De acordo com Whiticar (1994), a formação do metano biogênico ocorre por meio de duas rotas metabólicas: uma de redução direta de CO_2 (processo de redução de carbonato) e outra por dissociação de acetatos (processo fermentativo). O primeiro padrão metabólico predomina em relação ao segundo em ambiente marinho, e o segundo em ambiente lacustre de água doce. A energia para o metabolismo das bactérias origina-se principalmente da redução pelo H_2 do CO_2 dissolvido na água, na forma de HCO_3^- , e pela dissociação de acetatos. O CO_2 e o acetato são procedentes de compostos oxigenados formados durante as transformações da matéria orgânica. Esses dois processos de geração de metano biogênico que se processam nas reações de diagênese orgânica podem ser representados por esses dois padrões de reações (WHITICAR, 1994):

(Redução do CO_2) $\rightarrow 4\text{H}_2 + \text{HCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (dominante em ambiente marinho)

(Dissociação de acetatos) $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (dominante em ambiente lacustre)

Segundo Whiticar (1994), a dissociação de acetatos ocorre predominantemente em ambiente lacustre. Como as rochas encaixantes dos reservatórios, contendo matéria orgânica, foram depositadas em um ambiente lacustre, interpreta-se que os gases biogênicos no Campo de Cexis tenham sido gerados a partir do processo de dissociação de acetatos.

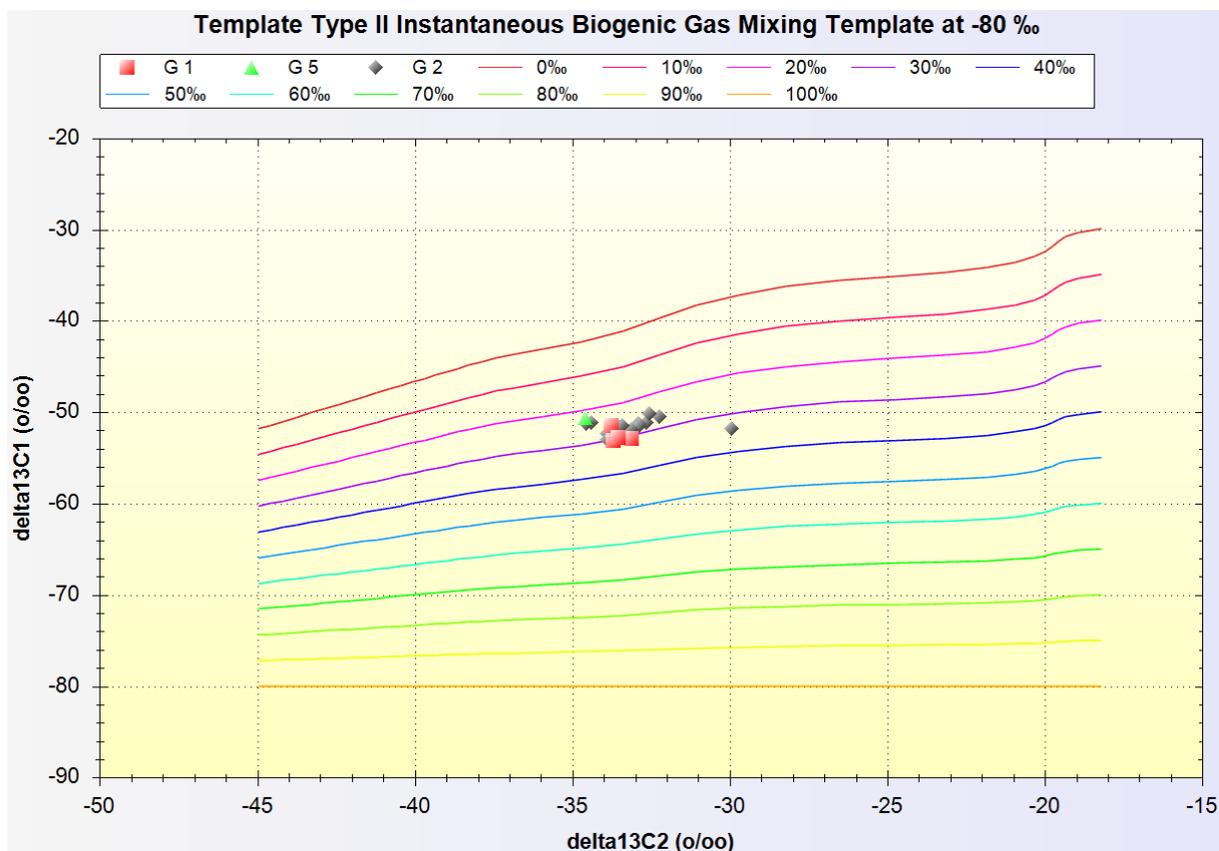
Figura 130 – Gráfico da umidade (C_{2+}) versus isótopo de metano sugerido por Schoell (1983) para gases associados do Campo de Cexis



Legenda: Bacterial Gas – gás bacteriano; Mixed Bacterial Thermogenic oil – mistura de gases biogênicos com termogênicos; Assoc. Gas – gás associado ao óleo; Post Mature Dry Gas – Gás seco pós-maturo; Coal Gases NW Europe – gases oriundos de carvão do noroeste da Europa; Methane – Metano; C_{2+} - umidade; G1 – Grupo 1; G2 – Grupo 2; G5 – Grupo 5.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 131 – Gráfico confeccionado através do programa *GOR isotopes*, indicando a relação entre o isótopo de etano *versus* o isótopo de metano, definindo a proporção de aporte de gases biogênicos nos reservatórios preenchidos por gases termogênicos associados do Campo de Cexis



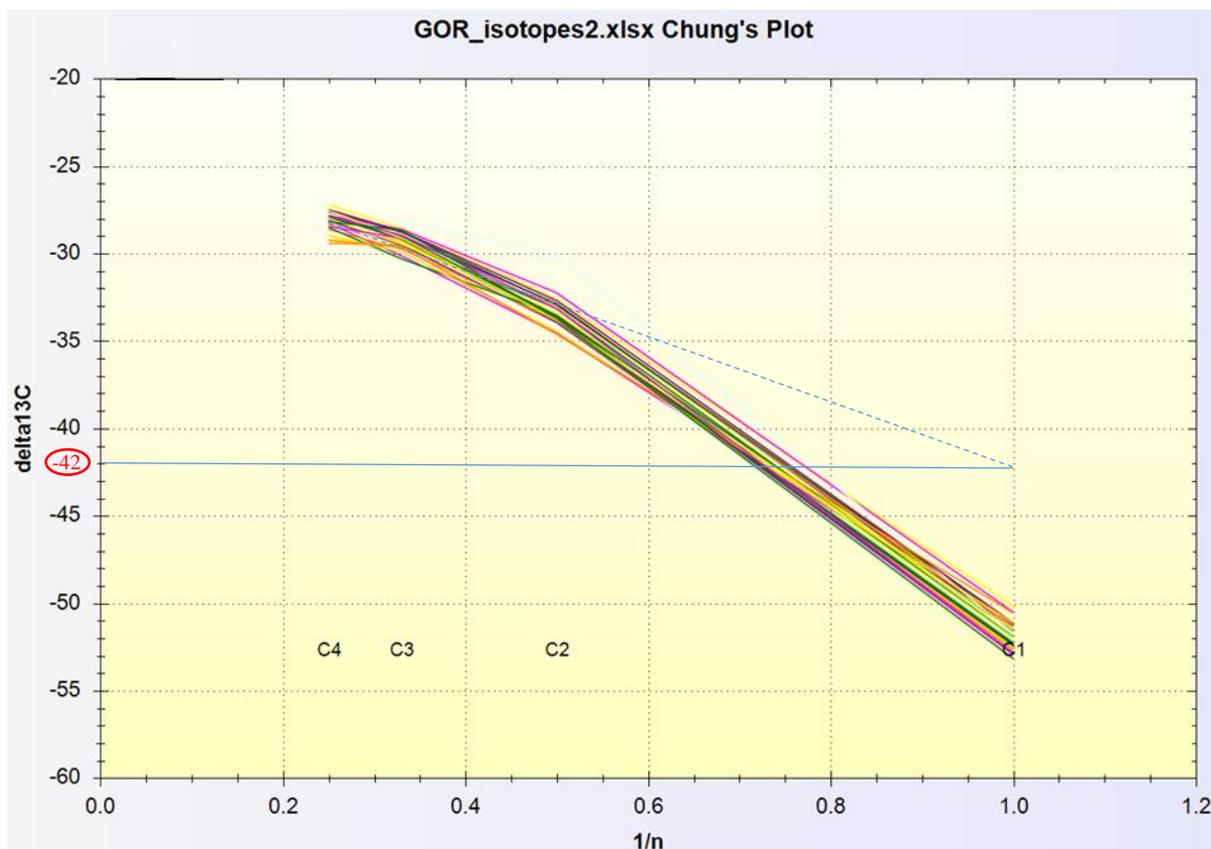
Legenda: delta13C2 – isótopo de etano; delta13C1 – isótopo de metano; G1 – Grupo 1; G2 – Grupo 2 e G5 – Grupo 5.

Fonte: A autora, 2018.

Utilizando-se a relação entre a composição isotópica dos gases ($\delta^{13}\text{C}_1$, $\delta^{13}\text{C}_2$, $\delta^{13}\text{C}_3$, $\delta^{13}\text{C}_4$) *versus* o inverso do número de átomos de carbono de cada tipo de gás ($1/\text{C}_1$, $1/\text{C}_2$, $1/\text{C}_3$ e $1/\text{C}_4$) proposta por Chung *et al.* (1988) para investigar a relação genética dos gases, verifica-se que os gases úmidos (C_2 , C_3 e $n\text{-C}_4$) do Campo de Cexis (Figura 132) não são cogenéticos ao metano (C_1). Segundo Chung *et al.* (1988), gases termoquímicos cogenéticos deve, ao ter seus valores plotados na Figura 132, se alinhar em uma reta. No caso do Campo de Cexis, os valores de $\delta^{13}\text{C}_1$ se posicionam abaixo (mais negativos) do que os sugeridos pela projeção da reta definida pelos pontos de $\delta^{13}\text{C}_2$, $\delta^{13}\text{C}_3$, $\delta^{13}n\text{-C}_4$. Conforme interpretado nos gráficos das Figuras 134 e 135, o metano apresenta um enriquecimento de um componente isotopicamente mais leve, reforçando a interpretação de misturas de metano biogênico com metano termoquímico. Extrapolando a reta definida pelas razões isotópicas de carbono do etano, propano e butano no gráfico da Figura 132, estima-se que a composição isotópica do metano

termogênico original cogenético seria da ordem de -42 ‰, em contraposição às assinaturas muito negativas constatadas na realidade (δC_1 entre -53 ‰ e 50 ‰).

Figura 132 – Relação do inverso do número de átomos de carbono do metano, etano, propano e butano *versus* a composição isotópica desses gases proposto por Chung *et al.* (1988) para gases associados do Campo de Cexis



Legenda: n – número de átomos de carbono do gás; e delta13C – isótopo estável de carbono do gás.

Fonte: A autora, 2018.

7.2.2 Parâmetros de maturação

No programa *GOR Isotopes* compararam-se os trends de comportamento da evolução da composição isotópica de carbono dos gases, considerando a assinatura de caráter instantâneo e a de caráter cumulativo. Constatou-se um melhor ajuste dos dados das séries naturais de gases associados do Campo de Cexis estudadas com as composições isotópicas de carbono obtidas por simulação da série cumulativa de misturas sequenciais de maturidade (Figura 133). Sugere-se, com base nesse melhor ajuste da composição isotópica de carbono dos gases, que o processo de preenchimento da fração gasosa dos reservatórios no Campo de Cexis tenha ocorrido através do processo de mistura cumulativa, em que pese que a composição isotópica final registre com maior intensidade os aportes de gases com maior maturidade térmica, como será discutido posteriormente no cotejamento dos indicadores de maturidade térmica das frações líquidas e gasosas.

Através das simulações da composição isotópica do carbono, o programa *GOR Isotopes* possibilita estimar o grau de maturidade térmica dos gases, fornecendo o espectro de reflectância da vitrinita equivalente (Req) em que os gases teriam sido gerados. Nessa dissertação, utilizaram-se as inversões da composição isotópica em Ro equivalente calculadas a partir dos dados de laboratório de um querogênio do tipo I BR (COUTINHO *et al.*, 2013). Considerou-se prioritariamente a assinatura isotópica de carbono do etano e do propano (Tabela 10), visto que o $\delta^{13}\text{C}_1$ apresenta uma composição isotópica sem correlação genética com os gases úmidos (C_2 , C_3 e C_4), uma vez que seria produto de uma mistura com 20 % a 30 % de gases biogênicos derivados da rocha encaixante. As inversões de maturidade térmica utilizando a composição isotópica de carbono do etano indicaram uma Req entre 1,15% e 1,4 %. Por sua vez, as inversões das composições isotópica de carbono em Req derivadas do propano forneceram valores entre 1,35 % e 1,6 %. A diferença das estimativas de Req derivadas do etano e do propano é sugestiva de um certo grau de desacoplamento cogenético, em virtude de que provavelmente o etano contenha um leve grau de mistura com C_2 biogênico. Destaca-se que se consideram mais confiáveis os dados da composição isotópica de carbono do propano para a obtenção da reflectância da vitrinita equivalente, posto que, para este composto, a influência da mistura com gases biogênicos pode ser considerada desprezível. Os resultados de reflectância da vitrinita equivalente para a fração gasosa do C_3 deduzidas no

GOR *Isotopes* (1,35 % a 1,6 %) estão abrangidos por aqueles derivados de diferentes parâmetros da fração líquida (Req 0,55 a 1,5 %), mas indicando um grau de maturidade térmica mais elevada na fração gasosa, conforme será discutido na inter-relação entre os diversos indicadores de maturidade (Capítulo 8).

Tabela 10 – Comparação entre a composição isotópica de C₁, C₂, C₃ e da unidade (C₂₊) com a reflectância da vitrinite equivalente (Req) calculada com base na assinatura isotópica de etano e de propano de gases associados do Campo de Cexis

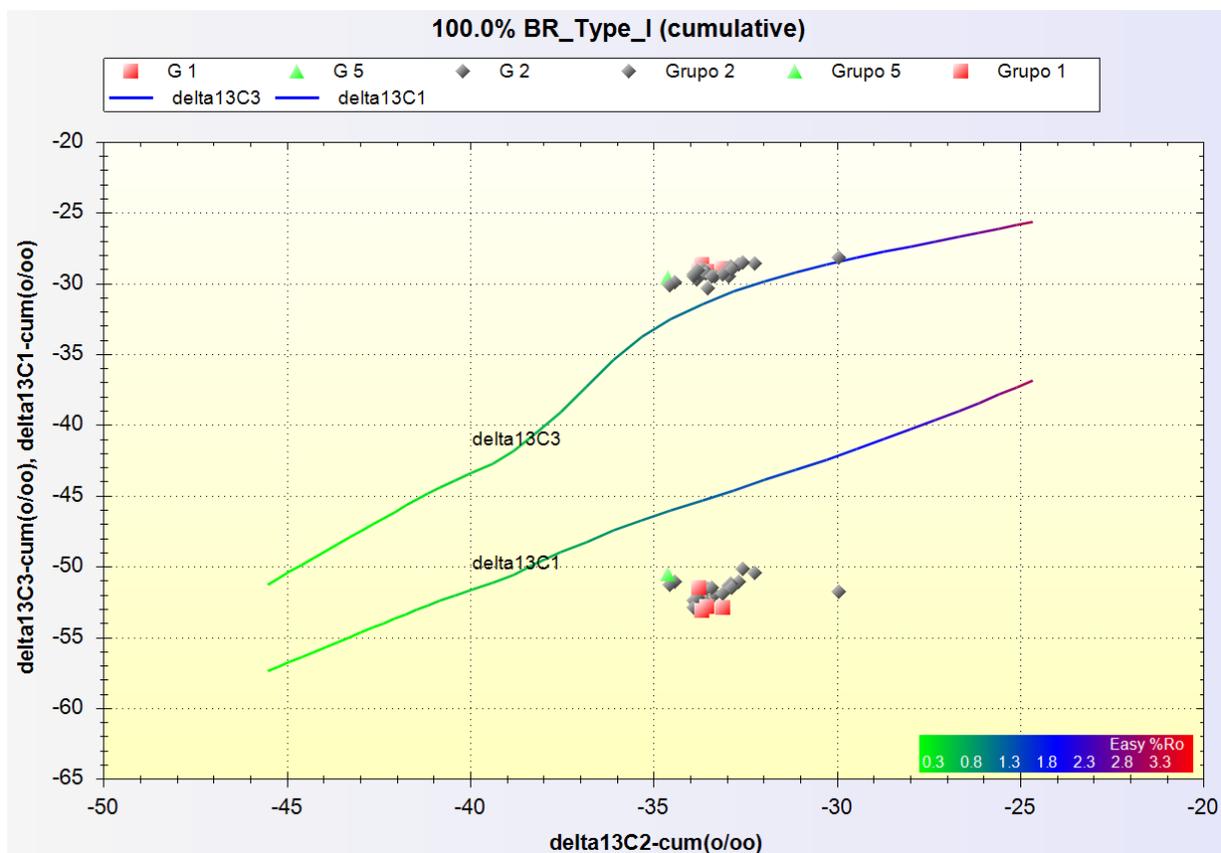
Poço	Grupo	δ ¹³ C ₁ (‰)	δ ¹³ C ₂ (‰)	δ ¹³ C ₃ (‰)	C ₂₊ (%)	%Req (C ₂)	%Req (C ₃)
13	1	-53,14	-33,7	-28,67	19,26	1,23	1,57
13	1	-52,9	-33,12	-28,92	20,59	1,30	1,53
18	1	-51,51	-33,76	-29,11	17,58	1,23	1,50
21	1	-52,8	-33,55	-29,16	19,99	1,25	1,49
48	2a	-51,11	-34,41	-29,9	18,23	1,17	1,39
58	2a	-51,11	-32,67	-28,7	17,50	1,34	1,57
64	2a	-51,77	-29,95	-28,17	17,47	1,63	1,68
9A	2c	-51,57	-33,53	-30,33	17,99	1,25	1,35
12A	2c	-52,91	-33,58	-29,13	20,00	1,25	1,50
6	2c	-51,97	-33,34	-29,48	15,14	1,27	1,45
14	2c	-52,37	-33,77	-29,15	2,69	1,23	1,50
16	2c	-52,68	-33,81	-29,74	18,28	1,22	1,41
20	2c	-52,54	-33,76	-29,3	17,06	1,23	1,47
23	2c	-52,38	-33,9	-29,5	22,91	1,21	1,45
24	2c	-52,93	-33,9	-29,34	17,88	1,21	1,47
28	2c	-52,26	-33,66	-29,02	20,81	1,24	1,52
41	2c	-50,48	-32,23	-28,62	17,39	1,38	1,58
54	2c	-50,15	-32,56	-28,55	21,82	1,35	1,60
70D	2c	-51,19	-32,9	-28,8	18,54	1,32	1,55
71D	2c	-51,34	-32,94	-29,52	21,72	1,32	1,44
75	2c	-52,48	-33,59	-29,33	18,64	1,24	1,47
76D	2c	-51,5	-32,87	-29	15,62	1,32	1,52
78D	2c	-52,17	-33,79	-29,07	15,58	1,23	1,51
79D	2c	-51,91	-33,12	-29,37	21,06	1,30	1,46
81D	2d	-51,27	-34,55	-30,12	12,84	1,15	1,37
10B	2e	-51,51	-33,41	-29,5	18,46	1,26	1,45
84D	5	-50,55	-34,61	-29,6	22,41	1,15	1,43

Fonte: A autora, 2018.

Os dados do gás associado do poço 64 do subgrupo 2a foram grifados com linha pontilhada na Tabela 10 para ressaltar problemas de acurácia. Quando se compara a umidade da fração gasosa ($C_{2+} = 17,4\%$), similar à dos demais gases do campo, com a assinatura isotópica de carbono muito pesada dos gases úmidos ($\delta^{13}C_2$ e $\delta^{13}C_3$) presume-se que tenha ocorrido algum problema na aquisição desse dado, como enriquecimento artificial da fração isotópica pela perda dos leves. Similarmente, os dados do poço 14 (também destacado com linha pontilhada) foram grifados devido ao valor da baixa umidade (C_{2+} de 2,69%). Essa composição molar extremamente enriquecida em C_1 derivou da formação de uma capa de gás na separação de fase por decompressão durante a produção do poço 14. Provavelmente, a coleta da amostra foi realizada em uma profundidade onde tenha ocorrido concentração de metano em capa de gás, favorecendo um aumento anômalo da secura, que em termos de maturidade térmica equivaleria a R_o superiores a 4%, patamar de secura do gás gerado incompatível com a história térmica da bacia (COUTINHO, 2008).

Examinando na Figura 133 (*GOR Isotopes*) a relação da composição isotópica de carbono entre $\delta^{13}C_2$ x $\delta^{13}C_1$, verifica-se um notório desvio do metano com o predomínio dos isótopos leves, deslocando a série natural dos gases do Campo de Cexis para um campo bem distante e abaixo daquele deduzido em laboratório (curva deltaC13C1). Essa conspícua negativação isotópica de carbono do metano corrobora a interpretação procedida no gráfico da Figura 130 (Schoell, 1983) pela relação entre C_{2+} versus $\delta^{13}C_1$, reforçando a hipótese de mistura de gás termogênico com o aporte de metano biogênico no reservatório, proveniente das rochas encaixantes da Fm. Candeias. O gráfico da Figura 133, quando se comparam as composições entre $\delta^{13}C_2$ x $\delta^{13}C_3$ oriundas de experimentos de laboratório de um querogênio tipo I (BR) com os dados de séries naturais de gases do Campo de Cexis, observa-se que o trende isotópico de laboratório (curva delta C13C3) encontra-se abaixo dos dados dos gases de Cexis. Esse deslocamento dos gases medidos em relação ao trende $\delta^{13}C_2$ x $\delta^{13}C_3$ pode ser sugestivo de um discreto grau de interação de C_2 biogênico no reservatório. Considerando-se a assinatura do $\delta^{13}C_3$ mais representativa para cálculo da história termoquímica dos gases, estima-se que a maturidade térmica dos gases aportados no Campo de Cexis corresponda a uma R_o equivalente entre 1,35 % e 1,6 %.

Figura 133 – Relação entre a composição isotópica do $\delta^{13}\text{C}_2$ x $\delta^{13}\text{C}_1$ e $\delta^{13}\text{C}_3$ relacionada ao grau de maturidade térmica dos gases (Easy%Ro) calculada no programa *GOR isotopes* para gases associados do Campo de Cexis



Legenda: delta13C2-cum – isótopo estável de carbono de etano (trende de maturação cumulativo); delta13C1-cum – isótopo estável de carbono do metano (trende de maturação cumulativo); delta13C3-cum – isótopo estável de carbono do propano (trende de maturação cumulativo); G1 – Grupo 1; G2 – Grupo 2 e G5 – Grupo 5.

Fonte: A autora, 2018.

8 ANÁLISE INTEGRADA DOS DIFERENTES PARÂMETROS DE MATURAÇÃO DO ÓLEO E DO GÁS EM RELAÇÃO À EVOLUÇÃO TÉRMICA DA ROCHA GERADORA

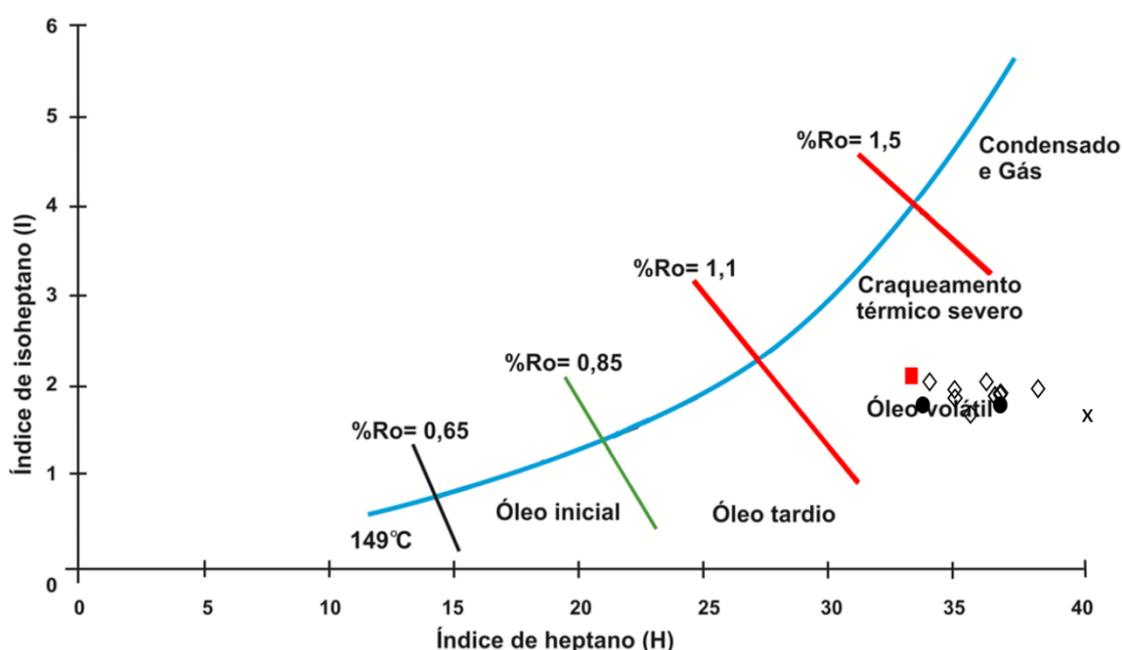
Neste capítulo, discute-se como foi correlacionada cada razão de maturação do óleo e do gás com a reflectância da vitrinita equivalente, destacando quais os trabalhos da literatura foram consultados para a construção destas inter-relações. Investigam-se as interações das amostras de óleo e de gás em relação ao seu nível de maturação e aos estágios de geração de petróleo para os diferentes grupos definidos por esta dissertação. Por fim, examina-se a natureza dos processos de acumulação dos petróleos nos reservatórios do Campo de Cexis.

Os dados de reflectância da vitrinita inferidos através das análises da fração gasosa ($\delta^{13}\text{C}_2$ e $\delta^{13}\text{C}_3$) foram obtidos do programa *GOR isotopes* conforme descrito no capítulo anterior. As inversões de maturidade térmica confeccionada a partir da composição isotópica de carbono do etano apontaram uma reflectância da vitrinita equivalente (Req) entre 1,15% e 1,4 %, indicando que essas amostras se encontram entre a zona de geração tardia de óleo e o início da geração de condensado/gás úmido. Para a análise da reflectância da vitrinita com base no etano, ao contrário do que se esperava, o Grupo 5 apresentou o menor grau de maturação, o Grupo 1 indicou valores intermediários, enquanto que o Grupo 2 cobriu a maior faixa dos dados, atingindo os valores mais altos de maturação (Tabela 10 e Figura 139). As inversões das composições isotópicas de carbono em Req oriundas dos isótopos de propano variaram de 1,35 % a 1,6 %, posicionando os gases do Campo de Cexis no estágio de geração de condensado/gás úmido (Tabela 10 e Figura 139), atingindo o grau de maturação mais evoluído de todos os parâmetros de maturação empregados nas amostras de óleo e gás analisadas do campo. Os gases dos grupos 1 e 2 apresentam esses altos valores de reflectância da vitrinita equivalente, sendo que os do grupo 2 estendem-se por todo intervalo de Req (1,35 – 1,6 %), o gás do Grupo 5 exibe um valor intermediário dentro desse intervalo. Logo, a fração gasosa com um todo encontra-se entre a zona de geração tardia de óleo e zona de condensado/gás úmido.

Isaksen (2004) investigou 34 amostras de rochas com querogênio do tipo II oriundas de sete bacias e calibrou uma curva de maturação através da função exponencial $I =$

$0,08e^{0,117H}$, onde I e H denotam os índices de isoheptano e heptano, respectivamente. Esta função de calibração teve um bom ajuste com a curva calculada por Thompson (1983) (Figura 21). Analisando a Figura 134 com o gráfico proposto por Isaksen (2004), verifica-se que as amostras de óleo do Campo de Cexis são definidas como óleos voláteis com craqueamento severo e indicam reflectâncias da vitrinita entre 1,25 a 1,4 %, com exceção do Grupo 5, cujo o óleo exibe valor que vai além do gráfico original. Esses valores de reflectância da vitrinita sugerem que os hidrocarbonetos C_7 foram gerados em uma faixa estreita entre a zona de geração tardia do óleo e a zona de condensado/gás úmido, com os óleos dos grupos 1, 2 e 5 ostentando uma sequência crescente de maturação térmica (Figuras 138 e 143).

Figura 134 – Gráfico do índice de heptano *versus* o índice de isoheptano com a reflectância da vitrinita em óleo (Ro) marcando o trende de maturação sugerido por Isaksen (2004) com os valores plotados dos óleos do Campo de Cexis



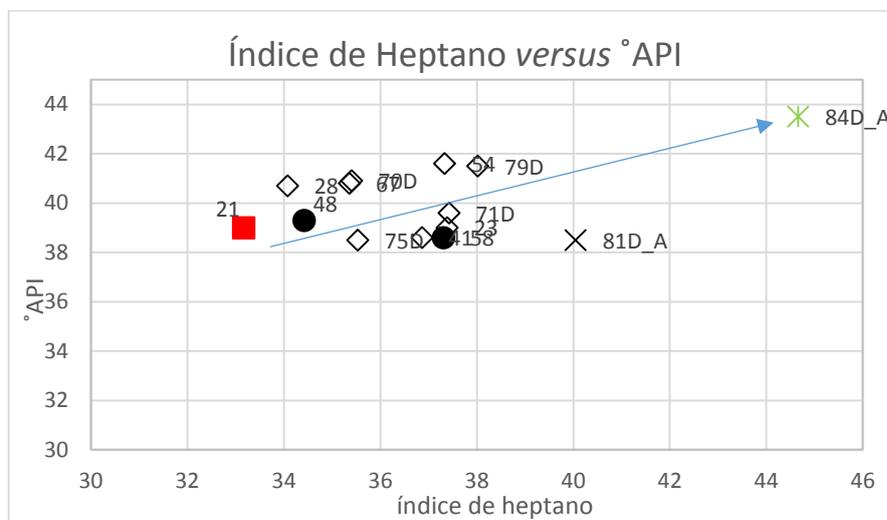
Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; + Grupo 2b; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ▬ Grupo 2e; ▲ Grupo 3; ○ Grupo 4; ★ Grupo 5

Fonte: Modificado de Isaksen (2004).

Observa-se também que as amostras estudadas estão deslocadas para baixo da curva de maturação elaborada por Thompson (1983), com o índice de isoheptano não correspondendo ao índice de heptano. No intuito de entender o comportamento dos índices de heptano e isoheptano individualmente, confeccionaram-se gráficos dos índices C_7 contra o

°API (Figuras 139 e 140). No gráfico do índice de heptano *versus* o grau API, constatou-se uma sequência de maturação crescente que vai do Grupo 1 para o Grupo 5, com valores intermediários do Grupo 2. Nota-se também que os óleos do Grupo 2 se distribuem ao longo desta sequência, sem marcar uma correlação linear aparente (Figura 135). Todavia, o gráfico do índice de isoheptano contra o grau API apresenta-se bem diferente, marcando uma correlação linear direta entre os óleos do Grupo 2 e uma outra correlação linear direta entre o Grupo 1 e o Grupo 5. A amostra 41 do subgrupo 2c parece ser um dado isolado (Figura 136).

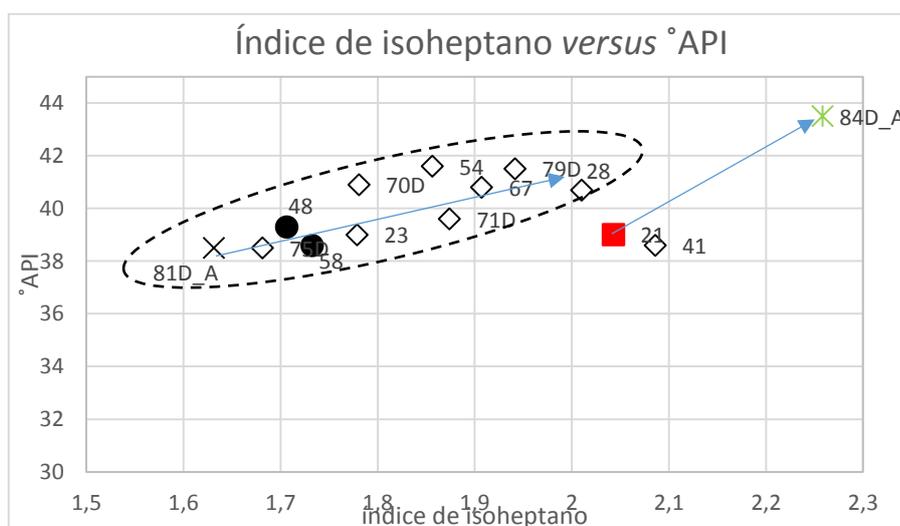
Figura 135 – Gráfico do índice de heptano *versus* grau API



Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ✖ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Figura 136 – Gráfico do índice de isoheptano *versus* grau API



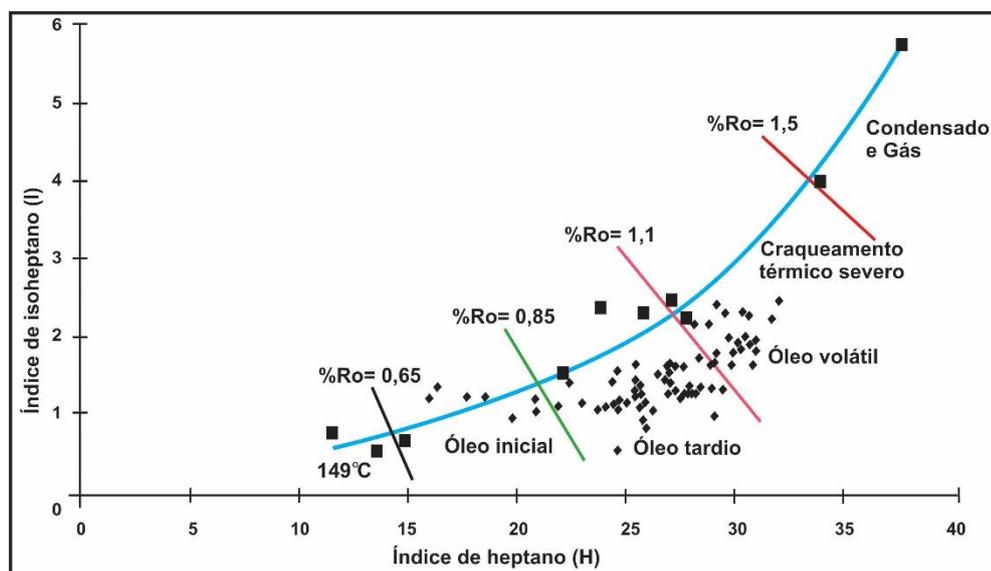
Legenda: ■ Grupo 1; ● Grupo 2a; ◇ Grupo 2c; * Grupo 2d; ✖ Grupo 5

Fonte: A autora, 2018.

Ressalta-se que essas análises, tanto as de Thompson (1983) quanto as de Isaksen (2004) foram feitas em amostras provenientes de querogênios do tipo II, e que os petróleos do Campo de Cexis são procedentes de querogênio do tipo I altamente parafínicos, o que pode justificar essa maior concentração do índice de heptano em relação ao de isoheptano.

Isaksen (2004) destaca que o uso da função de calibração da maturação construída pelo autor requer cautela em bacias diferentes das que foram estudadas, porque os índices de heptano e de isoheptano respondem primariamente à matéria orgânica da geradora e, secundariamente, ao nível de maturação termal. Por meio da Figura 137 nota-se também que os resultados obtidos por Isaksen (2004) indicam que os valores dos óleos (losangos), da mesma forma que os resultados referentes ao presente trabalho (Figura 134), estão deslocados em relação ao trende termoquímico (quadrados) mensurado por Thompson (1983) em extratos de betume. Isaksen (2004) interpreta esse deslocamento como resposta a um craqueamento secundário que ocorreu no reservatório. Entretanto, as amostras do presente trabalho não indicam evidências de alterações secundárias. Contudo, a curva das amostras de óleo de Isaksen (2004) pode estar transposta a curva das amostras de extrato de betume de Thompson (1983) devido aos diferentes processos de aquisição dos dados, pois o betume extraído necessita ser aquecido o que não ocorre na análise de óleo, o que pode favorecer perdas do isoheptano mais severas nos betumes, afetando conseqüentemente os valores dos índices de compostos C₇.

Figura 137 – Trende de maturação definido pelos índices de heptano e isoheptano (segmento contínuo) calibrado com 7 extratos de querogênicos do tipo II (alifático) coletados no Mar do Norte e dois extratos, de maior evolução (quadrado), mensurados por Thompson (1983).



Nota: Os losangos representam os *black oils*, óleos voláteis e condensados coletados na porção central do Mar do Norte. Os condensados não se encontram no trend termoquímico. Pela interpretação de Isaksen (2004), a alta aromaticidade (tolueno/*n*-C₇ entre 0,5 e 1,4) indica alterações na migração devido ao fracionamento composicional (fracionamento evaporativo). Alguns óleos voláteis e condensados acumulados em reservatórios com temperatura superior a 179°C (Ro > 1,1%) sofreram craqueamento térmico secundário, evidenciado pela presença de pirobetume nos poros (Isaksen, 2004).

Fonte: Isaksen, 2004.

Para a construção do diagrama da Figura 139 calculou-se também o parâmetro V descrito por Schaefer e Littke (1988), que correlaciona a reflectância média da vitrinita (Rm em %) e os parâmetros V e J, respectivamente, produzindo as equações 13 e 14:

$$R_m = 1,0 + 1,8 \times \log V \quad (13)$$

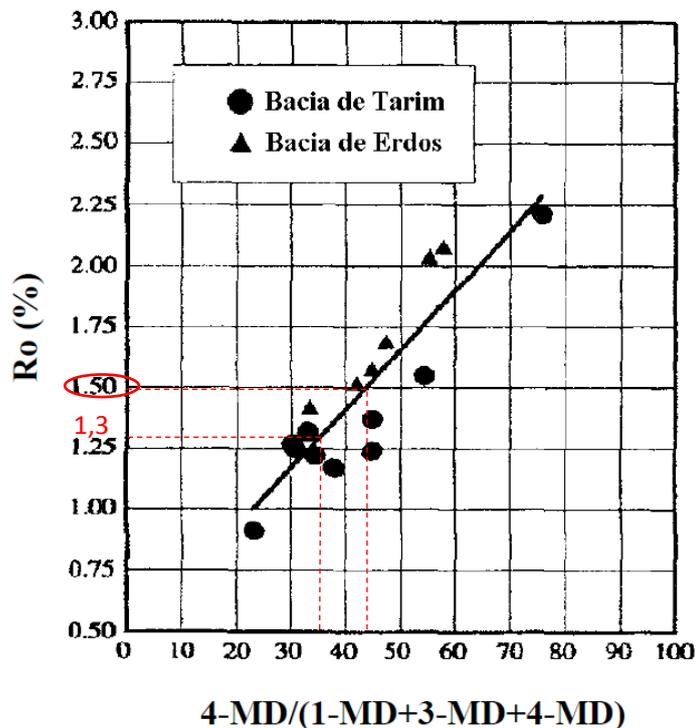
$$R_m = 0,84 + 1,1 \times \log J \quad (14)$$

Aqueles autores utilizaram as razões C₇ parafinas/naftenos (V) (PHILIPPI, 1975) e (2-metilhexano+3-metilhexano)/(1,2-(cis+trans)+1,3-(cis+trans)-dimetilpentanos) (J) (modificado de THOMPSON, 1979). Entretanto, no caso dos óleos do Campo de Cexis, não foi possível determinar o valor do parâmetro J, pois alguns compostos desta razão não foram encontrados no banco de dados da Petrobras, restando apenas a análise do parâmetro V. Os valores do parâmetro V identificados para o Campo de Cexis variaram entre 0,9 a 1,3, indicando uma reflectância de vitrinita equivalente de 0,92 a 1,24 % (Figura 139). Esta faixa de Req situa esses hidrocarbonetos leves no estágio de geração tardia de óleo, com os óleos do

Grupo 2 apresentando valores menores e intermediários de Req, enquanto o óleo do Grupo 5 indica o maior valor.

Para se inferir os valores da reflectância da vitrinita com base nos dados de diamantoides dos óleos utilizou-se a correlação proposta por Chen *et al.* (1996). Os autores cotejaram a razão MDI (índice de metildiamantano) com a reflectância da vitrinita equivalente. Eles estudaram os diamantoides das bacias de Tarim e Erdros na China, e determinaram uma regressão linear para definir a reflectância da vitrinita equivalente. O gráfico da Figura 138 exibe a confrontação dos dados obtidos por esses autores e os dados do presente estudo. Os óleos do Campo de Cexis possuem valores de MDI variando de 35 a 43, com reflectância da vitrinita equivalente de 1,3 a 1,5 %. Examinando a Figura 139 verifica-se que os dados de MDI representam uma faixa estreita que reflete apenas o Grupo 2, e situando-se no estágio de geração de condensado/gás úmido.

Figura 138 – Gráfico com os dados de índice de metildiamantano (MDI) representado pela razão $4\text{-MD}/(1\text{-MD}+3\text{-MD}+4\text{-MD})$ obtidos por Chen *et al.* (1996) anexando os dados do presente estudo (em vermelho)



Fonte: Modificado de Chen *et al.*, 1996.

Radke e Welte (1983) propuseram duas equações (16) (17) para associar razões de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) com a reflectância média da vitrinita (R_m). Essas equações, que empregam o MPI-1 (índice de metilfenantreno), dependem do intervalo de reflectância de vitrinita considerado:

$$R_c = 0,6 \text{ MPI-1} + 0,4 \text{ (para } 0,65\text{-}1,35 \% R_m) \quad (16)$$

$$R_c = 0,6 \text{ MPI-1} + 2,3 \text{ (para } 1,35\text{-}2 \% R_m) \quad (17)$$

Para o Campo de Cexis optou-se pela equação 16, com a $R_m < 1,35 \%$, ponderando que as demais razões referentes às amostras de óleo apresentavam valores de R_{eq} , na maioria das vezes, $< 1,35 \%$. O MPI-1 em óleos no Campo de Cexis se posiciona entre 0,5 e 1,08, o que corresponde a reflectância da vitrinita entre 0,7 e 1,0 %. Essa faixa de valores indica que a fração dos fenantrenos do Campo de Cexis teriam sido gerados entre a zona de pico e a de geração tardia do óleo (Figura 139).

Por meio das razões dos naftalenos, também se pôde estimar a reflectância da vitrinita equivalente. Os trabalhos da literatura investigados para os cálculos da R_{eq} utilizando dados de naftalenos (MNR, DNR e TNR) foram respectivamente: Radke *et al.* (1982b); Radke *et al.* (1991); e Alexander *et al.* (1985). A razão de metinaftaleno (MNR) para os óleos do Campo de Cexis assinala valores de R_{eq} entre 0,77 e 1,0 % (entre a zona de pico e geração tardia do óleo). Por sua vez, a razão de dimetilnaftaleno (DNR) apresenta R_{eq} entre 0,8 a 0,9 % (restringindo-se ao pico da geração de óleo). Por fim, a razão trimetinaftaleno (TNR) exhibe valores de R_{eq} entre 0,73 a 1 %, indo do pico a geração tardia de óleo. Todos os dados de fenantrenos e naftalenos marcam uma sequência conspícua de maturação crescente de óleos dos grupos 1, 2 até o 5 (Figura 139).

Com base nas correlações com R_{eq} propostas na literatura a fração leve dos hidrocarbonetos líquidos no Campo de Cexis, representada por índices de heptano e isoheptano, parâmetro V, diamantoides, e fenantrenos e naftalenos, teve sua geração estendendo-se da zona pico de geração de óleo (MPI-1) até a zona de geração de condensado/gás úmido (MDI). A análise de biomarcadores aromáticos teve um acervo limitado, com dados de apenas três amostras de óleos disponíveis. A razão usada para relacionar esteroides triaromáticos com reflectância da vitrinita foi a equação 28 sugerida por Mackenzie *et al.* (1981a):

C_{20} esteroide triaromático/(C_{20} esteroide triaromático + C_{28} esteróide triaromático 20-R)
(28)

Obteve-se para esta razão os valores de 0,46 e 0,81 e a reflectância da vitrinita equivalente variou de 0,75 a 0,92 %, localizando os biomarcadores aromáticos entre o estágio de pico a geração tardia do óleo. A reflectância da vitrinita equivalente, com base nos dados dos biomarcadores aromáticos, foi inferida a partir da Figura 35 modificada de Peters *et al.* (2005). Os óleos do Grupo 2 cobrem toda a faixa amostrada, enquanto que o óleo do Grupo 5 marca o mais elevado grau de Req para os biomarcadores aromáticos (Figura 139).

Sobre os biomarcadores saturados dos óleos, no que tange à classe dos esteranos, a razão Diasteranos/(Diasteranos + Esteranos regulares) atingiu valores entre 0,32 e 0,68, resultando em reflectâncias da vitrinita equivalente ao intervalo de 0,55 a 0,9 %, indo da zona de início até o pico da geração do óleo. Em relação à razão Diasteranos/(Diasteranos + Esteranos regulares), a variação do Grupo 4 é ampla, mas apesar disso constata-se um escalonamento entre os grupos que aumenta o grau de maturação do Grupo 1 ao 5 (Figura 139).

A respeito dos terpanos, a razão Tricíclicos/(Tricíclicos + Hopanos) exhibe valores de 0,28 até 0,87, concomitantes com reflectâncias da vitrinita variando entre 0,55 e 1,1 %, em uma extensa faixa que vai desde a zona de início da geração até a zona de pico da geração do óleo. Os grupos de óleos apresentam-se escalonados, marcando uma evolução térmica que aumenta do Grupo 1 para o 5 (Figura 139). A razão Ts/(Ts+Tm) aponta valores de 0,67 a 1, bem como reflectância da vitrinita entre 0,85 e 1,45 %, que indicam estágios de pico da geração do óleo a geração de condensado/gás úmido. No tocante aos comportamentos dos grupos de óleos dentro da faixa de dados da razão Ts/(Ts+Tm), verifica-se que os grupos 1, 3 e 4 restringem-se a Req entre 0,9 a 1 %, ao passo que o Grupo 2 estende-se de 0,85 a 1,2 % Req, e o Grupo 5 é o mais evoluído, atingindo valores de 1,45 % Req (Figura 139). Por conseguinte, os terpanos apontam uma variação de reflectância da vitrinita de 0,55 % a 1,4 %, com o menor valor marcado pela razão Tricíclicos/(Tricíclicos + Hopanos) para óleo do Grupo 1, e o maior pela razão Ts/(Ts+Tm) para óleos do Grupo 5. As razões de maturações baseadas em hopanos abrangem desde a zona de início da geração de óleo até a zona da geração de condensado/gás úmido em óleos do Campo de Cexis.

Em função do exposto acima, interpreta-se que as distintas frações do óleo estudadas registram associações díspares quanto à evolução térmica, sinalizando que esses registros

revelam uma história complexa, com óleos acumulados provenientes de diferentes pulsos de maturação térmica ao longo do soterramento da rocha geradora.

De um modo geral, os biomarcadores saturados, com a razão Tricíclicos/(Tricíclico+Hopanos) dos Terpanos e Diasteranos/Esteranos Regulares dos Esteranos, exibem o menor valor de Req 0,55 % (zona de início de geração de óleo), enquanto que os dados de Req das análises da fração gasosa obtidos a partir de isótopos de carbono do propano ostentam os valores mais altos (1,6 % - zona da geração de condensado/gás úmido). Os terpanos compreendem o maior espectro de grau de maturação, indo da zona de início da geração de óleo até a zona de geração de condensado/gás úmido. Seguem-se pelos HPAs, que variam da zona de pico da geração de óleos até a zona de geração tardia do óleo. Examinando apenas a fração líquida, nota-se que os diamantoides por meio do MDI registram o maior valor de Req = 1,5 % (estágio da geração de condensado/gás úmido), acompanhados dos terpanos com a razão $T_s/(T_s+T_m)$, indicando Req = 1,45 %. Contudo, verifica-se que a fração gasosa atingiu Req maiores dos que as registradas pelo óleo (Req 1,6 %).

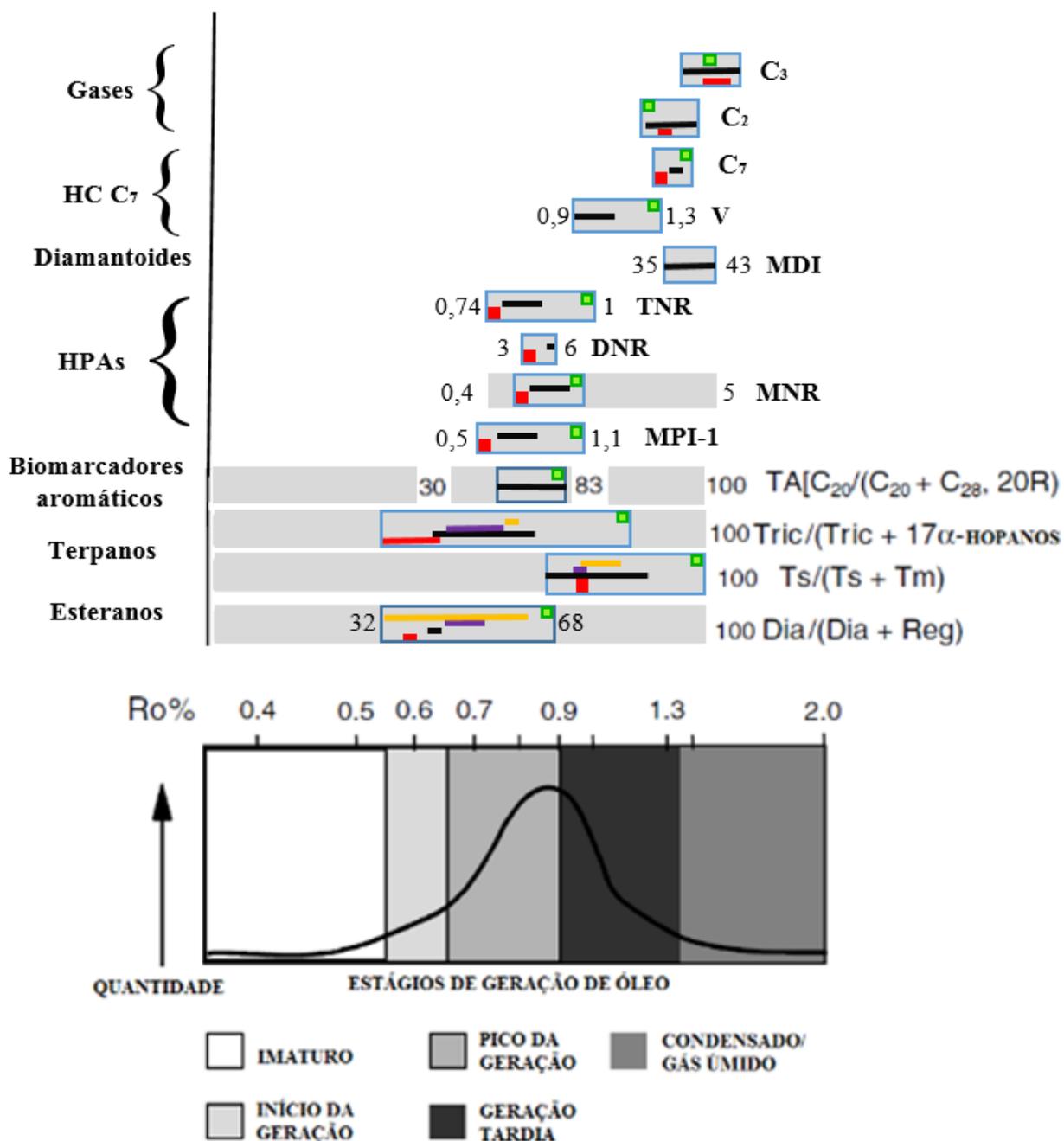
Sabe-se que a fração gasosa possui maior mobilidade do que a fração líquida do petróleo, logo os gases podem ascender para superfície com mais facilidade do que o óleo. Verifica-se no Campo de Cexis que as razões da fração líquida indicam uma faixa mais ampla de níveis de maturação térmica do que a fração gasosa, e também que a fração gasosa exibe grau de maturação mais elevado. Supõe-se que os óleos do campo tenham sofrido uma mistura (*blend*) de diferentes pulsos de maturação, o que justificaria esse registro de óleos que vão desde a zona de início da geração de óleo até a zona de geração de condensado/gás úmido. Os gases com sua maior mobilidade, teriam perdido a parte do gás menos evoluído termicamente associada aos primeiros pulsos de óleo que preencheram os reservatórios. Essa perda pode ter ocorrido ou através do selo, ou durante o processo de migração secundária. Esses pulsos mais precoces, expulsos quando as rochas selantes ainda não estariam tão soterradas, teriam uma maior facilidade para migrar verticalmente. Nas acumulações de gás preservadas, ficaria apenas o registro de pulsos de geração de gás mais tardios e mais evoluídos termicamente, os quais teriam sido expulsos quando as rochas selantes estivessem mais soterradas, com menores permeabilidades e maiores pressões capilares, impedindo mais efetivamente a migração desses gases através das rochas selantes para os reservatórios. A interpretação de perda de parte da fração gasosa é corroborada pela análise de RGO do Campo de Cexis, a qual é muito baixa ($98,7 \text{ m}^3/\text{m}^3$) para óleos que apresentam uma média de grau API de 41.

Ademais, interpreta-se que a vasta faixa de níveis de maturação térmica constatada nas amostras de óleo do Campo de Cexis é o produto de acumulações de petróleo com caráter cumulativo, e não instantâneo.

Destaca-se que óleos menos evoluídos termicamente possuem uma maior concentração de biomarcadores saturados, fazendo com que o registro de óleos mais evoluídos tenha as suas características de biomarcadores saturados mais evoluídos obliteradas quando sofrem uma mistura com óleos previamente acumulados no mesmo reservatório.

Analisando a Figura 139 nota-se que as razões referentes à fração leve do óleo, principalmente as dos índices de heptano e de isoheptano e as de diamantoides, encontram-se deslocadas para a direita, indicando zonas de geração do óleo mais evoluídas termicamente do que as razões que concernem os biomarcadores saturados (terpanos e esteranos). Advoga-se que a dicotomia entre parâmetros de maturação mensuradas nas frações leve (C_6-C_{14}) e pesada (C_{20+}) do óleo se deve ao fato de que a concentração de biomarcadores saturados diminui com o aumento da maturação térmica, enquanto que a concentração de diamantoides e de hidrocarbonetos leves aumenta.

Figura 139 – Diagrama comparando os parâmetros de maturação estudados com a janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação



Legenda: HC – hidrocarbonetos; Dia – Diamantoides; HPA – hidrocarbonetos poliaromáticos; Ro – reflectância da vitrinite em óleo; □ : dados da literatura, exceto para as razões TNR, MPI, MDI, parâmetro V, C₇ e dados de gás, pois para essas razões o intervalo marcado representa os dados desta dissertação; ■ : dados da dissertação; — Grupo 1; — Grupo 2; — Grupo 3; — Grupo 4; — Grupo 5.

Fonte: Modificado de Peters *et al.* 2005.

Conforme reconhecido em trabalhos anteriores (PENTEADO, 1999; COUTINHO 2008) o processo migração secundária do petróleo para o Campo de Cexis se deu de leste para

oeste, a partir da cozinha geradora situada no Baixo de Camaçari (Figura 140). Com base nos resultados de maturação dos óleos discutidos previamente, preconiza-se que o preenchimento dos reservatórios do Campo de Cexis se iniciou com os óleos menos evoluídos do Grupo 1 preenchendo os reservatórios das zonas de produções Caruaçu e CD-3/4 na porção norte-noroeste do campo. Ao mesmo tempo ou possivelmente em um segundo estágio, pois não dispomos de dados que permitam estabelecer uma cronologia relativa ou absoluta dos eventos de preenchimento de reservatórios por petróleo, óleos do Grupo 2 provenientes do Baixo de Camaçari preencheram os reservatórios da zona de produção CD-7.

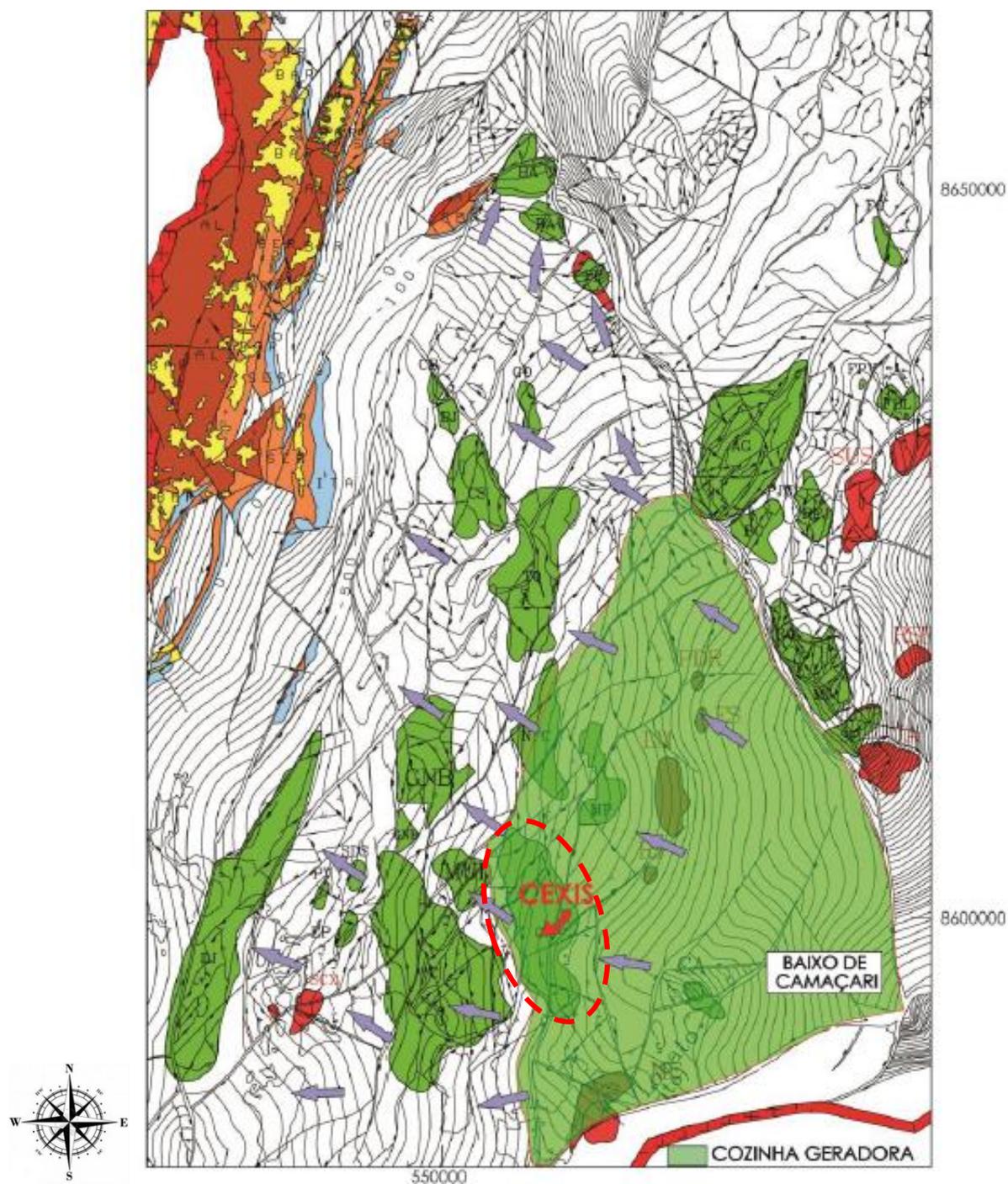
Tantos os óleos do Grupo 1 (Zonas Caruaçu e CD-3/4) quanto os do subgrupo 2a (Zona CD-7), estes na porção sul do campo, encontram-se isolados estruturalmente dos demais reservatórios do campo e parecem preservar as características menos evoluídas dos óleos expulsos a partir dos estágios iniciais da janela de óleo nos folhelhos geradores da base da Fm. Candeias no Baixo de Camaçari, posicionado imediatamente a leste do campo (Figura 140). Os demais óleos do Grupo 2 (Zona CD-7) estão distribuídos por toda a parte central do Campo de Cexis, com as várias falhas que cortam os folhelhos do Mb. Gomo da Fm. Candeias tendo favorecido a migração vertical desses óleos, que parecem representar um espectro de mistura de óleos com diferentes níveis de maturação térmica.

Já os óleos dos grupos 3, 4 e 5, que são mais evoluídos termicamente, encontram-se na zona de produção CD-11. Esta zona de produção é a mais profunda estratigraficamente, em relação aos óleos estudados. É possível interpretar que parte desses óleos dos grupos 3, 4 e 5 teriam migrado de leste para oeste por meio de carreadores regionais (Fm. Água Grande e/ou zonas CD-11-13) e subido por falhas normais até reservatórios mais rasos (zonas CD-7 e Caruaçu), e misturando-se com os óleos que já estavam nestes reservatórios, alterando assim características composicionais destes (Figuras 141 e 142).

O modelo de migração secundária e de preenchimento de reservatório por petróleo aqui proposto é bastante preliminar e requer uma série de informações visando a sua validação. Uma caracterização de maior número de petróleos de diversas zonas de produção, distribuídos de modo abrangente no Campo de Cexis, auxiliaria no estabelecimento de rotas viáveis para cada grupo de óleo. Um mapeamento das ocorrências de indícios de petróleo associado ao reconhecimento dos grupos geoquímicos completaria o quadro fornecido pela distribuição de óleos. Adicionalmente, exercícios laboratoriais ou numéricos de misturas de tipos de petróleos poderiam servir como balizadores da hipótese da mistura de fluidos de

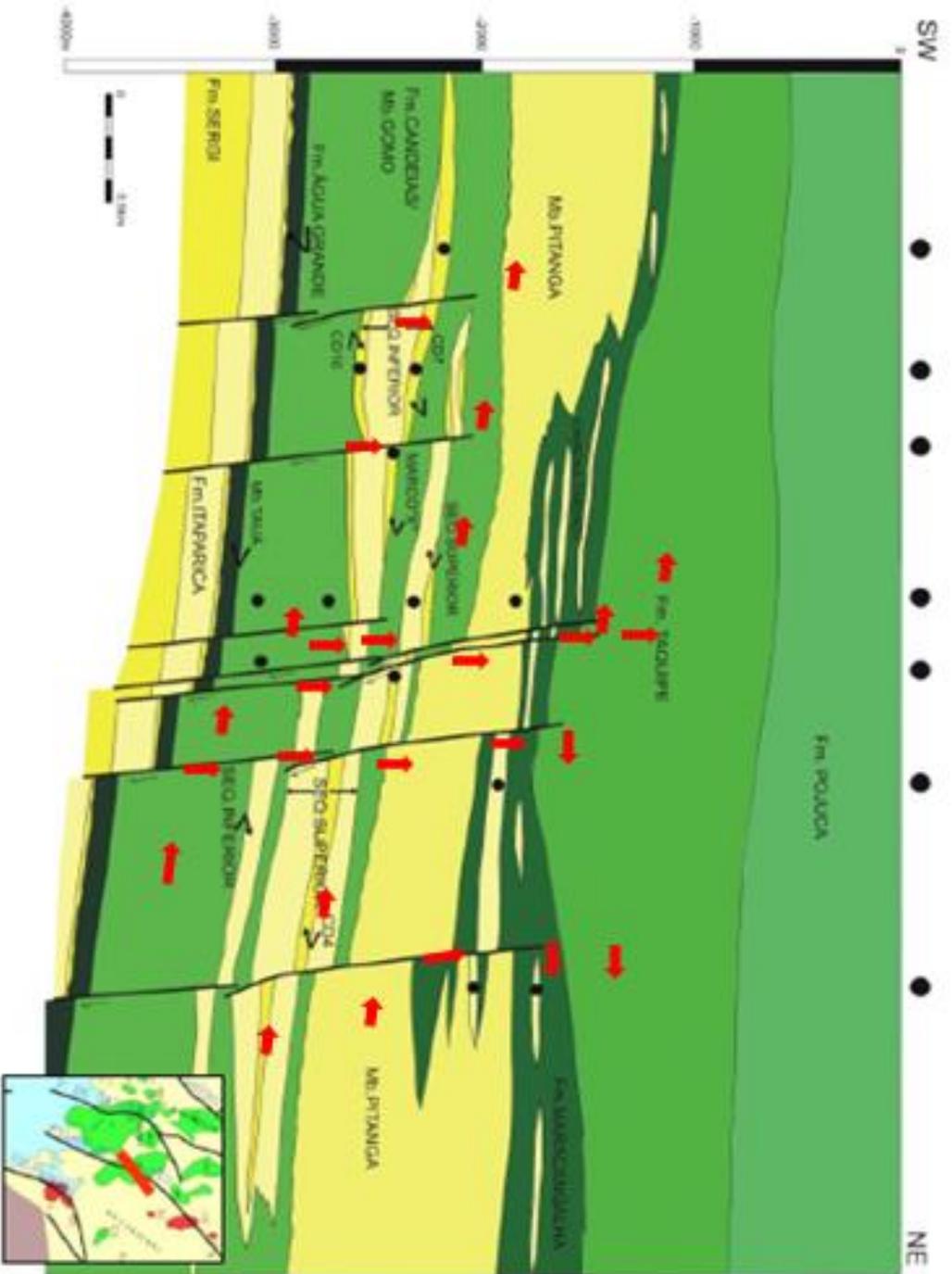
diferentes maturações para explicar o espectro de variações observado no Grupo 2 de óleos, por exemplo.

Figura 140 – Modelo de migração no compartimento Sul da Bacia do Recôncavo



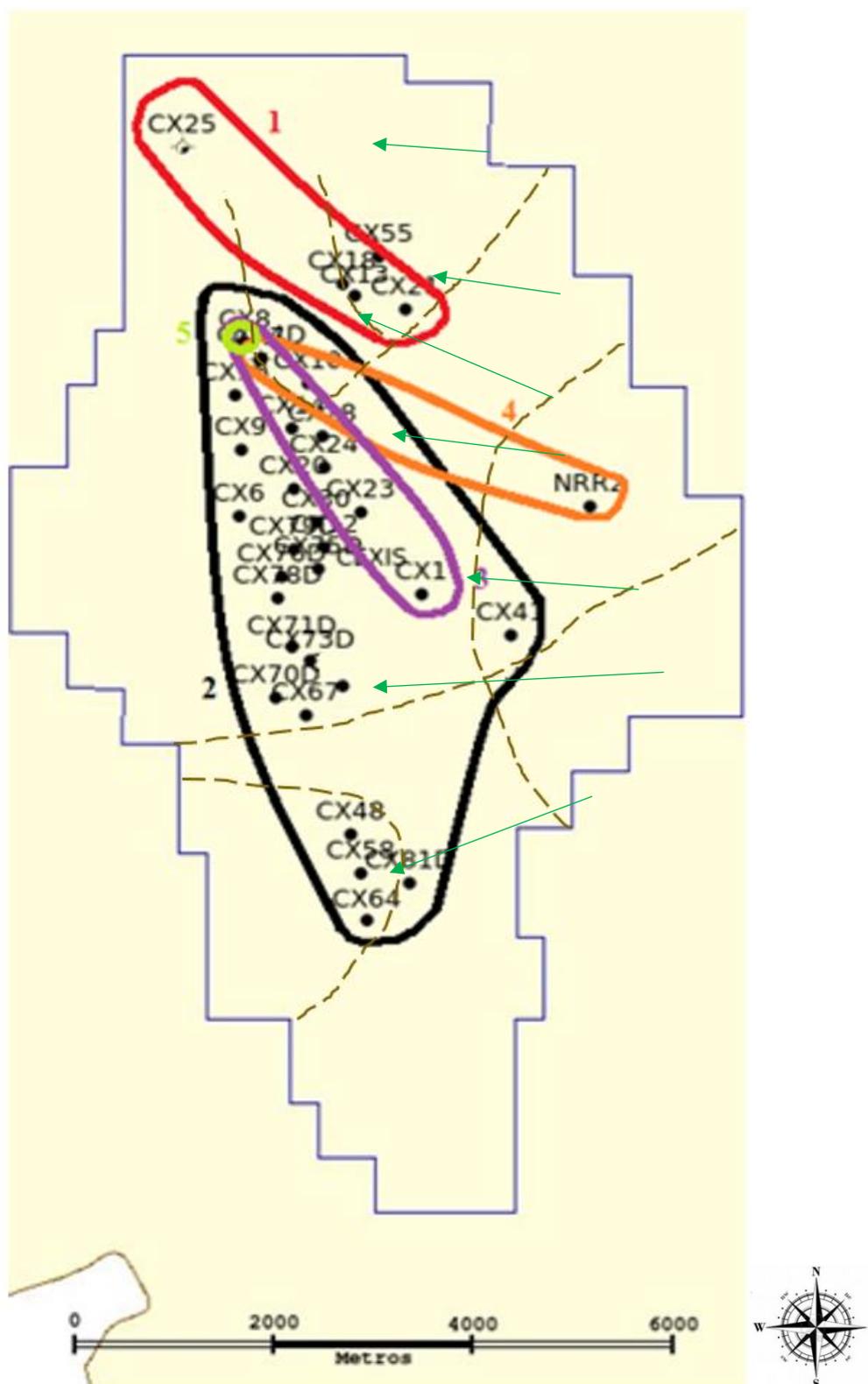
Fonte: Projeto Análise geológica e econômica da Bacia do Recôncavo (1997)

Figura 141 - Seção geológica do Campo de Cexis indicando a migração dos óleos e o processo de preenchimento dos reservatórios



Fonte: Petrobras.

Figura 142 – Mapa do Campo de Cexis discriminando os grupos de óleos estudados com as rotas de migração propostas



Legenda: → migração preferencial do petróleo de leste para oeste.

Fonte: A autora, 2018.

CONCLUSÕES

Essa dissertação teve como objetivo investigar os parâmetros de origem, maturação, migração e alteração do petróleo de Geoquímica Orgânica por meio da associação de diferentes métodos analíticos, tais como análise PVT, cromatografia líquida, cromatografia gasosa do óleo total, cromatografia gasosa com o método Carburane, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, determinação da razão isotópica do carbono em óleo total; além das análises de composição molar e isotópicas dos gases. Adicionalmente, nesse trabalho investigou-se a natureza do processo de acumulação do petróleo, para avaliar as propriedades dos pulsos de migração e preenchimento do reservatório, se ocorreram através de aporte de “cargas instantâneas”, ou se as acumulações do Campo de Cexis corresponderam ao produto de um processo cumulativo, resultado de vários pulsos de diferentes níveis de maturação.

Examinou-se 38 amostras de óleo e 27 amostras de gás do Campo de Cexis da Bacia do Recôncavo e por intermédio da análise destes dados conclui-se que:

- a) 5 grupos foram individualizados e enumerados de 1 a 5 através da Análise de Componentes Principais (PCA) e agrupamento hierárquico. Os óleos do Grupo 1 foram coletados da zona de produção Caruaçu e CD-3/4, os óleos do Grupo 2 da Caruaçu e CD-7, os óleos do Grupo 3 da CD-11, os óleos do Grupo 4 foram retirados das zonas de produção Caruaçu, CD-7 e CD-11, por fim, o óleo do Grupo 5 foi amostrado da zona de produção CD-11;
- b) O intenso falhamento no Mb. Gomo da Fm. Candeias teria favorecido a ascensão do petróleo através de falhas e fraturas, facilitando misturas e homogeneização dos fluidos, dos óleos dos subgrupos 2b e 2c, enquanto que os grupos 1, 2a, estariam isolados por falhas, o 2d se separa do subgrupo 2a por uma falha; o 2e é o mais profundo do grupo 2 (na zona CD-7) e os óleos dos grupos 3, 4 e 5 também se encontram em reservatórios mais profundos, o que justificaria esses óleos mais evoluídos termicamente;

- c) Os parâmetros de fonte das amostras de óleo do Campo de Cexis indicam origem de rochas geradoras que foram depositadas em ambiente lacustre, indicando duas fácies orgânicas diferentes: A e B proveniente de variações climáticas do ambiente lacustre;
- d) As amostras estudadas não apontam evidências de óleos biodegradados, principalmente por manter intacta a fração leve dos óleos e devido à ausência tanto de 25-norhopano, quanto de mistura complexa não resolvida, conhecida com o UTM;
- e) No que concerne os biomarcadores saturados, os fragmentogramas de m/z 191 dos terpanos apresentam como principais diferenças as razões de Tricíclicos/Hopanos, Diahopano/Hopano e Gamacerano/Hopano, as quais mostram um evidente aumento progressivo do Grupo 1 para o Grupo 5, o que pode ser um reflexo de um trende de maturação térmica de óleos;
- f) Através dos fragmentogramas de m/z 217 (esteranos) deduz-se que os óleos dos grupos 3, 4 e 5 possuem maior maturação termal do que os dos demais grupos, pois são marcados por baixas concentrações de esteranos. Constata-se que as razões de maturação do C₂₉ esteranos $\alpha\beta\beta$ e $\alpha\alpha\alpha$ não indicam um padrão de evolução claramente definido, o que tentativamente é atribuído às baixas concentrações dos esteranos em óleos do tipo lacustre, bem como as questões de coeluições com metilesteranos que dificultam sobremaneira a individualização e quantificação dos picos dos esteranos;
- g) Os óleos do Campo de Cexis apresentam alta parafinicidade e baixa aromaticidade, com 67 a 90 % de hidrocarbonetos saturados, seguidos dos hidrocarbonetos aromáticos, cujas proporções variam de 4 a 17 %, e os compostos NSO, com valores entre 3 a 23 %;
- h) O grau API dos óleos do Campo de Cexis não apresenta correlação clara com os parâmetros geoquímicos de maturação avaliados, exceto para os de

HPAs, que mesmo assim, para uma melhor avaliação, necessitam de maior amostragem;

- i) Para a maioria dos parâmetros moleculares de maturação, observou-se uma sequência crescente de maturação térmica: Grupo 1 → Grupo 2 → Grupo 3 → Grupo 4 → Grupo 5;
- j) Não se constatou uma sequência de maturação definida e nem sequer correlação entre os compostos *n*-alcanos C₈ e C₁₀ e a razão dos isoalcanos/*n*-alcanos dos hidrocarbonetos leves de C₈ até C₁₀;
- k) Analisando-se o gráfico proposto por Thompson (1987) para discutir processos de alteração secundária em óleos, verifica-se que os dados das amostras de óleo do Campo de Cexis não sugerem nenhum tipo de alteração secundária, indicando baixíssimos valores de aromaticidade e altos valores de parafinicidade, com a seguinte sequência de maturação crescente, observada nos dados de parafinicidade: Grupo 2 → Grupo 1 → Grupo 5;
- l) O exame dos HPAs através dos fenantrenos e naftalenos indica que os mesmos responderam bem como parâmetros de maturação e, por meio destes compostos, verificou-se uma sequência de maturação definida para os óleos do Campo de Cexis: Grupo 1 → Grupo 2 → Grupo 5;
- m) A amostragem dos biomarcadores aromáticos foi muito baixa (apenas duas amostras de óleo) impossibilitando uma interpretação mais robusta;
- n) As baixas concentrações tanto de esteranos quanto de diamantoides nos óleos do Campo de Cexis foram interpretadas como indicativas de que nem a geradora foi submetida a altas temperaturas, nem os óleos dos reservatórios sofreram craqueamento secundário;
- o) A fração gasosa do Campo de Cexis é constituída por uma mistura de gases termogênicos e gases de origem biogênica, sendo estes últimos

provavelmente formados durante a diagênese da matéria orgânica presente nas rochas encaixantes aos reservatórios;

- p) A porcentagem de gases biogênicos em relação aos gases totais nos reservatórios do Campo de Cexis foi estimada entre 20 % a 30 %;
- q) A composição isotópica de carbono do metano termogênico original cogenético seria da ordem de -42 ‰, em contraposição às assinaturas muito negativas mensuradas no metano do reservatório ($\delta^{13}\text{C}_1$ entre -53 ‰ e -50 ‰);
- r) O processo de preenchimento da fração gasosa dos reservatórios no Campo de Cexis ocorreu através do processo de mistura cumulativa, pelo qual a composição isotópica do carbono final registrou com maior intensidade os aportes de frações com mais avançada maturidade térmica;
- s) A maturidade térmica dos gases aportados no Campo de Cexis corresponde a uma R_o equivalente entre 1,35 % e 1,6 %, indicando que as amostras de gases do campo encontram-se no estágio de geração de condensado/gás úmido;
- t) Por meio da análise do gráfico de índice de heptano *versus* índice de isoheptano proposto por Isaksen (2004), verificou-se que as amostras do Campo de Cexis são definidas como óleos voláteis, com reflectâncias da vitrinita equivalente entre 1,25 e 1,4 %, com exceção do Grupo 5, cujo o óleo exibe valor que vai além do gráfico. Esses valores de reflectância da vitrinita sugerem que os hidrocarbonetos C_7 localizam-se em uma faixa estreita entre a zona de geração tardia do óleo e a zona de condensado/gás úmido. A sequência crescente de maturação para essa fração do óleo é: Grupo 1 → Grupo 2 → Grupo 5;
- u) Através do parâmetro V descrito por Schaefer e Littke (1988), pelo qual se correlaciona a razão parafinas/naftenos dos hidrocarbonetos C_7 e a

reflectância média da vitrinita (R_m em %), verificou-se que a reflectância de vitrinita equivalente varia de 0,92 a 1,24 %, situando esses hidrocarbonetos leves no estágio de geração tardia de óleo. A sequência de maturação crescente dada pelo parâmetro V é: Grupo 2 → Grupo 5;

v) Visando relacionar a reflectância da vitrinita aos dados de diamantoides, utilizou-se a correlação proposta por Chen *et al.* (1996). Calculou-se uma reflectância da vitrinita equivalente entre 1,3 a 1,5 %, representando uma faixa estreita de maturação que reflete apenas o Grupo 2, cujo estágio de geração seria o de condensado/gás úmido;

w) Por intermédio da investigação dos HPAs, obteve-se uma reflectância vitrinita equivalente entre 0,7 a 1,0 %, utilizando o MPI na equação sugerida por Radke e Welte (1983). Esses valores posicionam essa fração dos óleos do campo de Cexis entre a zona de pico e geração tardia do óleo. Do mesmo modo, por meio das razões dos naftalenos também se pôde inferir a reflectância da vitrinita equivalente, cujas faixas de valores foram: $Req = 0,77-1$ % para MNR; $Req = 0,8-0,9$ % para DNR; e $Req = 0,74-1$ % para TNR. Essas faixas de valores cobrem desde a zona de pico da geração de óleo até a zona de geração tardia do óleo. Todos os dados de fenantrenos e naftalenos marcam uma sequência conspícua de maturação crescente: Grupo 1 → Grupo 2 → Grupo 5;

x) A maturação deduzida para a fração leve dos hidrocarbonetos líquidos, representada pelos índices de heptano e isoheptano, parâmetro V, diamantoides, e fenantrenos e naftalenos estende-se da zona de pico da geração de óleo até a zona de geração de condensado/gás úmido;

y) Apesar da baixa amostragem, os biomarcadores aromáticos investigados pela razão TA I/TA (I+II) proposta por Mackenzie (1981a) indicaram, para o Campo de Cexis, reflectância da vitrinita equivalente entre 0,75 e 0,92 %, valores que se situam entre o estágio de pico e a geração tardia do óleo, com o óleo do Grupo 5 mais evoluído que os do Grupo 2 (com sequência de maturação crescente: Grupo 2 → Grupo 5);

- z) Sobre os biomarcadores saturados, no que tange a classe dos esteranos, apresentam Req entre 0,55 a 0,9 %, indo da zona de início até o pico da geração do óleo. Referente aos terpanos, constata-se que a reflectância da vitrinita equivalente calculada através do presente estudo para os óleos do Campo de Cexis assinala o menor valor (0,55 %) na razão Tricíclicos/(Tricíclicos + Hopanos) para o Grupo 1 e o maior (1,45 %) na razão Ts/(Ts+Tm) para o Grupo 5, abarcando uma ampla variação que vai desde a zona de início da geração de óleo até a zona da geração de condensado/gás úmido;
- aa) As distintas frações do óleo estudadas registram comportamentos díspares quanto à evolução térmica, sinalizando que esses registros revelam uma história de acumulação do petróleo resultante de diferentes pulsos de maturação térmica ao longo do soterramento da rocha geradora;
- bb) Interpretou-se que o petróleo do Campo de Cexis é produto de uma mistura (*blend*) de diferentes pulsos de maturação, justificado pelo registro de óleos que vão desde da zona de início da geração de óleo até a zona de geração de condensado/gás úmido. A fração gasosa do Campo de Cexis teria perdido parte do gás de pulsos menos evoluídos termicamente. Essa perda teria ocorrido ou através do selo, ou pelo processo de migração secundária, na época em que as rochas ainda não estariam tão soterradas, o que facilitaria a perda por migração vertical destes primeiros pulsos gasosos. Nas acumulações de gás preservadas, ficariam apenas o registro de pulsos de geração mais tardios e mais evoluídos termicamente, os quais teriam sido expulsos da rocha geradora quando as rochas encaixantes estivessem mais soterradas, com menor permeabilidade e maiores pressões capilares que impediriam a migração destes gases;
- cc) Conclui-se, portanto, que o processo de acumulação de petróleo no Campo de Cexis possui caráter cumulativo, tanto para a fração gasosa quanto para a líquida.

RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- a) Realização de análises laboratoriais de cromatografia gasosa acoplada a EM/EM para reconhecer e quantificar melhor os compostos das amostras dos esteranos;
- b) Aumentar as amostragens das análises especiais tais como, cromatografia gasosa utilizando o método Carburane, diamantoides, biomarcadores aromáticos e de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs);
- c) Investigar melhor os índices de heptano e de isoheptano, através da confecção de uma curva de maturação do betume para rocha geradora com matéria orgânica tipo I;
- d) Integrar os dados analíticos obtidos para óleos e gases do Campo de Cexis aos de outros campos no Compartimento Sul da Bacia do Recôncavo visando aprimorar o entendimento das rotas de migração no baixo de Camaçari até as trapas das acumulações conhecidas;
- e) Analisar amostras de diferentes origens, para a construção de um banco de dados com um maior número de amostras possível, permitindo desta forma estabelecer correlações entre parâmetros que respondam a diferentes níveis de maturação.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, G. A.; MATO, L. F. Definição e relações estratigráficas da formação Afligidos nas bacias do Recôncavo, Tucano Sul e Camamu, Bahia, Brasil. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**. 1990. p. 157-170.
- AGUIAR, H. G. M.; PENTEADO, H. **Análise do comportamento de parâmetros físicos em função da composição global e maturação de óleos lacustres da bacia do Recôncavo**. 2005. Tese de Doutorado. Dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- AL DAROUICH, T. *et al.* Separation and characterisation of the C15-aromatic fraction of Safaniya crude oil. **Oil & gas science and technology**, v. 60, n. 4, p. 681-695, 2005.
- ALEXANDER, Robert; KAGI, Robert Ian; SHEPPARD, Peter Norman. Relative abundance of dimethylnaphthalene isomers in crude oils. **Journal of Chromatography A**, v. 267, p. 367-372, 1983.
- ALEXANDER, Robert et al. The geochemistry of some biodegraded Australian oils. **The APPEA Journal**, v. 23, n. 1, p. 53-63, 1983.
- ALEXANDER, R. *et al.* The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, n. 2, p. 385-395, 1985.
- ALEXANDER, Martin. **Biodegradation and bioremediation**. Gulf Professional Publishing, 1999.
- AMORIM, J.L. **Evolução do preenchimento do canyon de Taquipe, Neocomiano da Bacia do Recôncavo, sob o enfoque da estratigrafia moderna**. 1992. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre. 114 p.
- API Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. In Manual of Petroleum Measurement Standards 4^a edição Washington DC (EUA) American Petroleum Institute Publishing, 2013.
- AQUINO NETO, FR de. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. **Advances in Organic Geochemistry 1981**, p. 659-667, 1983.
- ARAGÃO, M. A. N. F. Arquitetura, estilos tectônicos e evolução da Bacia do Recôncavo, Brasil. **Boletim do Terceiro Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil: Rio Claro, Brazil, Universidade Estadual Paulista**, p. 161-164, 1994.
- ARAÚJO, Laury Medeiros. **Aplicação da geoquímica orgânica e de palinofácies na interpretação ambiental e na estratigrafia**. 1998. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ARAÚJO, Laury M. **Fundamentos de sistemas petrolíferos**. 2016. No prelo.

ASTM D4007 Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure), 13p, 2016.

BEACH, F. *et al.* Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons. **Organic geochemistry**, v. 14, n. 1, p. 109-111, 1989.

BERNARD, Bernie B.; BROOKS, James M.; SACKETT, William M. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 83, n. C8, p. 4053-4061, 1978.

BRAGA, J. A. E. *et al.* Reconcavo Basin, Brazil: A Prolific Intracontinental Rift Basin: Chapter 5: Part II. Examples of Other Rift Basins. 1994. BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 22.1: 2-15.

BRAY, E. E.; FOSTER, W. R. A process for primary migration of petroleum. **AAPG Bulletin**, v. 64, n. 1, p. 107-114, 1980.

BROOKS, J. D.; GOULD, K.; SMITH, J. W. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. **Nature**, v. 222, n. 5190, p. 257, 1969.

BUDZINSKI, H. *et al.* Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 5, p. 337-348, 1998.

CAIXETA, J. M. *et al.* Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, v. 8, n. 1, p. 163-172, 1994.

CHEN, Junhong *et al.* Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 25, n. 3-4, p. 179-190, 1996.

CHUNG, H. M.; GORMLY, J. R.; SQUIRES, R. M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. **Chemical Geology**, v. 71, n. 1-3, p. 97-104, 1988.

CLAYTON, C. J.; BJORØY, M. Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6-7, p. 737-750, 1994.

COLLISTER, James W. *et al.* Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6-7, p. 619-627, 1994.

COUTINHO, L. F. C. Análise do balanço material do petróleo em uma região em fase de exploração madura—Bacia do Recôncavo, Brasil. 2008.

COUTINHO, L.F.C. *et al.* Esquema cinético composicional para a geração de gás e sua assinatura isotópica. Relatório Interno da Petrobras, 2013.

CUPERTINO, J. A.; BUENO, G. V. Arquitetura das sequências estratigráficas desenvolvidas na fase de lago profundo no Rifte do Recôncavo. **Bol. Geoc. Petrobras**, v. 13, n. 2, p. 245-267, 2005.

DAHL, J. E. *et al.* Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 54, 1999.

DA SILVA LYRA, Wellington et al. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. *Quim. Nova*, v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010.

DAHL, J. E.; LIU, S. G.; CARLSON, R. M. K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*, v. 299, n. 5603, p. 96-99, 2003.

DAJIANG, Zhang; DIFAN, Huang; JINCHAO, Li. Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar Basin, China. In: **Organic Geochemistry In Petroleum Exploration**. 1988. p. 295-302.

DAUDT, J. A. B. **Uso do modelo de tectono-sequência na porção norte do Campo de Cexis: abordagem preliminar**. Relatório Interno da Petrobras. Salvador, 1997.

DE ARAUJO, Flavia Cristina. **Caracterização geoquímica de óleos das bacias camamu-almada e jequitinhonha, Bahia**. 2007. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.

DE FIGUEIREDO, A. M. F. et al. Recôncavo basin, Brazil: a prolific intracontinental rift basin. **MEMOIRS-AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS**, p. 157-157, 1994.

DEINES, Peter. The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 7, p. 943-961, 1980.

DIDYK, B. M. et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 5650, p. 216, 1978.

DURAND, J. P.; FAFET, A.; BARREAU, Alain. Direct and automatic capillary GC analysis for molecular weight determination and distribution in crude oils and condensates up to C20. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 12, n. 4, p. 230-233, 1989.

EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P. Organic geochemistry of sediments from contemporary aquatic environments. **Advances in organic geochemistry**, p. 941-961, 1973.

EVERITT, Brian S. *et al.* **Applied multivariate data analysis**. London: Arnold, 2001.

FERREIRA, A.A.; Vieira, A.J.M.; Conceição, R.R.; Torres, C.L.; Penha, A.T.; Silva, A.S.; Moreira, M.J. **Vacutainers® replacing glass sampling bulbs as containers for PVT gas samples: evaluation on the carbon isotopic analyses ($\delta^{13}\text{C}$) of light hydrocarbons ($\text{C}_1\text{-C}_4$)**. 9th South American Symposium on Isotope Geology, São Paulo, SP. 2014.

FUEX, A. N. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 7, p. 155-188, 1977.

GAGLIANONE, P. C.; TRINDADE, L. A.; DANIEL, LMF. Avaliação geoquímica regional da Bacia do Recôncavo; fase II. **Rio de Janeiro: Petrobrás/Cenpes/Depex**, 1985.

GONZALEZ, E.M. **Caracterização geoquímica de petróleos biodegradados dos llanos orientales, Colômbia, por cromatografia gasosa bidimensional abrangente - espectrometria de massas**. 2016. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- HAM, William E. Geology and petrology of the Arbuckle limestone in the southern Arbuckle Mountains, Oklahoma. 1970.
- HAMMER, O.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST (Paleontological Statistics) version 2.16. Software package for education and data analysis. *Paleontología Electrónica* 4: 1-9. 2010.
- HARVEY, H. Rodger; MCMANUS, George B. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 11, p. 3387-3390, 1991.
- HAYES, J. M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology*, v. 113, n. 1-2, p. 111-125, 1993.
- HECKMANN, Jean Romei et al. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Quim. Nova*, v. 34, n. 8, p. 1328-1333, 2011.
- HOLBA, A. G. *et al.* Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. *Organic Geochemistry*, v. 29, n. 5-7, p. 1269-1283, 1998.
- HOLBA, Albert G. *et al.* Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology*, v. 28, n. 3, p. 251-254, 2000.
- HOLBA, A. G. *et al.* Extended tricyclic terpanes as indicators of marine upwelling. In: **21st International Meeting on Organic Geochemistry, Book of Abstracts Part I**. 2003. p. 131.
- HONGYU, Kuang; SANDANIELO, Vera Lúcia Martins; DE OLIVEIRA JUNIOR, Gilmar Jorge. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. *EeS Engineering and Science*, v. 5, n. 1, p. 83-90, 2016.
- ISAKSEN, Gary H. Central North Sea hydrocarbon systems: Generation, migration, entrapment, and thermal degradation of oil and gas. *AAPG bulletin*, v. 88, n. 11, p. 1545-1572, 2004.
- HUANG, Difan; JINCHAO, Li; DAJIANG, Zhang. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. *Organic Geochemistry*, v. 16, n. 1-3, p. 521-529, 1990.
- HUANG, Xiao-Dong *et al.* A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental pollution*, v. 130, n. 3, p. 465-476, 2004.
- HUNT, John M. Generation and migration of petroleum from abnormally pressured fluid compartments (1). *AAPG bulletin*, v. 74, n. 1, p. 1-12, 1990.
- HUNT, John M. Generation and migration of light hydrocarbons. *Science*, v. 226, n. 4680, p. 1265-1270, 1984.
- HUNT, John Meacham. **Petroleum geochemistry and geology**. New York: WH Freeman, 1996.

IEMINI, J.A. *et al.* **Biomarcadores Triaromáticos como indicadores de maturação térmica em óleos e extratos gerados por Hidropirólise.** XV Congresso Brasileiro de Geoquímica. Brasília. 2015.

JAMES, Alan T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. **AAPG bulletin**, v. 67, n. 7, p. 1176-1191, 1983.

JESUINO, Luciene Soares. **Aplicação dos diamantóides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras.** 2005. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFRJ. Rio de Janeiro, RJ. 228p.

JIAMO, Fu *et al.* Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1-3, p. 119-126, 1986.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. Applied multivariate statistical analysis. (New Jersey: Prentice-Hall). **Simon e Schuster Company Upper Saddle River**, 1992.

KATZ, Barry Jay. Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks— an update. 1995.

KIEPPER, A. P. **Caracterização química e geoquímica de óleos brasileiros por Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de massas por tempo de voo.** 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, RJ. 151p.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V.; **Introduction to organic geochemistry.** 2nd Ed. Blackwell Science, Oxford, 2005. 393 p.

KIRK, David N.; SHAW, Philip M. Backbone rearrangements of steroidal 5-enes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 22, p. 2284-2294, 1975.

KOLACZKOWSKA, E. *et al.* Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 1033-1038, 1990.

LEVORSEN, Arville Irving; BERRY, Frederick AF. **Geology of petroleum.** San Francisco: WH Freeman, 1967.

LEYTHAEUSER, D.; RADKE, M.; SCHAEFER, R. G. Efficiency of petroleum expulsion from shale source rocks. **Nature**, v. 319, n. 6052, p. 427, 1986.

LIN, Rui; WILK, Zbigniew A. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir. **Fuel**, v. 74, n. 10, p. 1512-1521, 1995.

LORANT, François *et al.* Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. **Chemical Geology**, v. 147, n. 3-4, p. 249-264, 1998.

MACKENZIE, A. S.; LEWIS, C. A.; MAXWELL, J. R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—IV. Laboratory thermal alteration studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, n. 12, p. 2369-2376, 1981.

MACKENZIE, Andrew S.; DISKO, Ulrich; RULLKÖTTER, Jürgen. Determination of hydrocarbon distributions in oils and sediment extracts by gas chromatography—high resolution mass spectrometry. **Organic geochemistry**, v. 5, n. 2, p. 57-63, 1983.

MACKENZIE, Andrew S.; BEAUMONT, Christopher; MCKENZIE, Dan P. Estimation of the kinetics of geochemical reactions with geophysical models of sedimentary basins and applications. **Organic geochemistry**, v. 6, p. 875-884, 1984.

MAGNAVITA, L. P.; CUPERTINO, J. A. Concepção atual sobre as bacias de Tucano e Jatobá, Nordeste do Brasil. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, v. 1, n. 2, p. 119-134, 1987.

MAGNAVITA, L. P. Sobre a implantacao da fase sin-rifte em riftes continentais. **SBG, Cong. Brás. Geol**, v. 39, p. 335-338, 1996.

MAGOON, Leslie B.; DOW, Wallace G. The petroleum system: chapter 1: Part I. Introduction. 1994.

MELLO, M. R. et al. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and petroleum Geology**, v. 5, n. 3, p. 205-223, 1988.

MELLO, M. R.; MAXWELL, J. R. Organic Geochemical and Biological Marker Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin: Chapter 5. 1990.

MELLO, Marcio R. et al. Selected petroleum systems in Brazil. **MEMOIRS-AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS**, p. 499-499, 1994.

MILANI, Edison José; DAVISON, Ian. Basement control and transfer tectonics in the Recôncavo-Tucano-Jatobá rift, Northeast Brazil. **Tectonophysics**, v. 154, n. 1-2, p. 41-70, 1988.

MILANI, E. J. *et al.* Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 351-396, 2000.

MOLDOWAN, J. Michael; SEIFERT, Wolfgang K.; GALLEGOS, Emilio J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. **AAPG bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1255-1268, 1985.

MOLDOWAN, J. Michael; SUNDARARAMAN, Padmanabhan; SCHOELL, Martin. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 4-6, p. 915-926, 1986.

MOLDOWAN, J. M. *et al.* 3.7. Analysis of oleanane and its occurrence in Upper Cretaceous rocks. **Organic Geochemistry: Advances and Applications in the Natural Environment**, v. 15, p. 195, 1991.

MOLDOWAN, J.M. Secondary cracking of oils: an investigation of compositional, molecular and isotopic features of highly mature oils based on laboratory pyrolysis, **Confidential Report for Petrobras**, 54 p. 2009.

- MOLDOWAN, JM Mike et al. Underutilized advanced geochemical technologies for oil and gas exploration and production-1. The diamondoids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 126, p. 87-96, 2015.
- NETTO, ANTONIO SÉRGIO TEIXEIRA; DE OLIVEIRA, JESUS JERÔNIMO. O preenchimento do rift-valley na Bacia do Recôncavo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 15, n. 2, p. 97-102, 1985.
- NINO, Christian. **Sistemas petrolíferos da parte norte da bacia de Sinú-San Jacinto, Colombia: Uma avaliação geológica e geoquímica integrada**. 2005. Tese de Doutorado. Masters Thesis at Federal University of Rio de Janeiro, Brazil. OLIVEIRA, C. R.; OLIVEIRA, C. J. F.; FERREIRA, A. A.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC_GC-TOFMS). **Organic Geochemistry** 53, 131-136, 2012b.
- OURISSON, Guy; ALBRECHT, Pierre; ROHMER, Michel. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 7, n. 7, p. 236-239, 1982.
- OURISSON, Guy; ROHMER, Michel; PORALLA, Karl. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. **Annual Reviews in Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 301-333, 1987.
- PALACAS, J. G. *et al.* Geochemical correlation of surface and subsurface oils, western Greece. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1-3, p. 417-423, 1986.
- PEDENTCHOUK, Nikolai; TURICH, Courtney. Carbon and hydrogen isotopic compositions of n-alkanes as a tool in petroleum exploration. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 468, n. 1, p. 105-125, 2018.
- PEDERSEN, Karen Schou et al. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**. CRC press, 2006.
- PENTEADO, Henrique Luiz de Barros. **Modélisation compositionnelle 2D de la genèse, expulsion et migration du pétrole dans le Compartiment Sud du Bassin de Recôncavo, Brésil**. 1999. Tese de Doutorado. Paris 6.
- PENTEADO, H. L. D. B.; BEHAR. F. Geochemical Characterization and Compositional Evolution of the Gomo Member Source Rocks in the Recôncavo Basin, Brazil. 2000
- PETERS, K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. **AAPG bulletin**, v. 70, n. 3, p. 318-329, 1986.
- PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; SUNDARARAMAN, P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 3, p. 249-265, 1990.
- PETERS, Kenneth E.; MOLDOWAN, J. Michael. **The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments**. 1993.
- PETERS, Kenneth E. *et al.* **The biomarker guide**. (Vol. 1), Cambridge university press, 2005.

PETERS, Kenneth E. *et al.* **The biomarker guide**. (Vol. 2), Cambridge university press, 2005.

PETRI, S. Foraminíferos e o ambiente de deposição dos sedimentos do Mioceno do Recôncavo Baiano. **Brazilian Journal of Geology**, v. 2, n. 1, p. 51-67, 1972.

PHILP, R. P. Petroleum formation and occurrence. **Eos, Transactions American Geophysical Union**, v. 66, n. 37, p. 643-644, 1985.

PICARELLI, Andre; ABREU, Vitor. Sequence Stratigraphy Applied to Continental Rift Basins: Examplec from Reconcavo Basin, Brazil. 2012.

PINHEIRO, C.C. **Aplicação dos hidrocarbonetos poliaromáticos como parâmetros de maturação**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PU, Fan *et al.* Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 1-3, p. 427-435, 1990.

ROBINSON, Kevin M. An overview of source rocks and oils in Indonesia. 1987.

ROCHA, Y. S.; IEMINI, J. A.; GUZZO, J. V.; SOUZA, I. V. A. F.; LOPES, J. P.; SILVA, R. C.; RANGEL, M. D., BINOTTO, R. **Refinamento de caracterização geoquímica de petróleos e rocha geradora**, RT GEOQ, Relatório Interno Petrobras. 2015.

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

RADKE, Matthias *et al.* Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 10, p. 1831-1848, 1982.

RADKE, M. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. **Advances Organic Geochemistry 1981**, p. 504-512, 1983.

RADKE, Matthias; LEYTHAEUSER, Detlev; TEICHMÜLLER, Marlies. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 423-430, 1984.

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

RADKE, M. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. **Advances in petroleum geochemistry**, v. 2, p. 141-207, 1987.

RADKE, M.; GARRIGUES, P.; WILLSCH, H. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia. **Organic geochemistry**, v. 15, n. 1, p. 17-34, 1990.

RADKE, M.; WILLSCH, H.; TEICHMÜLLER, M. Generation and distribution of aromatic hydrocarbons in coals of low rank. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 6, p. 539-563, 1990.

RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H. Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. **Chemical geology**, v. 93, n. 3-4, p. 325-341, 1991.

RICE, Dudley D.; CLAYPOOL, George E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. **AAPG Bulletin**, v. 65, n. 1, p. 5-25, 1981.

RODRIGUES, R. A geoquímica orgânica na Bacia do Parnaíba. 1995.

ROSA, Adalberto José; DE SOUZA CARVALHO, Renato; XAVIER, José Augusto Daniel. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2006.

RULLKÖTTER, Jürgen; AIZENSHTAT, Zeev; SPIRO, Baruch. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 1, p. 151-157, 1984.

SACKETT, William M.; NAKAPARKSIN, S.; DALRYMPLE, D. Carbon Isotope Effects in Methane Production by Thermal Cracking. **Advances in Organic Geochemistry-1966." GD Hobson [Ed.], Pergamon Press, New York**, p. 37, 1968.

SACKETT, William M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 6, p. 571-580, 1978.

SANTOS, CF dos; CUPERTINO, J. A.; BRAGA, JA Estrella. Síntese sobre a geologia das bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**, p. 269-289, 1990.

SANTOS NETO, E. V. Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos. **B. Geoci, Petrobras, Rio de Janeiro**, v. 12, n. 2, p. 357-383, 2004.

SANTOS, R.O.R. **Investigação dos compostos hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C5-C10) como indicadores de origem e evolução térmica de petróleos brasileiros**. 2015. , Dissertação de mestrado.UERJ, Rio de Janeiro.

SCHAEFER, R. G.; LITTKER, R. Maturity-related compositional changes in the low-molecular-weight hydrocarbon fraction of Toarcian shales. **Organic Geochemistry**.13.4-6: 887-892. 1988.

SCHOELL, Martin. Genetic characterization of natural gases. **AAPG bulletin**, v. 67, n. 12, p. 2225-2238, 1983.

SCHOELL, Martin; CARLSON, Robert MK. Diamondoids and oil are not forever. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 15, 1999.

SCHULZ, Linda K. *et al.* Application of diamondoids to distinguish source rock facies. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 3, p. 365-375, 2001.

SEIFERT, Wolfgang K.; MOLDOWAN, J. Michael. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, p. 229-237, 1980.

SILVA, V. G. Taxonômica e posicionamento estratigráfico de paleovertebrados da Bacia do Recôncavo. **Acta Geol Leopoldensia**, v. 16, n. 38, p. 41-58, 1993.

SILVA, R.C. **Correlações geoquímicas de biodegradação obtidas a partir da análise isotópica de carbono de *n*-alcanos isolados diretamente de petróleo via aduto de ureia**. 2014. Dissertação de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro.

SILVA, OB da *et al.* Bacia do recôncavo. **Boletim de Geociencias da PETROBRAS**, v. 15, n. 2, p. 423-431, 2007.

SILVERMAN, S. R. Migration and segregation of oil and gas. 1965.

SILVERMAN, S. R. Carbon isotopic evidence for the role of lipids in petroleum formation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 44, n. 12, p. 691-695, 1967.

SINNINGHE DAMSTÉ, Jaap S. *et al.* Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p. 1895-1900, 1995.

SLOSS, L. L. INTEGRATED FACIES ANALYSIS. In: **Sedimentary facies in geologic history: conference at meeting of the Geological Society of America held in New York, New York, November 11, 1948**. Geological Society of America, 1949.

SOFER, Zvi. Biomarkers and carbon isotopes of oils in the Jurassic Smackover Trend of the Gulf Coast States, USA. **Organic Geochemistry**, v. 12, n. 5, p. 421-432, 1988.

SPRINGER, Marcia Val. **Caracterização de Biomarcadores e Diamantoides em Amostras de Óleos da Bacia Llanos Orientales, Colômbia**. 2007. Tese de Doutorado. M. Sc. Dissertation, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.

TANG, Y. *et al.* Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 15, p. 2673-2687, 2000.

TEN HAVEN, H. L. *et al.* Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. **Nature**, v. 330, n. 6149, p. 641, 1987.

THOMPSON, Keith FM. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 2, p. 303-316, 1983.

THOMPSON, K. F. M. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 6, p. 573-590, 1987.

THOMPSON, K. F. M. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, n. 3, p. 237-246, 1988.

THOMPSON, Keith FM; KENNICUTT II, MAHLON C.; BROOKS, James M. Classification of Offshore Gulf of Mexico Oils and Gas Condensates (1). **AAPG Bulletin**, v. 74, n. 2, p. 187-198, 1990.

THOMPSON, Keith FM. Aspects of petroleum basin evolution due to gas advection and evaporative fractionation. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 4, p. 370-385, 2010.

TISSOT, B. *et al.* Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. **AAPG Bulletin**, v. 55, n. 12, p. 2177-2193, 1971.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration**. Springer, 1978.

TISSOT, B.P., WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. New York, Springer, Dpto. RR. PP. 451p. 1984.

TORRES, C.L. **Análise quantitativa de hidrocarbonetos leves ($n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_{15}$) por cromatografia gasosa com software Carburane**. 2007. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

TRIGÜIS, J. A. **An Organic Geochemistry Investigation of Heat-Effectuated Sediments in the Paraná Basin (Brazil)**. 1986. Tese de Doutorado. Ph. D Thesis, Department of Geology, University of New Castle.

VAN AARSSSEN, B. G. K. *et al.* The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1231-1246, 1992.

VAN GRAAS, Ger W. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 1025-1032, 1990.

VIANA, C. F. *et al.* Revisão estratigráfica da bacia Recôncavo/Tucano. **Boletim tecnico da Petrobrás**, v. 14, n. 3-4, p. 157-192, 1971.

VENKATESAN, M. I. Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region: Marine lipids in McMurdo Sound. **Organic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 13-27, 1988.

VOLKMAN, John K. *et al.* Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1163-1179, 1998.

WAPLES, DW & Machihara T. 1991. Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG Methods in Exploration Series, No. 9. xi+ 91 pp. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists. May be ordered from: AAPG Bookstore, PO Box 979, Tulsa, Oklahoma 74101-0979, USA. Price US \$18 (US \$12 for AAPG Members), plus postage and handling; soft covers. ISBN 0 89181 659 3. **Geological Magazine**, v. 129, n. 6, p. 793-793, 1992.

WEI, Zhibin; MOLDOWAN, J. Michael; PAYTAN, Adina. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 8, p. 891-911, 2006.

WHITICAR, Michael J.; FABER, Eckard; SCHOELL, Martin. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation—isotope evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 693-709, 1986.

WHITICAR, Michael J. Correlation of natural gases with their sources. **Memoirs-American Association of Petroleum Geologists**, p. 261-261, 1994.

WILHELMS, A.; LARTER, S. R.; HALL, K. A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6-7, p. 751-760, 1994.

WINGERT, William S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. **Fuel**, v. 71, n. 1, p. 37-43, 1992.

ZUMBERGE, John E. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 6, p. 479-496, 1987.