

# Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos

*Gas geochemistry: a new technology to evaluate petroleum systems*

Eugenio Vaz dos Santos Neto

## resumo

Na última década, houve uma grande evolução tecnológica no estudo dos hidrocarbonetos gasosos, propiciada pelo desenvolvimento de técnicas analíticas GC-C-IRMS (*Gas chromatography-combustion-ion ratio monitoring system*). Essa tecnologia permitiu obter a composição isotópica de carbono de cada componente da fração C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e também o aprimoramento das técnicas de amostragem que tornou mais fácil e simplificada a coleta (de quantidades relativamente pequenas de gases à baixa pressão), o transporte (com menor perigo de acidentes) e pronta análise dos gases.

Discute-se, aqui, o “estado-da-arte” das aplicações da geoquímica de gases para estudos de sistemas petrolíferos, especialmente na identificação da origem (biogênese *versus* termogênese, misturas) e dos processos de geração dos hidrocarbonetos gasosos (tipos de craqueamento), na inferência da evolução térmica relativa e das possíveis alterações secundárias causadas pela biodegradação, migração

secundária e escape parcial das acumulações. Foram comentadas sucintamente as tecnologias emergentes que envolvem estudos de gases nobres e seus usos potenciais.

Discute-se brevemente a origem e os possíveis impactos econômicos que os gases não-hidrocarbonetos podem trazer sobre o desenvolvimento das jazidas petrolíferas.

O uso da geoquímica de gases permitiu um aprimoramento no conhecimento dos sistemas petrolíferos em exploração no Brasil e em outras partes do mundo. Além disso, as pesquisas em desenvolvimento sugerem que existe um grande potencial para aprimorar essa tecnologia, p.ex., adicionando às interpretações os resultados de isótopos de hidrogênio de hidrocarbonetos e também integrando os resultados disponíveis aos de isótopos de gases nobres.

(originais recebidos em 04.10.2004)

**Palavras-chave:** geoquímica de gases | gases naturais | gases nobres | composição isotópica | hidrocarbonetos gasosos

## abstract

*In the last decade hydrocarbon gas geochemistry has significantly evolved especially regarding to the widespread use of GC-C-IRMS (Gas chromatography-combustion-ion ratio monitoring system) techniques that allowed accurate measurements of  $\delta^{13}\text{C}$  in the  $\text{C}_1\text{-C}_4$  fraction. Also, due to the improvement of the sampling procedures, sample collection - relatively small amounts of gas samples at low pressure - has become easier, sample transportation has become safer - the risk of accidents has been reduced - and analysis has become faster.*

*The "state-of-the-art" of the use of gas geochemistry to study processes within petroleum systems is discussed in this paper. The discussion is mainly focused on the identification of the hydrocarbon gas origin (biogenesis versus thermogenesis, mixing) and hydrocarbon gas generation (primary versus secondary cracking), including the inference of the relative thermal evolution and possible secondary alterations caused by biodegradation, secondary migration and eventually leakage from petroleum accumulations. Brief comments were also made about the new technologies involving noble gases and their potential use as tracers of processes in petroleum systems. Additionally, the origin of non-hydrocarbon gases in petroleum accumulations is succinctly discussed, as well as their possible economic impacts.*

*The use of gas geochemistry techniques has brought a significant improvement in the understanding of petroleum systems under exploration in Brazil and in other parts of the world. Besides, on-going research projects suggest that there is a great potential for technological advances, e.g., adding the hydrogen isotopic composition of hydrocarbons to the interpretations, and also integrating the available results to the isotopic variations of noble gases.*

*(expanded abstract available at the end of the paper)*

**Keywords:** gas geochemistry | natural gases | noble gases | isotopic composition | gas hydrocarbons

## introdução

Os hidrocarbonetos gasosos, referidos na literatura como "gases naturais", ocorrem em variadas concentrações e composições isotópicas de carbono e de hidrogênio na atmosfera, na bios-

fera, na hidrosfera e na geosfera. Apesar da composição química simples em comparação com óleo, os hidrocarbonetos gasosos nem sempre são facilmente entendidos quanto à sua origem, evolução e ocorrência na crosta terrestre, especialmente nas bacias sedimentares onde os mesmos são explorados comercialmente.

Os hidrocarbonetos gasosos são lembrados quase sempre por questões econômicas porque deles é extraída, aproximadamente, 20% da energia consumida pela sociedade moderna (Whiticar, 1994). Além disso, o fato do gás natural ser um combustível fóssil menos poluente que o óleo ou o carvão, reforçou a tendência, que já havia sido delineada nos últimos anos, de aumento de consumo desse importante insumo energético. À medida que as metrópoles crescem ainda mais e a preocupação com o meio ambiente se reforça, a demanda por gás cresce. Isso tem favorecido o aumento do interesse para se buscar novas acumulações petrolíferas e também para viabilizar o aproveitamento mais racional das jazidas já conhecidas, de gás associado ou não.

Especificamente na parte de exploração, o uso da geoquímica de gases tem melhorado o entendimento sobre os processos e elementos dos sistemas petrolíferos. Dentre os pontos cruciais que essa tecnologia ajuda a elucidar durante o processo exploratório podem ser mencionados a identificação da origem (biogênica, termogênica, misturas), do tipo de craqueamento (primário, a partir do querogênio, ou secundário, a partir de outros hidrocarbonetos preexistentes) ou das alterações secundárias sofridas pelo gás, incluindo a biodegradação, vazamento parcial da jazida ou fracionamento isotópico devido à migração secundária. Quase sempre as "assinaturas" geoquímicas dos gases refletem misturas de processos genéticos e pós-genéticos e, na maioria das vezes, é difícil reconhecer a contribuição relativa de cada processo (fig. 1).

Os resultados nos quais estão embasados os princípios básicos da geoquímica de gases foram obtidos em pesquisas concentradas ao longo das últimas três décadas. Tais investigações foram baseadas em resultados de análises de gases naturais (Stahl, 1977; Faber, 1987; Whiticar e Faber, 1989), em

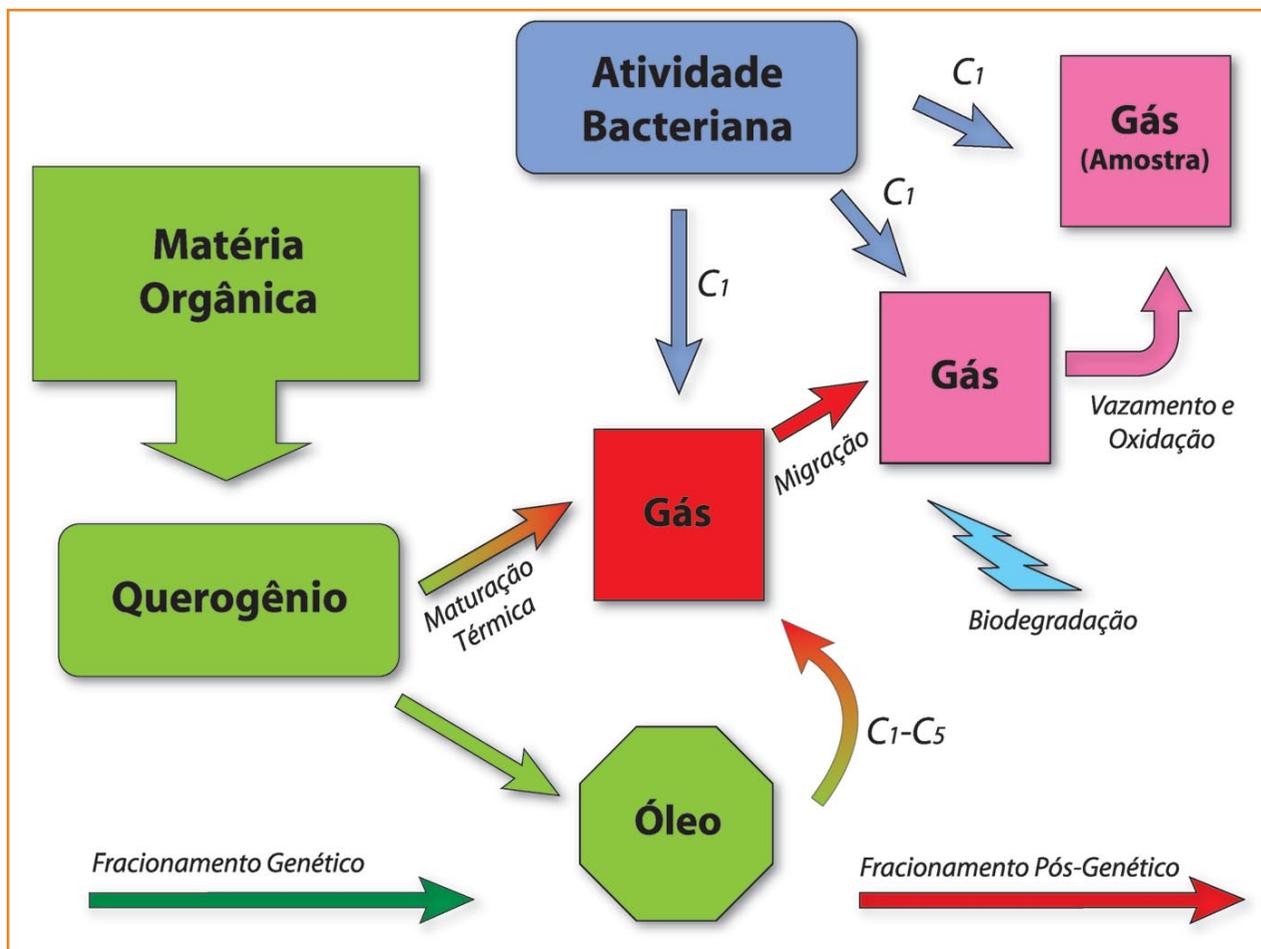


Figura 1

Diagrama esquemático mostrando as principais alterações genéticas e pós-genéticas que podem influenciar a composição isotópica e química dos hidrocarbonetos gasosos.

Figure 1

Schematic diagram showing the main genetic and post-genetic alterations that can influence the isotopic and chemical composition of gas hydrocarbons.

modelos simulados de geração (Galimov *et al.* 1972; Berner *et al.* 1992, Rooney *et al.* 1995; Lorrant *et al.* 1998; Payne e Ortoleva, 1999) ou em gases produzidos em experimentos de laboratório por diferentes tipos de pirólise. Nesses estudos, os processos, e.g., maturidade térmica, craqueamento primário do querogênio e secundário do óleo, levaram em consideração ou a assinatura isotópica da fonte (Sackett, 1978; Chung e Sackett, 1979; Sackett e Chung, 1979; Gaveau *et al.* 1987; Clayton, 1991, Andresen *et al.* 1993), ou a distância relativa e sentido da migração secundária a partir da "cozinha de geração" (Pernaton *et al.* 1996; Prinzhofer e Pernaton, 1997; Krooss *et al.* 1998; Prinzhofer *et al.* 1998a).

Devido à robustez dos resultados obtidos nos últimos anos o uso da geoquímica de gases tem sido uma ferramenta confiável e importante para melhorar o entendimento da história de evolução dos sistemas petrolíferos e o comportamento

dos hidrocarbonetos nas bacias sedimentares (Clayton, 1991; James, 1983 e 1990; Guzmán-Vega e Mello, 1994; Whiticar, 1994; Rooney *et al.* 1995; Prinzhofer *et al.* 1998a e 1998b; Mello e Takaki, 1998; Littke *et al.* 1999; Cerqueira *et al.* 1999; Cramer *et al.* 1999; Freitas *et al.* 1999; Martinez de Vivas e Santos Neto, 1999, Prinzhofer *et al.* 2000a; Rangel *et al.* 2001; Kotarba, 2002; Santos Neto *et al.* 1999a, 1999b, 2000, 2001, 2002 e 2003a; Rangel *et al.* 2003; Huang *et al.* 2003; Prinzhofer e Battani, 2003).

Ainda que o uso de gases nobres para estudos de origem de gases naturais tenha tido início há quase 20 anos (Poreda *et al.* 1986), somente no último quinquênio as novas tecnologias analíticas, juntamente com uma massa crítica de dados adequada, permitiram pesquisas mais detalhadas dos processos de geração, migração, acumulação e preservação em sistemas petrolíferos (Ballentine *et al.* 1996; Ballentine, 1999; Battani *et al.* 2000;

Prinzhofer *et al.* 2000b; Prinzhofer e Battani, 2002d; Battani *et al.* 2002; Santos Neto *et al.* 2003b). Embora tenham origem diferente da dos hidrocarbonetos, os gases nobres compartilham com eles todos os elementos (rochas carreadoras, armadilhas, com rochas-reservatório e selos adequados) dos sistemas petrolíferos relacionados aos processos de migração, acumulação e preservação das jazidas petrolíferas.

O principal objetivo desse trabalho é fazer uma revisão do “estado-da-arte” da metodologia de geoquímica de gases, incluindo uma breve discussão das características diagnósticas que indicam a origem dos hidrocarbonetos e de alguns não-hidrocarbonetos associados. Serão comentadas, também, as possíveis mudanças na “assinatura” geoquímica original dos hidrocarbonetos devido às alterações secundárias, tais como biodegradação, migração secundária ou perda parcial das acumulações.

## tipos de hidrocarbonetos gasosos

### diagenéticos (*background hydrocarbons*)

Todos os solos ou sedimentos superficiais apresentam hidrocarbonetos gasosos em quantidades altamente variáveis. Mas raramente são encontrados sedimentos onde concentrações de metano sejam inferiores a 1 ppb como, por exemplo, em regiões de desertos arenosos e nas planícies abissais onde são encontradas as vasas oceânicas vermelhas. Esta é uma das conclusões dos estudos desenvolvidos de modo sistemático por mais de 25 anos por pesquisadores do BGR (*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, da Alemanha), que envolveu a amostragem e as análises geoquímicas de sedimentos e solos dos mais variados ambientes superficiais subaéreos e subaquáticos do planeta (*in* Whiticar, 1994).

Pouco se conhece a respeito dos processos formadores desses gases. A origem dos mesmos poderia estar relacionada às reações diagenéticas em baixas temperaturas (Hunt *et al.* 1980; Whelan *et al.* 1982), e que não seriam necessariamente mediadas por microorganismos. Alternativamente, esses tipos de gases poderiam ser alóctonos, sendo preservados apenas na área de sua ocorrência em inclusões ou na forma de gases adsorvidos em sedimentos (Faber e Stahl, 1984).

Um fato interessante sobre a distribuição de hidrocarbonetos em solos de bacias sedimentares, como também em solos de áreas de rochas cristalinas, é que têm sido encontrados os mesmos tipos de hidrocarbonetos gasosos saturados e insaturados, inclusive em proporções relativas similares cuja origem seria, provavelmente, bioquímica (Ferreira, 2002).

### biogênicos

A ação bacteriana produz metano em quantidades significativas em vários ambientes geológicos como, por exemplo, em sedimentos marinhos (Claypool e Kaplan, 1974) ou lacustres (Cappenberg, 1974; Winfrey *et al.* 1977), em manguezais (King e Wiebe, 1977) e até em sedimentos glaciais (Colleman, 1976).

Embora o etano e talvez alguns outros hidrocarbonetos gasosos mais pesados possam ser gerados através de processos mediados por microorganismos (Oremland *et al.* 1988), tais gases ocorrem em quantidades ínfimas ou mesmo em traços, pois a quantidade da fração  $C_{2+}$  em gases reconhecidamente biogênicos é menor que 0,05% (Schoell, 1980), ou, no caso de uso da razão  $C_1/(C_2 + C_3)$  esses gases teriam valores superiores a 1 000 (Bernard *et al.* 1976).

Os mecanismos de produção de metano mediados por ação bacteriana que foram reconhecidos na natureza são basicamente a redução de  $CO_2$  (1) e a fermentação de acetato (2), esse último também chamado de hidrogenação de metila (Schoell, 1980; Whiticar *et al.* 1986). Além do acetato, outros compostos derivados de ácidos orgânicos ou outros compostos orgânicos (como

o formiato, o propionato etc) podem servir de matéria-prima para a dissociação bacteriana. Em ambos os processos formadores de metano biogênico, o hidrogênio na molécula do metano é derivado, principalmente, da matéria orgânica e da água.



Bernard e Brooks (1976) e Schoell (1983) propuseram diagramas que permitem distinguir o metano biogênico do termogênico baseando-se nas variações composicionais e isotópicas de carbono (figs. 2 e 3). Neles, as variáveis diagnósticas para a identificação do metano biogênico são as elevadas porcentagens de  $\text{CH}_4$ , isotopicamente depletados em  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} < \approx -60\%$ ). Se usadas também as variações de valores de  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  é possível identificar o ambiente no qual o metano biogênico foi gerado: se continental,  $-250\% < \delta\text{D}_{\text{CH}_4} < -200\%$ , ou marinho,  $-200\% < \delta\text{D}_{\text{CH}_4} < -150\%$  (Schoell, 1983, fig. 4). Além dos valores iniciais dos reagentes,  $\text{CO}_2$  ou

$\text{CH}_3\text{COOH}$ , o tipo de metabolismo, característico de cada grupo específico, ou grupos específicos de bactéria envolvidos no processo, também contribuem para o fracionamento isotópico total. Assim, a "assinatura" geoquímica final característica de cada um dos tipos de metano biogênico dependerá basicamente da composição isotópica original dos reagentes e dos processos metabólicos envolvidos (Games *et al.* 1978).

Alguns autores sugerem que aproximadamente 20% das reservas de gás natural são representadas por metano ( $\text{C}_{2+} < 1\%$ ) que está relacionado à origem bacteriana (Rice, 1992; Whiticar, 1994), pois o metano biogênico é encontrado, puro ou, mais comumente, misturado a outros gases termogênicos em muitas acumulações petrolíferas como, por exemplo, na Bacia do Pó, na Itália (Mattavelli *et al.* 1983), em campos de óleo pesado da região de Alberta no Canadá (Rich *et al.* 1995), na Bacia de Michigan nos E.U.A. (Martini *et al.* 1996 e 1998), Bacia de Macuspana no México (Prinzhofer *et al.* 2000c), bacias de Bowen e Sydney na Austrália (Smith e Plasser, 1996), em planícies costeiras de inundação na China (Lin *et al.* 2004).

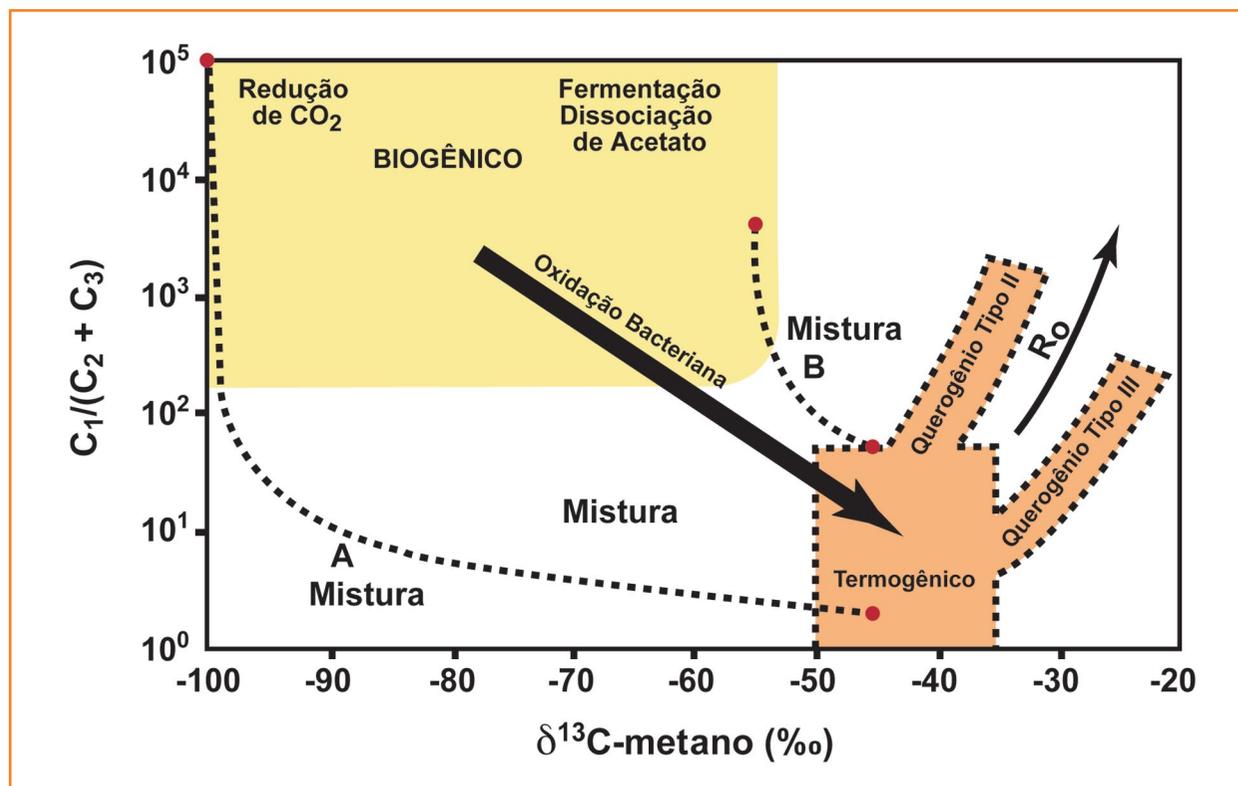


Figura 2

Classificação genética do metano dada pela razão molecular  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$  e a composição isotópica de carbono do metano,  $\delta^{13}\text{C}_1$  (Bernard *et al.* 1978).

Figure 2

Genetic classification of methane given by the molecular ratio  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$  and the carbon isotopic composition of methane,  $\delta^{13}\text{C}_1$  (Bernard *et al.* 1978).

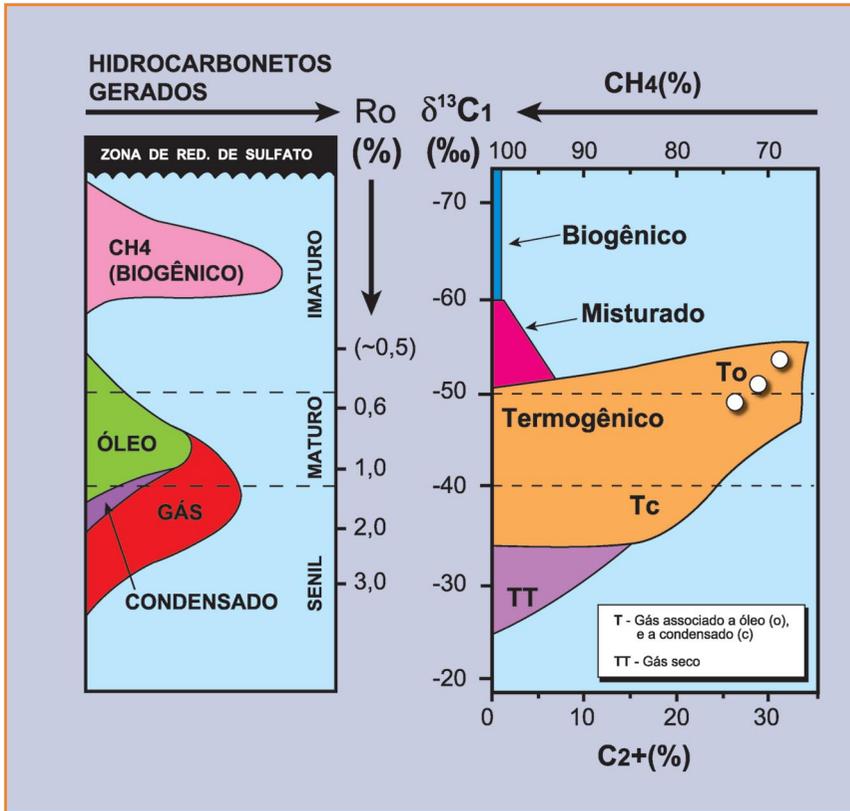


Figura 3 - Classificação genética do metano de acordo a  $\delta^{13}C_1$  e a abundância relativa de metano, através da evolução da maturidade térmica (modif. de Schoell, 1983).

Figure 3 - Genetic classification of methane given by its  $\delta^{13}C_1$  value and the relative gas wetness, through thermal maturity evolution (after Schoell, 1983).

Sua importância relativa em relação aos gases termogênicos tem sido sensivelmente reduzida em comparação há alguns anos atrás.

A importância dessa polêmica pode-se mensurar tomando-se como exemplo as discussões sobre a origem das maiores jazidas de gás do mundo, que estão localizadas na Sibéria, e que possuem volumes em torno de 52 trilhões de  $m^3$  de metano quase puro (Lopatin, 1995). A origem do metano de tais acumulações foi sugerida como biogênica (Cramer *et al.* 1996). Posteriormente, mais evidências geoquímicas e geológicas sugeriram que o metano acumulado em reservatórios cenomanianos das bacias siberianas foi gerado de um querogênio continental (húmico), por processos termoquímicos em níveis de evolução térmica equivalentes a valores de reflectância de vitrinitas entre 0,5% e 0,7% (Galimov, 1988 e 1995).

De qualquer modo, a maior parte das discussões sobre as interpretações da origem do metano

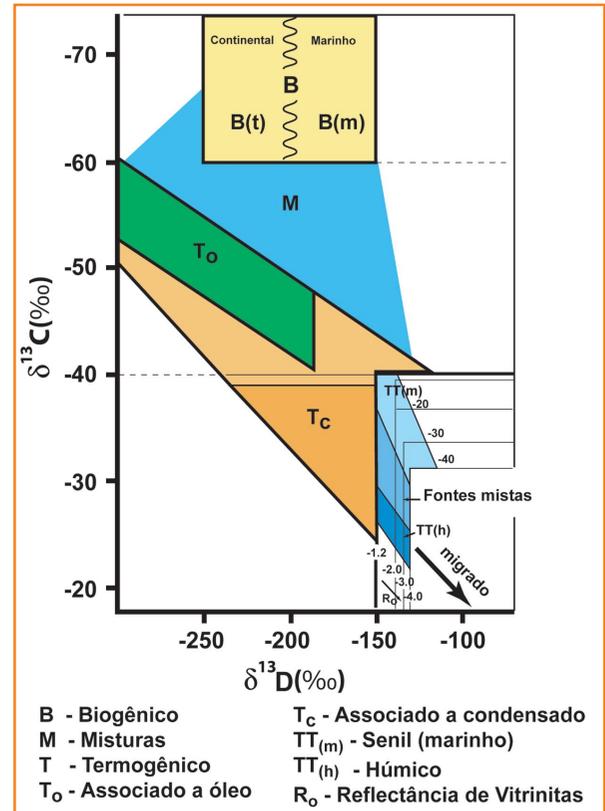


Figura 4 - Caracterização genética do metano em gases naturais, baseada na relação entre  $\delta^{13}C$  e  $\delta D$  do metano (modif. de Schoell, 1983).

Figure 4 - Genetic characterization of methane in natural gases, based on the relationship between  $\delta^{13}C$  and  $\delta D$  in methane (after Schoell, 1983).

biogênico parece estar relacionada ao fato de que alguns pesquisadores acreditam, e outros não, na importância do fracionamento devido às alterações secundárias como, por exemplo, o enriquecimento em  $^{12}C$  do metano durante a migração secundária. Esse processo e outros, que podem alterar a composição isotópica do metano, serão discutidos brevemente na parte "Alterações Secundárias".

## termogênicos

O início da geração de quantidades significativas de hidrocarbonetos gasosos termogênicos ocorre a partir da entrada do intervalo gerador na catagênese, que corresponde ao intervalo de maturidade térmica dado pela reflectância de vitrinitas ( $R_o$ ) entre 0,60% e 2,00% (fig. 5, Tissot e Welte, 1978). A catagênese engloba a "janela de óleo" ( $0,60\% < R_o < 1,35\%$ ) e a "janela de gases úmidos" ( $1,35\% < R_o < 2,00\%$ ).

Nas fases iniciais da “janela de óleo” a proporção de gases é relativamente pequena em relação ao óleo, mas aumenta de modo diretamente proporcional com a evolução térmica. Normalmente, os gases da “janela de óleo” apresentam teores de metano menores que os dos gases puramente biogênicos ( $\text{CH}_4 < 95\%$ ), e os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  situam-se entre, aproximadamente,  $-50\%$  e  $-40\%$  (fig. 2). Esses hidrocarbonetos gasosos, gerados na “janela de óleo”, são provenientes do craqueamento primário do querogênio e conhecidos como “gases associados” pois ocorrem junto ao óleo. Gases desse tipo podem ser diagnosticados pelos valores elevados da diferença isotópica de carbono entre etano e propano ( $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ ) e pelas baixas razões etano/propano ( $\text{C}_2/\text{C}_3$ ), de acordo com Lorrant *et al.* (1988; fig. 6).

Existem outras formas simples e rápidas para se verificar a consistência da interpretação quanto à origem dos hidrocarbonetos gasosos, como por exemplo o perfil isotópico de carbono da fração  $\text{C}_1\text{-C}_4$  (Prinzhofer e Huc, 1995, fig. 7) ou, com maior poder de discriminação, o gráfico de  $\delta^{13}\text{C} \times \delta\text{D}$  da mesma fração (Lollar *et al.* 2002, fig. 8). Esse último gráfico permite, inclusive, a diferenciação de gases termogênicos, provenientes da maturação térmica de querogênio, daqueles abiogênicos (Gold, 1980), extraterrestres (Lollar *et al.* 2002), ou daqueles provenientes de reações do tipo Fischer-Tropsch, um dos processos inorgânicos sugeridos para a formação de hidrocarbonetos (Szatmari, 1989).

À medida que os níveis de evolução térmica se aproximam de 1,35% de  $\text{Ro}$ , a estabilidade dos hidrocarbonetos líquidos decresce rapidamente e os gases tendem a predominar sobre os hidrocarbonetos líquidos. Tais gases são enriquecidos em  $\text{C}_{2+}$ ,  $\text{C}_1/(\text{C}_1+\text{C}_2+\text{C}_3+\text{C}_4) < 100$  (Bernard *et al.* 1978, fig. 2) e podem estar associados a óleos muito leves e condensados. No entanto, em níveis de maturidade térmica crescentes, além da base da “janela de óleo” ( $\text{Ro} \approx 1,35\%$ ), ocorre um aumento da quantidade relativa de metano na mistura gasosa e os hidrocarbonetos líquidos não são mais estáveis.

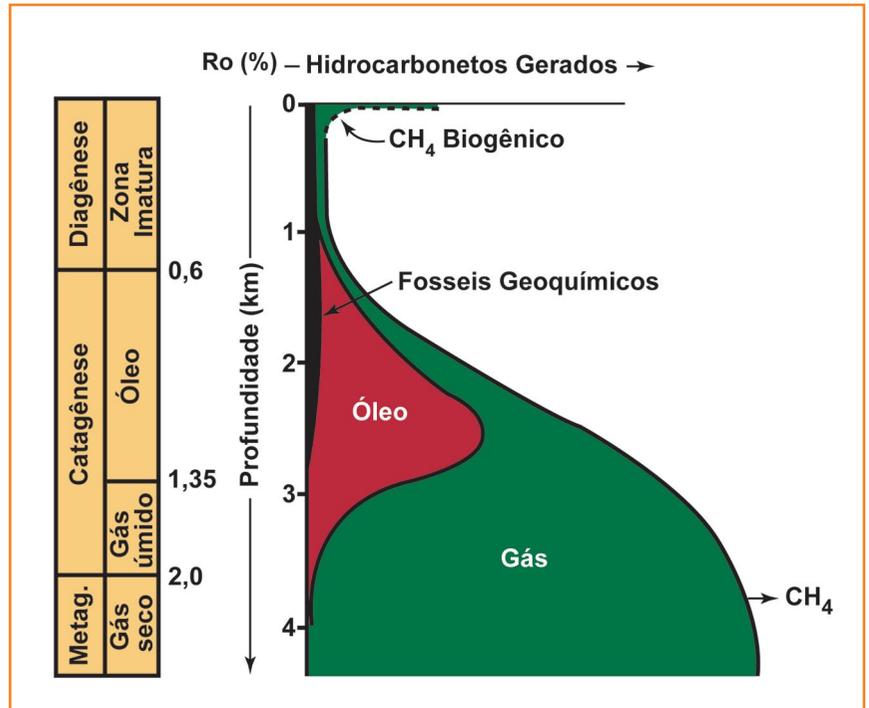


Figura 5 - Diagrama esquemático mostrando as abundâncias relativas dos hidrocarbonetos líquidos e gasosos em função da evolução térmica do querogênio (modif. de Tissot e Welte, 1978).

Figure 5 - Schematic diagram showing the relative abundance of liquid and gas hydrocarbons as a function of the thermal evolution of kerogen (after Tissot and Welte, 1978).

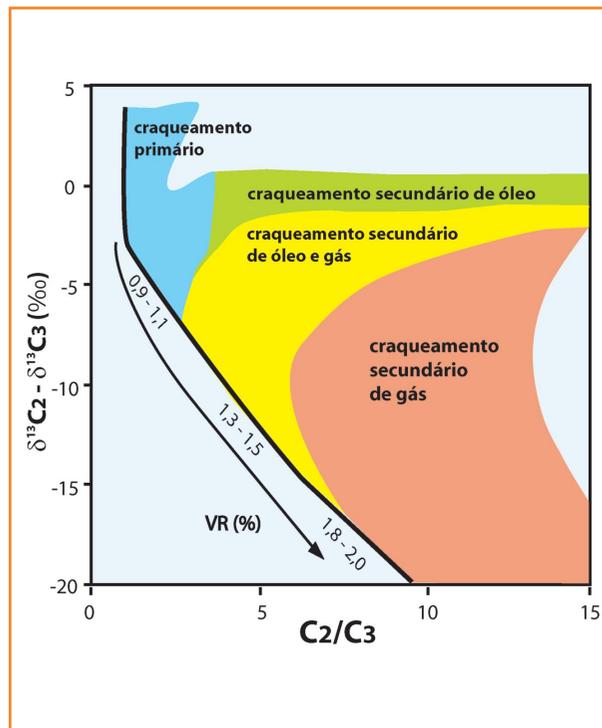


Figura 6

Identificação do tipo de craqueamento de hidrocarbonetos termogênicos baseada na relação entre a diferença isotópica de carbono etano-propano ( $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ ) versus a razão etano/propano ( $\text{C}_2/\text{C}_3$ ). Modif. de Lorrant *et al.* (1998).

Figure 6

Cracking types of thermogenic hydrocarbons based on the relationship between the isotopic difference of ethane-propane ( $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ ) versus the ethane/propane ( $\text{C}_2/\text{C}_3$ ) ratio (after Lorrant *et al.* 1998).

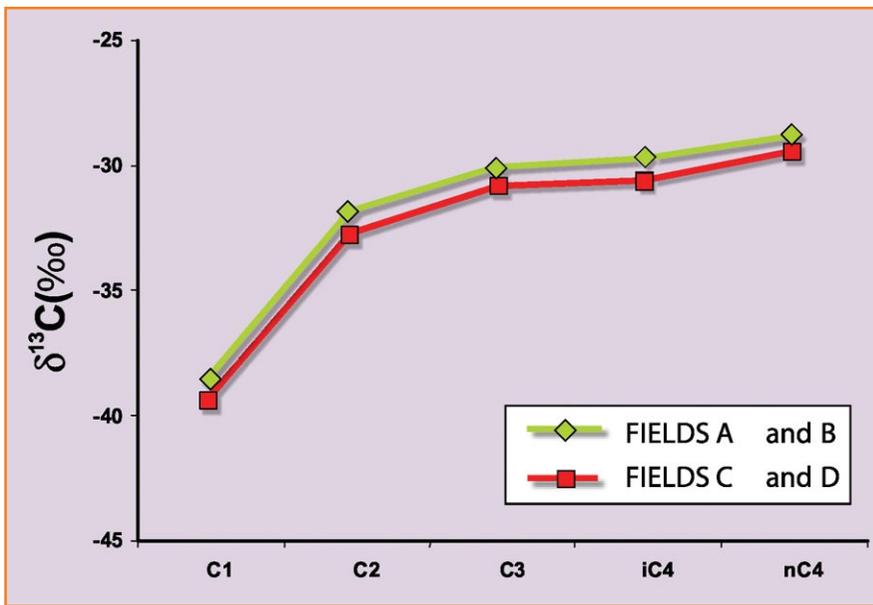


Figura 7 - Perfil isotópico de carbono,  $C_1$ - $C_{4n}$ , típico de gases termogênicos. Note a depleção mais acentuada de  $\delta^{13}C_1$ , em relação aos dos demais hidrocarbonetos.

Figure 7 - Carbon isotopic profile,  $C_1$ - $C_{4n}$  typical of thermogenic gases. Notice the stronger depletion in the  $\delta^{13}C_1$ , compared to the other hydrocarbons.

A partir da entrada das rochas geradoras na fase de metagênese ( $R_o > 2,0\%$ ) somente o metano pode ser gerado e permanecer estável (Tissot e Welte, 1978).

Gases dessa fase de evolução termal são conhecidos como gases secos e são constituídos por teores de mais de 95% de metano com valores de  $\delta^{13}C > -35\%$  (Schoell, 1983, fig. 3).

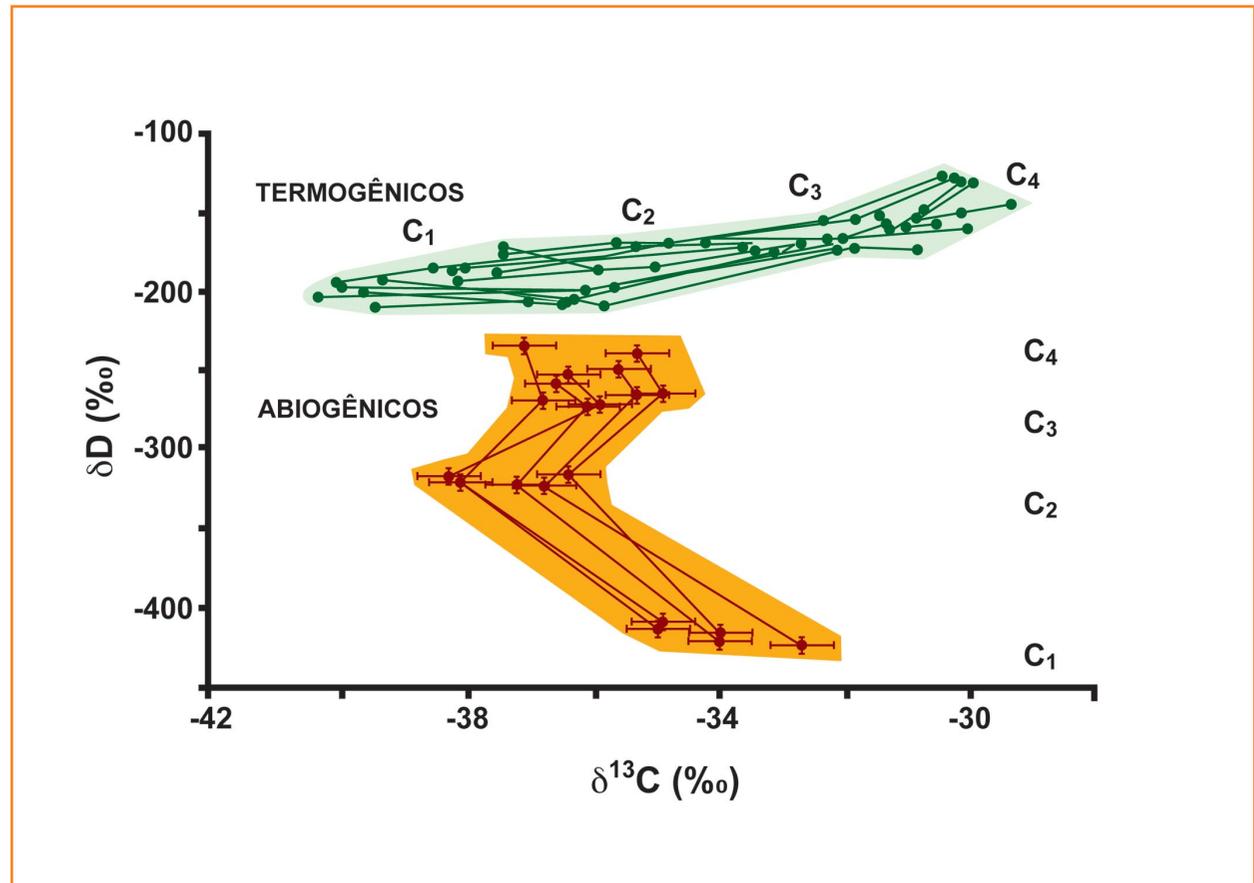
Mesmo gerados a profundidades elevadas, os gases termogênicos podem migrar para intervalos mais rasos e, inclusive, ficar retidos na fração fina dos solos. No entanto, têm sido encontrados gases com composição química muito semelhante em solos que recobrem áreas sedimentares e de rochas cristalinas (Ferreira, 2002). Por isso, ao invés de se usar apenas concentrações de hidrocarbonetos, esse autor sugeriu o uso da razão de hidrocarbonetos gasosos saturados/insaturados para identificar de modo mais confiável a presença de hidrocarbonetos termogênicos. A razão etano/eteno ( $>1$ ) versus a concentração total de

Figura 8

Relação entre a composição isotópica de hidrogênio e de carbono em gases naturais de diferentes origens. Note os padrões diferenciados correspondentes aos gases termogênicos e abiogênicos (Lollar et al. 2002).

Figure 8

Relationship between the hydrogen and carbon isotopic composition of natural gases with different origins. Notice the different patterns corresponding to thermogenic and abiogenic gases (Lollar et al. 2002).



alcanos (crescente) foi indicada também como um bom traçador de gases termogênicos migrados para os solos marinhos, desde que os testemunhos coletados tivessem no mínimo 4 m (Bernard e Brooks, 1998).

Sob influência de rochas ígneas intrusivas, qualquer rocha enriquecida em matéria orgânica com potencial gerador de hidrocarbonetos pode gerar gases (termogênicos) num tempo geológico relativamente curto. No entanto, o perfil isotópico de carbono desse tipo especial de gás é diferente daquele encontrado em gases gerados através da maturação térmica propiciada pela subsidência da bacia (fig. 9). Os casos citados são encontrados nas bacias paleozóicas do Paraná, do Solimões e do Amazonas (Santos Neto *et al.* 2001, 2003a e 2003b).

Considerando-se uma rocha geradora específica é possível, com as devidas calibrações, estimar o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de cada hidrocarboneto com a evolução da maturidade térmica. O efeito isotópico cinético (KIEs, *kinetic isotope effect*) controla a redistribuição de isótopos de carbono (Sackett, 1968, Stahl, 1973) e hidrogênio (Frank, 1972) entre os produtos gerados (hidrocarbonetos) e o resíduo (querogênio) durante a evolução térmica da geradora. Esse princípio explica a ocorrência dos hidrocarbonetos leves sempre tendo menores razões  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  que o querogênio correspondente do qual derivou. E, dentre esses hidrocarbonetos, o de menor número de átomos de carbono terá o maior fracionamento isotópico, portanto os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  tenderão a seguir a seguinte relação metano < etano < propano < butano < hidrocarbonetos mais pesados < querogênio. Como comparação, vale lembrar que o efeito isotópico em metano termogênico é significativamente menor do que aquele verificado na metanogênese.

Vários autores publicaram equações para o cálculo de  $\delta^{13}\text{C}$  de cada hidrocarboneto gasoso de acordo com o nível de evolução térmica e com o tipo do querogênio encontrado na geradora correspondente (vide revisão em Whiticar, 1994). No entanto, essas equações devem ser usadas com muita cautela nas estimativas de maturidade térmica de um hidrocarboneto específico porque, em princípio, as calibrações seriam válidas mais especificamente para cada tipo de geradora.

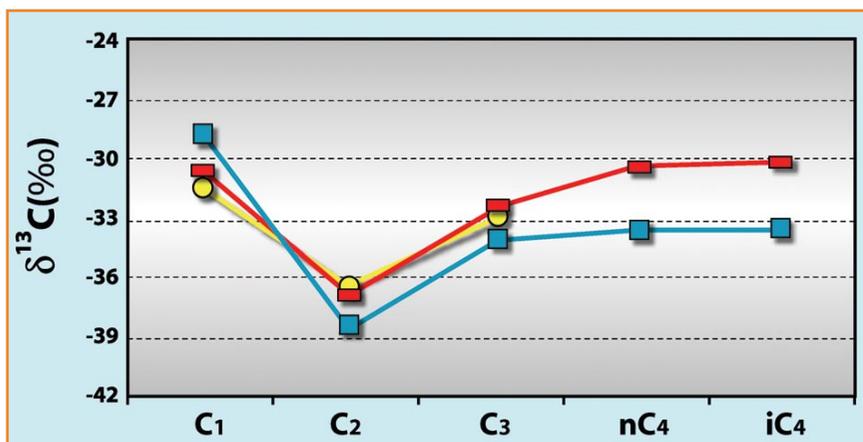


Figura 9 - Perfil isotópico de carbono,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , típico de gases termogênicos gerados com influência térmica de intrusões ígneas (Cerqueira *et al.* 1999). Note o enriquecimento relativo em  $^{13}\text{C}$  do metano relativamente aos outros hidrocarbonetos.

Figure 9 - Carbon isotopic profile,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , characteristic of thermogenic gases generated under thermal influence of igneous intrusions (Cerqueira *et al.* 1999). Notice the relative enrichment of methane in  $^{13}\text{C}$  compared to the other hydrocarbons.

## abiogênicos

A existência de hidrocarbonetos gasosos, por extensão metano, em ambientes com condições muito diferentes das da superfície e da parte sedimentar terrestre têm chamado a atenção de pesquisadores por mais de um século. A presença de hidrocarbonetos gasosos no espaço sideral, na atmosfera de alguns planetas mais distantes do sistema solar, e mesmo na Terra a grandes profundidades e temperaturas muito elevadas propiciou condições para o aparecimento da hipótese da origem abiogênica para os hidrocarbonetos.

Dentre as reações, ou hipóteses, sugeridas pelos proponentes da teoria da origem abiogênica, as mais conhecidas foram revistas por Wang *et al.* (1997a) e encontram-se listadas de modo sumário abaixo:

- metais alcalinos +  $\text{CO}_2 \rightarrow$  petróleo
- carbetos de Fe +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  óleo + gás
- Hipótese do "deep-earth gas"
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$  óleo + gás, reação do tipo Fisher-Tropsch
- Hipótese dos carbetos

Há alguns anos atrás foi publicado, sob patrocínio da Academia Chinesa de Ciências, um volume com um conjunto de artigos contendo discussões mais pormenorizadas sobre o tema (Wang *et al.* 1997b). Esse volume é sugerido para os interessados em mais detalhes sobre o assunto.

Com a evolução das ciências da terra, a polêmica entre os defensores das duas correntes científicas mudou de foco, já que era possível demonstrar que existia a geração de hidrocarbonetos por processos biogênicos e abiogênicos. Ao invés de simplesmente se debater a existência dos processos em si, nas últimas duas décadas as discussões se voltaram para a importância relativa da biogênese e da abiogênese na geração de quantidades comerciais de hidrocarbonetos. Com esse intuito, foram procuradas evidências científicas de laboratório e de campo para testar ambas as hipóteses. As conclusões dessas investigações indicaram que não existiam evidências que suportassem a possibilidade de acumulações de metano, ou outros hidrocarbonetos de origem abiogênica, em volumes suficientes para a exploração econômica dos mesmos (Abelson *et al.* 1980).

São raros os exemplos de gases, encontrados durante as perfurações petrolíferas, que estão reportados como de origem comprovadamente abiogênica. Como exemplos, podem ser citados os gases encontrados em poços (secos) de uma bacia *offshore* a nordeste da Ilha Palawan, nas Filipinas. Tais indícios de gás apresentaram razões isotópicas  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  muito elevadas ( $\delta^{13}\text{C} > -17\text{‰}$ ) que, juntamente com as informações de geologia regional, sugeriram origem abiogênica (Sofer, 1985).

Mais recentemente, Lollar *et al.* (2002) publicaram os resultados de uma parte de suas investigações sobre a origem de gases naturais. Os resultados obtidos corroboram a hipótese de que a presença de volumes globalmente significativos de hidrocarbonetos abiogênicos pode ser descartada. Um sumário dos padrões isotópicos diagnósticos para separação de gases de origem termogênica dos de abiogênica está apresentado na figura 8.

## alterações secundárias ou pós-genéticas dos hidrocarbonetos

### biodegradação

A biodegradação pode ser tão comum nos hidrocarbonetos gasosos quanto nos óleos, embora pareça que as bactérias comecem a atacar primeiramente a parte líquida dos hidrocarbonetos. Essa tendência deve ser considerada como uma hipótese de trabalho porque ainda não existem evidências científicas para corroborá-la.

Ao contrário do que ocorre com os óleos, as propriedades (por exemplo, viscosidade e densidade) dos gases biodegradados não se alteram de modo significativo. Por isso, a biodegradação em gases não foi levada em consideração até o momento em que as técnicas de análises isotópicas permitiram a obtenção de  $\delta^{13}\text{C}$  de cada hidrocarboneto gasoso com precisão e repetibilidade.

Nas acumulações comerciais de petróleo, a biodegradação dos gases ocorre preferencialmente no propano e no *n*-butano. Por isso, é fácil diagnosticar a existência de biodegradação em gases analisando-se o perfil isotópico de carbono na fração  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . Nesse caso, ocorre um aumento nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  correspondentes ao  $n\text{C}_3$  e  $n\text{C}_4$  (fig. 10). Essas alterações ocorrem devido ao efeito isotópico cinético, onde os compostos com ligações  $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$  são atacados primeiro pelas bactérias e o hidrocarboneto residual torna-se relativamente enriquecido em  $^{13}\text{C}$ . Quanto maior o enriquecimento relativo de  $^{13}\text{C}$  do propano e do *n*-butano, maior terá sido a intensidade da biodegradação. Junto com as alterações isotópicas ocorre uma redução nas porcentagens de propano e *n*-butano do gás residual, mas nem sempre as variações nas concentrações relativas desses hidrocarbonetos podem ser consideradas diagnósticas, *per si*, de biodegradação. Para que as alterações moleculares devido à biodegradação fiquem mais evidentes existe um gráfico onde se usam as ra-

zões etano/propano e etano/isobutano, que permitem distinguir as tendências composicionais causadas pela biodegradação ou pela maturidade térmica (Lorant *in* Prinzhofer *et al.* 2000d; fig. 11).

A quantidade relativa de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) também tende a aumentar nos gases biodegradados nas primeiras etapas desse processo. Igualmente, o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  desse  $\text{CO}_2$  tende a ser similar àquele dos gases biodegradados. No entanto, à medida que a biodegradação avança, pode ocorrer a formação de metano às expensas de  $\text{CO}_2$ , e ambos tendem a enriquecer em  $^{13}\text{C}$ . Esse tipo de biodegradação anaeróbica é promovido por consórcios de bactérias metanogênicas em baixas temperaturas, e foi proposto por Dessort *et al.* (2002).

Embora exista uma tendência, relativamente recente, de um número significativo de pesquisadores sugerirem que o processo anaeróbico seja mais importante que o aeróbico durante a biodegradação de petróleo, ainda existem dúvidas razoáveis sobre o processo dominante, e se existe tal predominância. Na realidade, não existe um grupo específico de bactérias atuando de modo isolado na biodegradação de hidrocarbonetos, mas sim consórcios de bactérias que formam um círculo virtuoso onde o material excretado por algumas bactérias torna-se a matéria-prima para a biossíntese de outras (Fenchel e Finlay, 1994). Inclusive, deve-se levar em consideração que as condições do meio ambiente se modificam ao longo da história geológica, e isso sugere que optar por uma única via metabólica é temerário.

## migração secundária

O enriquecimento relativo de  $^{12}\text{CH}_4$ , uma evidência que outrora era usada como diagnóstico na identificação de metano biogênico, foi encontrado em gases de bacias da Itália e interpretado originalmente como tendo recebido uma influência do fracionamento devido à migração secundária (Colombo *et al.* 1966).

Mas somente após 30 anos, pesquisas envolvendo simulações da migração secundária em la-

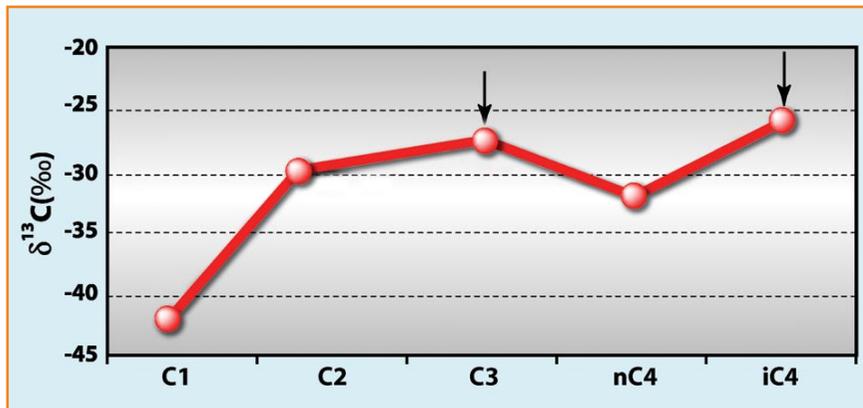


Figura 10 - Perfis isotópicos de carbono,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , de amostras de gás com evidências de biodegradação. Note o aumento significativo dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de propano e *n*-butano dando um padrão serrilhado característico.

Figure 10 - Carbon isotopic profiles,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  of gas samples showing evidence of biodegradation. Notice the significant increase in  $\delta^{13}\text{C}$  values of propane and *n*-butane, producing the typical kink pattern.

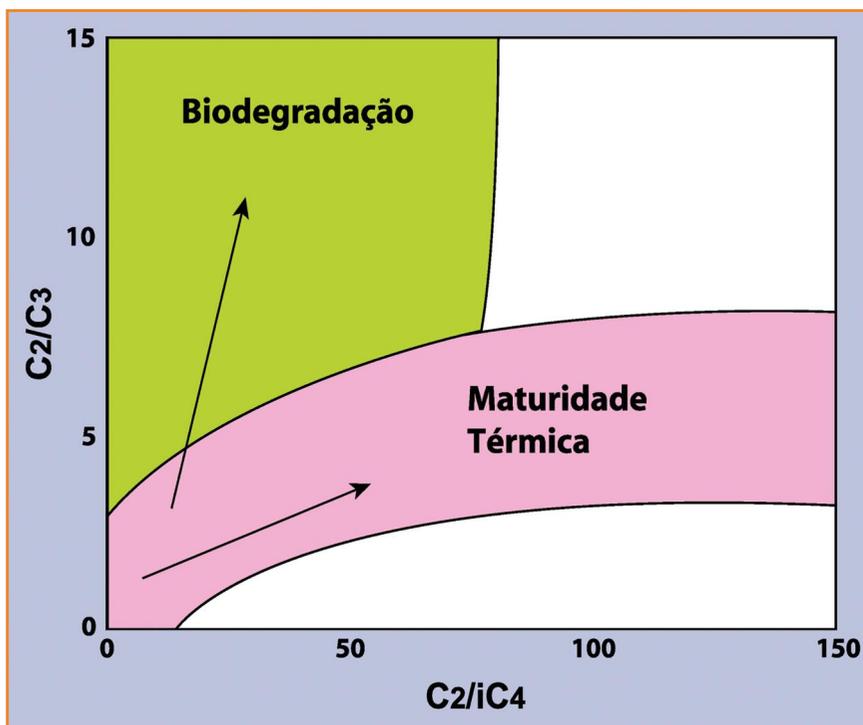


Figura 11 - Evolução composicional produzida pela biodegradação e maturidade térmica, e identificada pela relação entre as razões etano/propano versus etano/isobutano (Lorant *in* Prinzhofer *et al.* 2000a).

Figure 11 - Compositional evolution produced by biodegradation and thermal maturity, as evidenced of the ethane/propane ratio versus ethane/isobutane ratio (Lorant *in* Prinzhofer *et al.* 2000a).

boratório puderam confirmar que seria possível ocorrer entre 11‰ e 30‰ de redução nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de metano, caso o mesmo migrasse em meio anidro, ou em torno de 5‰ no caso em que ocorresse a migração em meio saturado por água (Pernaton *et al.* 1996).

Esses resultados sugerem que, caso não seja levado em consideração esse tipo de alteração pós-genética, um metano com  $\delta^{13}\text{C} \approx -55\text{‰}$  poderá ser sempre interpretado como predominantemente biogênico (Schoell, 1983). Mas, na realidade, deve ser levada em conta a hipótese de que ele poderia ter sido gerado na “janela de óleo” e migrado por longas distâncias (Prinzhofer e Pernaton, 1997).

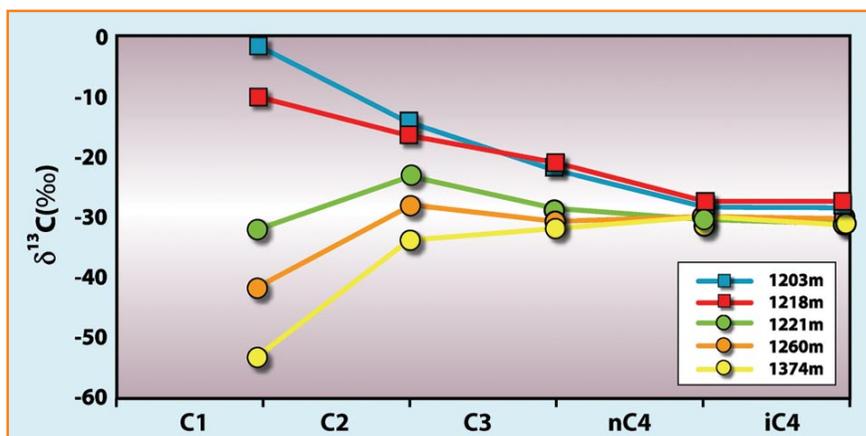
## artefatos e vazamento parcial da amostra ou da jazida

Artefatos, hidrocarbonetos produzidos ou artificiais são aqueles hidrocarbonetos gasosos gerados durante as atividades de perfuração de poços, tanto em áreas sedimentares ou cristalinas. Esses hidrocarbonetos podem ser reconhecidos por apresentarem composição química e isotópica muito diferente daquelas normalmente encontradas nos outros tipos de hidrocarbonetos. As características diagnósticas mais notáveis desses gases, como por exemplo as identificadas em amostras de gases coletadas em várias regiões da Alemanha, podem

ser a presença de elevadas porcentagens de hidrogênio e valores muito baixos de D/H ( $\delta\text{D} < -750\text{‰}$ ) nos hidrocarbonetos (Faber *et al.* 1987).

Após a amostragem, o gás pode vazar dos frascos devido a defeitos na válvula da garrafa amostradora, ou mesmo devido à difusão do gás através da tampa de borracha de *Vacutainers*, cujos efeitos passam a ser perceptíveis somente após muitas semanas depois da amostragem. O metano, isotopicamente leve, é o gás que escapa mais facilmente. Se a quantidade de gás escapado for significativa, o processo será identificado pela inversão, ou tendência à inversão, do valor de  $\delta^{13}\text{C}$  do metano em relação aos demais valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da fração  $\text{C}_2\text{-C}_4$  (Clayton *et al.* 1997; fig. 12).

O vazamento de frascos de amostragem é essencialmente o mesmo dos casos de escape parcial e natural de acumulações de gás com selo não completamente efetivo, devido ao fracionamento causado por difusão do gás (Prinzhofer *et al.* 1995). Por isso, as “assinaturas” isotópicas de carbono no gás residual do frasco de amostragem, ou da jazida de onde o gás vazou, são muito similares (figs. 12 e 13). Em ambas as situações, o enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  no metano é a figura mais conspícua. Somente com a integração desses resultados com os dados geológicos é possível discernir um vazamento natural de um relacionado ao armazenamento da amostra.



## casos especiais

### hidratos de gás

O metano e o etano também podem ser encontrados na forma de hidratos, associados ou não com o  $\text{CO}_2$  (Kvenvolden e Barnard, 1982), em vastas áreas da plataforma continental, ou em regiões emersas nas altas latitudes no hemisfério norte. Sob condições normais de temperatura e pressão (STP), 1 pé cúbico de hidrato contém 180 pés cúbicos de gás metano (Collett *et al.* 1992).

A discussão sobre a origem do metano e de outros hidrocarbonetos presentes nos hidratos

Figura 12 - Perfis isotópicos de carbono,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , com nítida influência de vazamento parcial e progressivo de amostras coletadas (Clayton, 1997). Note a perda preferencial do  $^{12}\text{CH}_4$ .

Figure 12 - Carbon isotopic profiles,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , due to the partial leakage from sample containers (Clayton, 1997). Notice the “rotated” isotope pattern reflecting the preferential loss of  $^{12}\text{CH}_4$ .

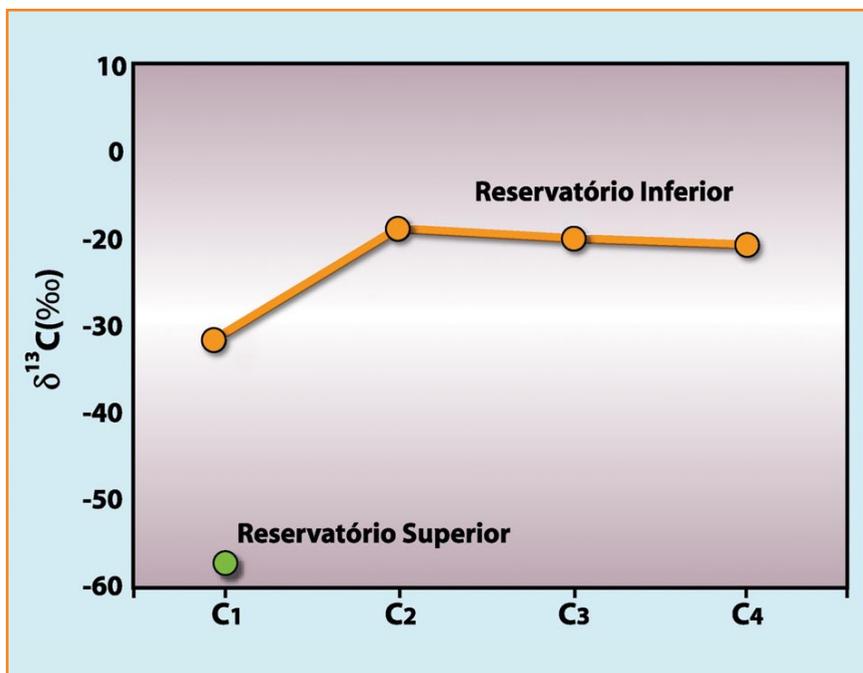


Figura 13

Fracionamento isotópico causado pela difusão de um gás através do selo de uma acumulação (*leakage*). Note que o perfil isotópico de carbono, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, do gás residual (reservatório inferior) apresenta um enriquecimento significativo em <sup>13</sup>C, comparado com o gás que remigrou para o reservatório superior.

Figure 13

Isotope effect due to diffusion of a gas through the seal of an accumulation (*leakage*). Notice that the carbon isotopic profile, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, of the residual gas (lower reservoir) has been significantly enriched in <sup>13</sup>C, compared to the remigrated gas from the lower reservoir.

ainda suscita muita polêmica. Quase sempre os hidratos são muito enriquecidos em CH<sub>4</sub> (> 99%), mas os valores de δ<sup>13</sup>C<sub>CH4</sub> sugerem, em alguns casos, uma origem predominantemente biogênica, e.g., -70‰ < δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> < -60‰ (Claypool e Threlkeld, 1985), enquanto em outros uma origem essencialmente termogênica, e.g., -60‰ < δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> < -50‰ (Galimov e Shabaeva, 1985).

Apesar da complexidade e do desconhecimento sobre os processos geológicos e geoquímicos envolvidos, a variação composicional de gases em poros de sedimentos marinhos pode indicar a presença de hidratos de gás e delimitar a profundidade aproximada do topo e base dessa ocorrência (Milkov *et al.* 2004). Nesse sentido, os intervalos com hidratos de gás apresentam um enriquecimento relativo em etano no que se refere às áreas adjacentes. Isso porque, durante a cristalização dos mesmos, ocorre a retenção de metano e etano, mas não a do propano e de outros hidrocarbonetos mais pesados.

No Brasil, já foram identificadas ocorrências de hidratos de metano na Bacia da Foz do Amazonas, numa área de 45 000 km<sup>2</sup> e com zona de estabilidade de hidrato de 600 m de espessura, e na Bacia de Pelotas, numa área de 28 000 km<sup>2</sup> e com zona de estabilidade de hidrato com 450 m

(Sad *et al.* 1998). Esses mesmos autores estimaram que os volumes de metano, em condições de superfície, poderiam equivaler a 780 TCF e 430 TCF de gás, para as bacias da Foz do Amazonas e de Pelotas, respectivamente.

De qualquer modo, o que mais impressiona é a magnitude dos volumes estimados de hidratos de metano. Caso os avanços tecnológicos permitam os volumes de metano que poderiam ser aproveitados ascenderiam à ordem de, aproximadamente, 10<sup>15</sup> a 10<sup>16</sup> m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> (Panayev, 1987; Kvenvolden, 1990).

## não-hidrocarbonetos encontrados em jazidas petrolíferas

Em todas as jazidas comerciais de petróleo podem ser encontrados não-hidrocarbonetos gasosos associados, normalmente em quantidades pequenas ou traços, (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) e também os gases nobres (He, Ar, Ne, Kr, e Xe). Em muitos casos a presença de não-hidrocarbonetos não traz alterações nos

aspectos econômicos do aproveitamento da acumulação de gás. No entanto, dependendo do tipo e da concentração do não-hidrocarboneto, a atratividade econômica de uma jazida de hidrocarbonetos pode aumentar ou reduzir sensivelmente.

O aumento da atratividade econômica da jazida ocorre invariavelmente quando ocorrem teores e volumes significativos de hélio ( $\text{He} < 0,3\%$ ). Como o He é um gás inerte, inodoro, incolor, não inflamável, pode ser produzido juntamente com outros hidrocarbonetos sem ser notado. Por isso, a presença desse gás pode passar despercebida, ou ter sua quantificação subdimensionada, em amostragens de rotina. O He é o gás menos solúvel em fluidos e possui a molécula com o menor diâmetro entre todos os gases naturais ( $\text{He} \approx 2,0 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}_2 \approx 2,3 \text{ \AA}$ ,  $\text{CH}_4 \approx 3,8 \text{ \AA}$ , Tissot e Welte, 1978). Por isso, o He pode escapar com extrema facilidade dos frascos usados para coleta rotineira de gases como, por exemplo, de *Vacutainers* ou mesmo de garrafas metálicas comuns.

A abundância relativa de  $^4\text{He}$  muito maior em relação ao  $^3\text{He}$  indica que esse gás originou-se, predominantemente, do decaimento radioativo de minerais contendo U e Th. Isso indica que o mesmo foi produto de processos cumulativos de geração, migração e acumulação ao longo do tempo geológico, e explica, em parte, o porquê de serem encontrados os maiores teores médios de He e os maiores volumes nas bacias paleozóicas, seguindo-se em ordem decrescente nas mesozóicas e cenozóicas (Tongish, 1982).

No Brasil, a mesma regra parece ser seguida. Na bacia paleozóica do Solimões encontram-se, comprovadamente, as jazidas petrolíferas com os maiores teores de He dentre as bacias sedimentares brasileiras ( $0,08\% < \text{He} < 0,26\%$ , Santos Neto *et al.* 1999c). A razão  $^3\text{He}/^4\text{He}$  varia de  $0,015\text{Ra}$  a  $0,023\text{Ra}$  (Prinzhofer *et al.* 2002a), sendo Ra a razão do  $^3\text{He}/^4\text{He}$  encontrado na atmosfera que equivale a  $1,4 \cdot 10^{-6}$ . Os referidos valores indicam uma origem essencialmente crustal, sem nenhuma contribuição significativa do manto (Santos Neto *et al.* 1999c, Prinzhofer *et al.* 2002a).

Considerando-se que as rochas magmáticas ou falhas profundas são a via de introdução mais comum de He mantélico nas bacias (Oxburgh *et al.* 1986;

Poreda *et al.* 1988), é surpreendente que o vulcanismo ocorrido durante o Eojurássico ( $190 \pm 20 \text{ Ma}$ , Mizusaki *et al.* 1992) na Bacia do Solimões não tenha introduzido grandes quantidades de  $^3\text{He}$  nos campos gaseíferos lá encontrados (Santos Neto *et al.* 1999c; Prinzhofer *et al.* 2002a).

As variações isotópicas detectadas no hélio em acumulações petrolíferas estudadas das bacias Potiguar e de Campos apresentam assinatura isotópica indicando uma contribuição significativa de He do manto. Como a via magmática tem sido considerada o meio mais eficiente e comum para a introdução de hélio relativamente enriquecido em  $^3\text{He}$  (do manto) em bacias sedimentares, sugere-se que essa introdução tenha sido contemporânea aos eventos magmáticos ocorridos nessas bacias (Prinzhofer *et al.* 2002b e 2002c).

Esse fato corrobora a importância dos processos magmáticos, se contemporâneos ao desenvolvimento da bacia, para influenciar os sistemas petrolíferos. Em alguns casos a influência é favorável, melhorando a eficiência de geração de hidrocarbonetos nos *pods*. Ou, determinando as propriedades físicas dos hidrocarbonetos acumulados, razões gás/óleo extremamente variáveis, dependendo da distância e frequência das intrusões na área das acumulações como, por exemplo, no caso dos sistemas petrolíferos Jandiatuba - Monte Alegre (!) da Bacia do Solimões, ou Barreirinha - Monte Alegre da Bacia do Amazonas (!), (Santos Neto *et al.* 2003a). Em outras situações, o magmatismo pode ter uma influência restritiva sobre o sistema petrolífero, reduzindo assim as possibilidades de se encontrarem acumulações com interesse econômico como, por exemplo, no sistema petrolífero Irati - Rio Bonito (!) na Bacia do Paraná (Santos Neto *et al.* 1992; Santos Neto, 1983, Araújo e Triguês, 1994; Ferreira e Cerqueira, 1996; Araújo *et al.* 2000; Araújo, 2001).

Os outros gases nobres, Ar, Kr, Ne, e Xe, ocorrem em concentrações muito baixas (ppm) e, para a geoquímica de gases, servem para melhorar os conhecimentos sobre os processos que ocorrem nos sistemas petrolíferos. Pois, embora não tenham a origem comum dos hidrocarbonetos, compartilham os mesmos meios para migração, acu-

mulação e retenção. Como são inertes a quase todos os processos que alteram os hidrocarbonetos (p. ex. biodegradação), os gases nobres são excelentes indicadores de processos físicos. Tais processos produzem fracionamentos isotópicos significativos, nos gases nobres, especialmente durante a migração secundária, o escape através de trapas, e da interação com fluidos da formação, notadamente a água.

Impactos negativos no aproveitamento econômico de uma acumulação petrolífera ocorrem se forem encontrados  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{N}_2$  em concentrações relativamente elevadas. O caso mais crítico é o do  $\text{H}_2\text{S}$  que acelera de modo acentuado os processos de corrosão dos metais usados nas facilidades de produção. Isso traz problemas de segurança operacional, levando à necessidade do uso de aços feitos de ligas especiais nos equipamentos de produção, que são muito mais caros que os aços comuns. Além disso, torna-se necessário o monitoramento constante da presença de  $\text{H}_2\text{S}$  nos poços produtores, onde se espera encontrá-lo, pelo fato do mesmo ser inodoro nas concentrações onde é fatal.

São atribuídas três possibilidades para a origem do  $\text{H}_2\text{S}$ :

- redução termoquímica de sulfato em associação com hidrocarbonetos (temperaturas > 120 - 140°C);
- redução bioquímica de sulfato, mediada por bactérias sulfato-redutoras (temperaturas < 80°C);
- maturação térmica do querogênio, a partir do enxofre presente na matéria orgânica.

Já o principal problema trazido pela presença de  $\text{N}_2$  nas acumulações petrolíferas é o da "poluição", reduzindo a quantidade dos hidrocarbonetos disponíveis para produção. A identificação da origem do  $\text{N}_2$  em bacias sedimentares é ainda uma matéria pouco entendida. No entanto, podem existir contribuições de  $\text{N}_2$  derivados da atmosfera, de matéria orgânica, de origem metassedimentar, do manto ou ígnea (Lollar e Ballentine, 1999). Em sentido amplo, parece que o  $\text{N}_2$ , derivado da matéria orgânica, pode ser proveniente de duas frações. Uma da parte lábil, ou prontamente

hidrolizável, e.g., amino-N, e outra da porção mais refratária, e.g., grupos heterocíclicos e pirólicos (Vlassopoulos *et al.* 1999).

As concentrações de  $\text{N}_2$  em gases naturais apresentam, via de regra, correlação direta e positiva com as de He (Tongish, 1982; Ballentine e Lollar, 2002). No entanto, nem sempre todo gás rico em nitrogênio apresenta concentrações significativas de He.

A variação dos valores de  $\delta^{15}\text{N}$ , em torno de 8‰, identificada na área de Hugoton-Panhandle, não pode ser explicada pela mistura de dois *end-members* com composições isotópicas distintas (Lollar e Ballentine, 1999). Contudo, sugere que, além das fontes, também o fracionamento isotópico observado poderia ter sido causado, em parte, pela sua solução em fluidos de formação e pela remoção química de nitrogênio do sistema geológico estudado.

Dentre os gases encontrados junto aos hidrocarbonetos gasosos, o  $\text{CO}_2$  é aquele que apresenta o maior número de possíveis origens (Thrasher e Fleet, 1995; Clayton, 1995) indicadas principalmente pelas variações de  $\delta^{13}\text{C}$ . É comum os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  serem agrupados em dois *end-members*, um depletado e outro mais enriquecido em  $^{13}\text{C}$ .

Nos casos onde os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  são isotopicamente leves, ou seja, relativamente depletados em  $^{13}\text{C}$ , usualmente  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < \approx -20\text{‰}$ , a geração de  $\text{CO}_2$  pode estar relacionada a:

- descarboxilação da matéria orgânica durante a diagênese,
- biodegradação de hidrocarbonetos,
- redução biogênica de sulfatos, ou
- influência térmica de intrusões magmáticas sobre a matéria orgânica dispersa em rochas geradoras ricas, ou carvões.

Já nos casos onde o  $\text{CO}_2$  é isotopicamente pesado ( $\delta^{13}\text{C} > -6$  ou até  $> 0\text{‰}$ ), a origem do mesmo pode estar relacionada a:

- fermentação da matéria orgânica (metanogênese),
- emanções vulcânicas (manto), ou
- metamorfismo regional ou de contato em calcários marinhos, enriquecidos em  $^{13}\text{C}$ ,
- redução termoquímica de sulfato ( $T > \approx 120^\circ\text{C}$ ).

As temperaturas sob as quais ocorrem a geração de  $\text{CO}_2$  são muito variáveis. No entanto, todos os processos mediados pela ação de microorganismos, ou mesmo no decorrer da evolução térmica durante a diagênese, devem ocorrer sob temperaturas relativamente baixas ( $T < \approx 60^\circ\text{C}$ ).

A interpretação da origem do  $\text{CO}_2$  torna-se muito complicada quando os valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  encontram-se em situações intermediárias ( $\approx -15\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < \approx 0\text{‰}$ ). Nesses casos, o mais provável é ter ocorrido a mistura de  $\text{CO}_2$  de mais de uma origem. Em muitas bacias esse caso é o mais comum. De qualquer maneira, para aumentar a certeza das interpretações é recomendável que sempre sejam integrados os resultados de geoquímica de gases ao maior número possível de informações geológicas, geofísicas, e geoquímicas disponíveis sobre a bacia estudada.

Apesar da ampla ocorrência em acumulações petrolíferas o  $\text{CO}_2$ , de grande pureza e em concentrações elevadas ( $\text{CO}_2 > 10\%$ ), está relacionado à origem inorgânica. Sendo que os processos formadores de  $\text{CO}_2$  mais comuns estão associados à dissociação térmica de carbonatos devido à ação de intrusões ígneas ou ao metamorfismo (Farmer, 1965; Studlick *et al.* 1990). Em alguns casos, as bacias com elevados gradientes geotérmicos e rápida subsidência favorecem a ocorrência de  $\text{CO}_2$  em grandes quantidades (Huang *et al.* 2004).

O hidrogênio já foi reportado em concentrações significativas em alguns gases naturais do mundo (Goebel *et al.* 1984). Alguns poços de pequenas acumulações no Kansas (E.U.A.) chegaram a produzir gás com teores de 29 a 37% de  $\text{H}_2$  (Coveney *et al.* 1987). Mesmo assim, a baixa frequência e teores deste gás em acumulações petrolíferas não são suficientemente grandes para serem considerados triviais (Barker e Takach, 1992). Outro fator que muito limita as interpretações sobre a tipologia das ocorrências de  $\text{H}_2$  em gases naturais é o número pequeno de análises disponíveis para esse fim. Poucos são os exemplos de gases enriquecidos em hidrogênio que foram reportados na literatura como, por exemplo, alguns que ocorrem em associação com rochas ultramáficas serpentinizadas em Omã, onde sua

origem foi relacionada às reações de redução-oxidação, sob condições de baixas temperaturas (Neal e Stanger, 1983).

## conclusões

A evolução tecnológica da geoquímica de gases ocorrida na última década propiciou um aumento significativo nos conhecimentos a respeito da geração, migração, acumulação e preservação de hidrocarbonetos em bacias brasileiras e do exterior, pois os dados obtidos com esse tipo de pesquisa trouxeram informações importantes para aumentar o entendimento sobre os sistemas petrolíferos envolvendo não-somente os gases, mas também os óleos.

O uso rotineiro da geoquímica de gases foi facilitado pela simplificação dos métodos de amostragem, com o uso de frascos do tipo *Vacutainer* ou similares que armazenam pequenos volumes de gás sob baixas pressões e pelo desenvolvimento do método de análise isotópica de carbono de compostos individuais para gases (GC-C-IRMS, *Gas chromatography-combustion-ion ratio monitoring system*) que permitiu medir o  $\delta^{13}\text{C}$  da fração  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , e eventualmente de  $\text{CO}_2$ , de maneira rápida, precisa e com boa repetibilidade.

Embora o uso de hidrocarbonetos gasosos em geoquímica de gases possa parecer uma tecnologia madura na Exploração, e / ou em pesquisas correlatas, a cada novo estudo são renovados os desafios para a interpretação dos resultados obtidos. Por isso, espera-se ainda grandes contribuições da geoquímica de gases para o estudo de sistemas petrolíferos.

O próximo grande salto tecnológico envolvendo as pesquisas sobre gases naturais já foi iniciado com os estudos de isótopos de gases nobres. As pesquisas já realizadas, ou em andamento, em várias bacias do Brasil e de outras partes do mundo, indicam que essa tecnologia tem aumentado a especificidade dos estudos sobre os processos de sistemas petrolíferos. Isso é tangível especialmente no que se refere à

meia-vida de jazidas de petróleo, à taxa da perda de gases por vazamento das acumulações petrolíferas, à distância absoluta aproximada da migração secundária, além do refinamento dos conhecimentos sobre origem, biodegradação e misturas de gases.

Com os resultados já consolidados e o potencial vislumbrado, a geoquímica de gases confirma que essa ferramenta é uma vantagem competitiva estratégica para qualquer companhia petrolífera.

## agradecimentos

À Petrobras pela autorização para publicar esse artigo e aos geólogos Laury Medeiros de Araújo e Luiz Carlos da Silva Freitas pela minuciosa revisão crítica do texto. Agradeço também ao Ralph L. L. Peixoto e ao Ricardo M. P. da Silva pela confecção das figuras.

## referências bibliográficas

- ABELSON, P. H.; CAMERON, A. G. W.; ECKELMANN, W. R.; EPSTEIN, S.; HEDBERG, H. D. Abiogenic methane? Pro & Con. **Geotimes**, Alexandria, v. 25, p. 17-20, Nov. 1980.
- ANDRESEN, B.; BARTH, T.; IRWIN, H. Yields and carbon isotopic composition of pyrolysis products from artificial maturation process. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 106, n. 1/2, p. 103-119, may 1993.
- ARAÚJO, L. A.; TRIGÜIS, J. A. Evaluation of hydrocarbon generation processes of the Irati Formation source rock – Paraná Basin, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 4., 1994, Bucaramanga, Colombia. **Extended Abstracts...** Colombia, 1994. p. 92.
- ARAÚJO, L. A.; TRIGÜIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R.; FREITAS, L. C. S. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: MELLO, M. R.; KATZ, B. J. (Ed.), **Petroleum Systems of South Atlantic Margins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 2000. p. 377-402 (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 73), 2000.
- ARAÚJO, L. A. **Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e Inorgânica nas seqüências deposicionais Irati**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001. 307 p. Tese (Doutorado).
- BALLENTINE, C. J. Noble gas isotopes as an aid to oil and gas exploration. In: AAPG Hedberg Research Conference, 1999. Durango, Colo. **Natural Gas Formation and Occurrence**. [S.l.: s.n.], 1999.
- BALLENTINE, C. J.; O'NIONS, R. K.; COLEMAN, M. L. A Magnus opus: helium, neon, argon isotopes in a North Sea oilfield. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 60, n. 5, p. 831-849, mar. 1996.
- \_\_\_\_\_.; LOLLAR, B. S. Regional groundwater focusing of nitrogen and noble gases into the Panhandle giant gas field, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 66, n. 14, p. 2483-2487, jul. 2002.
- BARKER, C.; TAKACH, N. E. Prediction of natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 76, n. 12, p. 1859-1873, dec. 1992.
- BATTANI, A.; PRINZHOFER, A.; SARDA, P.; GUZMAN-VEGA, M. A. Combining noble gas with petroleum geochemistry for hydrocarbon exploration. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7., 2000, Foz de Iguaçu, PR, Brazil. **Proceedings...** Foz de Iguaçu: ALAGO, 2000. p. 42-44.
- \_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. Noble gas results from a natural gas survey in the Potiguar Basin, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 8., 2002, Cartagena de Indias, Colombia. **Proceedings...** Colombia: 2002. p. 208-210.
- BERNARD, B. B.; BROOKS, J. M.; SACKET, W. M. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 31, n. 1, p. 48-54, jun. 1976.

\_\_\_\_\_.; \_\_\_\_\_. Light hydrocarbons in sediments from West Africa and the Gulf of Mexico. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GAS IN MARINE SEDIMENTS, 5., 1998, Bologna. **Abstracts...** Bologna : Università di Bologna, 1998. p. 132-136.

\_\_\_\_\_. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 83, p. 4053-4061, 1978.

BERNER, U.; FABER, E.; STAHL, W. Mathematical simulation of the carbon isotopic fractionation of coals and related methane. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 94, p. 315-319, 1992.

CAPPENBERG, T. E. Interrelations between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a fresh water lake. 1. Field observations. **Antonie van Leeuwenhoek**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 285-295, 1974.

CERQUEIRA, J. R.; SANTOS NETO, E. V.; TAKAKI, T.; PRINZHOFER, A. Ocorrência de hidrocarbonetos de diferentes origens num mesmo sistema de reservatórios na parte centro-sul da Bacia do Paraná. In : CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5., CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7., 1999, Porto Seguro. **Anais...** Niterói : Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1999, p. 383-388.

CHUNG, H. M.; SACKETT, W. M. Use of stable carbon isotope compositions of pyrolytically derived methane as maturity indices for carbonaceous material. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 12, p. 1979-1988, dec. 1979.

CLAYPOOL, G. E.; KAPLAN, I. R. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: I.R. Kaplan (Ed.). **Natural Gases in Marine Sediments**, New York : Plenum, 1974, p. 99-139.

\_\_\_\_\_.; THRENKELD, C.N. Methane hydrate in slope sediments on west coast of Central **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 69, n. 2, p. 245, fev. 1985.

CLAYTON, C. Carbon isotopic fractionation during natural gas generation from kerogen. **Marine and petroleum geology**, *Guildford.*, v. 8, p. 232-240, 1991.

\_\_\_\_\_. Controls on the carbon isotopic ratio of carbon dioxide in oil and gas fields. In.: GRIMALT J.O.; DORONSORRA, C. (EDS.). **Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment, and Human History**. A.I.G.O.A : Donostia-San Sebastian, 1995, p. 1073-1074. Proceedings of the International Meeting on Organic Geochemistry, 17., 1995.

CLAYTON, C. J.; HAY, S. J.; BAYLIS, S. A.; DIPPER, B. Alteration of natural gas during leakage from a North Sea salt diapir field. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 137, n. 1/2, p. 69-80, feb. 1997.

COLLEMAN, D. D. **Isotopic characterization of Illinois natural gas**. Champaign: University of Illinois at Urbana, 1976. Tese (Doutorado).

COLLET, T. S.; BIRD, K. J.; BURRUSS, R. C.; LEE, M. W. Gas hydrate reservoir characteristics and economics. In: NATURAL GAS RESEARCH AND DEVELOPMENT CONTRACTOR REVIEW MEETING, 1992, Morgantown. **Proceedings...** Morgantown: U.S. Department of Energy, 1992, p.191-201.

COLOMBO, U.; GAZZARINI, R.; GONFIANTINI, R.; SIRONI, G.; TONGIORGI, E. Measurements of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. In: HOBSON, G. D.; LOUIS, M. (Eds.). **Advances in Organic Geochemistry**. New York: Pergamon Press, 1964, v. 2, p. 279-292.

COVENEY, R. M.; GOEBL, E. D.; ZELLER, E. I.; DRESCHHOFF, A. M.; ANGINO, E. E. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 71, n. 1, p. 39-48, jan. 1987.

CRAMER, B.; LITKE, R.; BRAUN, A.; POELCHAY, H. S.; WELTE, D. H.; GERLING, R.; LOPATIN, N. V. West Siberian gas accumulations : the origin of methane and losses to the atmosphere. In : AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. ANNUAL MEETING. San Diego, 1996. **Abstracts...** Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1996. p. A30.

\_\_\_\_\_.; POELCHAU, H. S.; GERLING, P.; LOPATIN, N. V.; LITKE, R. Methane released from groundwater: the source of natural gas accumulations in northern West

Siberia. **Marine and Petroleum Geology**, Amsterdam, v. 16, n. 3, p. 225-244, may 1999.

DESSERT, D., LEVACHÉ, D., POIRIER, Y. Modelling of the isotopic fractionation of secondary biogenic gases. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 8., 2002, Cartagena de Indias, Colombia. **Proceedings...** Colombia, 2002. p. 170-172.

FABER, E. Zur isotopengeochemie gasförmiger kohlenwasserstoffe. **Erdöl Erdgas und Kohle**, v. 103, p. 210-218, 1987.

\_\_\_\_\_.; STAHL, W. Geochemical surface exploration for hydrocarbons in the North Sea. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 68, n. 3, p. 363-386, mar. 1984.

FARMER, R. E., Genesis of subsurface carbon dioxide. In: YOUNG, A.; GALLEY, J. E. (Eds.). **Fluids in subsurface environments**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1965. 414p. p. 378-386. (AAPG Memoir, 4).

FENCHEL, T.; FINLAY, B. J. The evolution of life without oxygen. **American Scientist**, v. 82, p. 22-29, 1994.

FERREIRA, J. C. Light hydrocarbons in soils underlain by exclusively crystalline rocks and in sedimentary basins: exploratory implications. **Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgânica**, v. 6, p. 31-39, 2002.

FERREIRA, J. C.; CERQUEIRA, J. R. Igneous intrusions/ source rock: A nonconventional petroliferous system. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA, 5., 1996, Cancun. **Memórias...** Merida : ALAGO, 1996. p. 53-55.

FRANK, D. J. **Deuterium variations in the Gulf of Mexico and selected organic materials**. Texas: Texas A&M University, 1972. Tese (Doutorado).

FREITAS, L. C. S., MELLO, M. R., PRINZHOFER, A. Caracterização geoquímica dos gases dos campos de Espada, Xaréu, Atum, e Curimã, Sub-bacia de Mundau, Bacia do Ceará. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5., CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7., 1999, Porto Seguro. **Anais...** Niterói : Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1999, p. 325-326.

GALIMOV, E. M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 71, n. 1/3, p. 77-95, dec. 1988. Abstracts to Geological Society of America. Annual Meeting, 1987, Phoenix, AZ.

\_\_\_\_\_. Origin of gases in the northern part of Western Siberia according to  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  methane data. **Doklady Akademii Nauk SSR**, Moskva, v. 342, n. 3, p. 371-374, 1995.

\_\_\_\_\_.; POSYAGIN, V. I.; PROKHOROV, V. S. Experimental study of the fractionation of carbon isotopes in the system  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_6$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}$  at different temperatures. **Geokhymia**, v. 8, p.977-987, 1972.

\_\_\_\_\_.; SHABAEVA, I. J. Carbon isotope composition of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in sediments of the Middle American trench. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**, Washington, v. 84, p. 693-694, may 1985.

GAMES, L. M.; HAYES, J. M.; GUNSALUS, R. P. Methane-producing bacteria: natural fractionations of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 42, n. 8, p. 1295-1297, aug. 1978.

GAVEAU, B.; LÉTOLLE, R.; MONTHIOUX, M. Evaluation of kinetic parameters from  $^{13}\text{C}$  isotopic effect during coal pyrolysis. **Fuel**, Amsterdam, v. 66, n. 2, p. 228-231, feb. 1987.

GOEBEL, E. D.; COVENEY, R. M.; ANGINO, E. E.; ZELLER, E. J.; DRESCHHOFF, G. A. M. Geology, composition, isotopes, of naturally occurring  $\text{H}_2/\text{N}_2$  rich gas from wells near Junction City, Kansas. **Oil and Gas Journal**, Tulsa, Okla, v. 82, p. 215-222, 1984.

GOLD, T. The deep-earth gas hypothesis. **Scientific American**, New York, v. 242, p. 154, 1980.

GUZMÁN-VEGA, M. A., MELLO, M. R. Geochemistry of oil and gas samples from the Macuspana Basin, Southeastern Mexico. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 4., 1994, Bucaramanga, Colombia. **Extended Abstracts...** Colombia, 1994. p. 89-98.

HUANG, B.; XIAO, X.; LI, X. Geochemistry and origins of natural gases in the Yinggehai and Qiongdongnan basins, offshore South China Sea, **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 34, n. 7, p. 1009-1025, jul. 2003.

\_\_\_\_\_.;\_\_\_\_\_.; ZHU, W. Geochemistry, origin, and accumulation of CO<sub>2</sub> in natural gases of the Yinggehai Basin, offshore South China Sea. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 88, p. 1277-1293, 2004.

HUNT, J. M.; HUC, A. Y.; WHELAN, J. K. Generation of light hydrocarbons in sedimentary rocks. **Nature**, London, v. 288, p. 688-690, 1980.

JAMES, A. T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 67, p. 1176-1191, 1983.

\_\_\_\_\_. Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic composition of the wet gas components. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 74, n.9, p. 1441-1458, 1990.

KING, G. M.; WIEBE, W. J. Methane release from soils of a Georgia salt marsh. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 42, n. 4, p. 343-348, apr. 1977.

KOTARBA, M. Origin and habitat of Lower Permian gases of Fore-Sudetic monocline, SW Poland: Isotopic and geological approach. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 8., 2002, Cartagena de Indias, Colombia. **Proceedings...** Colombia, 2002. p. 205-207.

KROOSS, B.; SCHLÖMER, S.; GASCHNITZ, R.; LITCKE, R. Aspects of natural gas generation and migration in sedimentary systems. **Mineralogy Magazine**, v. 62A, P. 818-819, 1998. Abstract to Goldschmidt Conference, 8., 1998, Toulouse, FR.

KVENVOLDEN, K. A. Gas hydrates of outer continental margins. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla. v. 74, n. 5, p. 698, 1990. Abstracts of the AMERICAN ASSOCIATION OF

PETROLEUM GEOLOGISTS. Annual Meeting, 1990, San Francisco, CA.

\_\_\_\_\_.; Barnard, L. A. **Hydrates of natural gas in continental margins**. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1994. p. 631-640, (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 34).

LIN, C. M.; GU, L. X.; LI., G. Y.; ZHAO, Y. Y.; JIANG, W. S. Geology and formation mechanism of late Quaternary shallow biogenic gas reservoirs in the Hangzhou Bay area, eastern China. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 88, p. 613-625, 2004.

LITCKE, R.; CRAMER, B.; GERLING, P.; LOPATIN, N. V.; POELCHAU, H. S.; SCHAEFER, R. G.; WELTE, D. H. Gas generation and accumulation in the West Siberian basin. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla, v. 83, p. 1642-1665, 1999.

LOLLAR, B. S.; BALLENTINE, C. J. Nitrogen in the Hugoton/Panhandle gas field: understanding its origin and isotopic character by combining stable and noble gas isotopes. In: AAPG HEDBERG RESEARCH CONFERENCE, 1999, Durango, Colo. **Natural Gas Formation and Occurrence**. [S.l.: s.n.], 1999.

\_\_\_\_\_.; WESTGATE, T. D.; WARD, J. A.; SLATER, G. F. LACRAMPE-COULOUME, G. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust a minor source for global hydrocarbon reservoirs. **Nature**, London, v. 416, p. 522-524, 2002.

LOPATIN, N. The Northern West Siberian gas-condensate province, geological features, commercial reserves and origin of gas pools. In : AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. ANNUAL MEETING, 1995, Houston. **Abstracts...** Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1995, p. 57A.

LORRANT, F.; PRINZHOFER, A.; BEHAR, F.; HUC, A. Y. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 147, n. 3/4, p. 249-264, may 1998.

MARTINEZ DE VIVAS, M.A.; SANTOS NETO, E. V. Geochemical characterization of rocks, oils and gases as the framework of petroleum systems in the North Central region of the Eastern Venezuela Basin. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL CONJUNTA AMGP/AAPG, 3., 1999, Veracruz, México. **Resumos...** México: Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 1999. 1 CD-ROM.

MARTINI, A.M., BUDAI, J.M., WALTER, L.M., SCHOELL, M. Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic-rich shale. **Nature**, London, v. 383, n. 6596, p. 155-158, 1996.

MARTINI, A.M.; WALTER, L.M.; BUDAI, J.M.; KU, T.C.W.; KAISER, C.J.; SCHOELL, M. Genetic and temporal relations between formation waters and biogenic methane: Upper Devonian Antrim Shale, Michigan Basin, USA. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 62, n. 10, p. 1699-1720, may 1998.

MATTAVELLI, L.; RICCHIUTO, T.; GRIGNANI, D.; SCHOELL, M. Geochemistry and habitat of natural gases in Po Basin, Northern Italy. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 67, n. 12, p. 2239-2254. 1983.

MELLO, M. R.; TAKAKI, T. Gas behavior in the Campos Basin: a new approach in exploration. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro, RJ. **Extended Abstracts...** Rio de Janeiro: American Association of Petroleum Geologists, 1998. p. 992-993.

MILKOV, A. V.; CLAYPOOL, G. E.; LEE, Y. J.; TORRES, M. E.; BOROWSKI, W. S.; TOMARU, H.; SASSEN, R.; LONG., P.E.; ODP LEG 204 SCIENTIFIC PARTY. Ethane enrichment and propane depletion in subsurface gases indicate gas hydrate occurrence in marine sediments at southern Hydrate Ridge offshore Oregon. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 35, n. 9, p. 1067-1080, 2004.

MIZUSAKI, A. M. P.; WANDERLEY FILHO, J. R.; AIRES, J. R. **Caracterização do magmatismo básico das bacias do Solimões e do Amazonas**. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. DIVEX. SETEC, 1992. Relatório interno.

NEAL, C.; STANGER, G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. **Earth Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 66, p. 315-320, Dec. 1983.

OREMLAND, R. S.; WHITICAR, M. J.; STROHMAIER, F. E.; KIENE, R. P. Bacterial ethane formation from reduced ethylated sulfur compounds in anoxic sediments. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 7, p. 1895-1904, 1988.

OXBURGH, E. R.; O'NIONS, R. K.; HILL, R. I. Helium isotopes in sedimentary basins, **Nature**, London, v. 324, p. 632-635, 1986.

PAYNE, D.; ORTOLEVA, P. A new approach to modeling natural gas generation. In: AAPG HEDBERG RESEARCH CONFERENCE, 1999, Durango, Colo. **Natural Gas Formation and Occurrence**, Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1999.

PANAYEV, V. A. Gas hydrates in the oceans. **Geology**, Boulder, Colo., v. 62, n. 3, p. 66-72, May 1987.

PERNATON, E.; PRINZHOFER, A.; SCHNEIDER, F. Reconsideration of methane isotope signature as a criterion for the genesis of natural gas. **Revue L'Institut Français du Pétrole**, Paris, v. 51, n. 5, p. 635-651, Sept./Oct. 1996.

POREDA, R. J.; JENDEN, P. D.; KAPLAN, I. R.; CRAIG, H. Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 12, p. 2847-2853, 1986.

POREDA, R. J.; JEFFREY, A. W. A.; KAPLAN, I. R.; CRAIG, H. Magmatic helium in subduction-zone natural gases. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 71, n. 1/3, p. 199-210, 1988.

PRINZHOFER, A.; LOPEZ, P.; OUDIN, J. L. Geological and geochemical evidence of leakage from a gas reservoir through an argillaceous caprock. In: GRIMALT, J. O., DORRONSORO, C. (Eds.). **Organic Geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history**. [S.l.: s.n.], 1995. p. 293-295. Selected papers from the International Meeting on Organic Geochemistry, 17., 4-8 September 1995, Donostian, San Sebastián, The Basque Country.

PRINZHOFER, A.; HUC, A. Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 126, n. 3/4, p. 281-290, 1995.

PRINZHOFER, A.; PERNATON, E. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 142, n. 3/4, p. 193-200, 1997.

PRINZHOFER, A.; SANTOS NETO, E. V.; TAKAKI, T., MELLO, M.R. Hydrocarbon gas geochemistry as a tracer for oil and gas exploration: experiments and models. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 6., 1998, Isla Margarita, Venezuela. **Oral presentations...** [S.l.: s.n.], 1998a.

PRINZHOFER, A.; TAKAKI, T.; MELLO, M. R. Gas geochemistry as a new tool for hydrocarbon exploration: the Recôncavo Basin, Brazil. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro. **Extended Abstracts...** Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1998b. p. 982-983.

PRINZHOFER, A.; MELLO, M. R.; TAKAKI, T. Geochemical characterization of natural gas: a physical approach and its applications in maturity and migration estimates. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 84, p. 1152-1172, 2000a.

PRINZHOFER, A.; SANTOS NETO, E. V.; MAGNIER, C.; TAKAKI, T.; MELLO, M. R. Geochemical signatures of gas and oils in an Amazonian Accumulation. A dynamic reconstruction of hydrocarbon filling and leakage of a reservoir. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7., 2000, Foz de Iguaçu, PR, Brazil. **Proceedings...** Foz de Iguaçu: ALAGO, 2000b. p. 35-37.

PRINZHOFER, A.; GUZMÁN-VEGA, M. A.; BATTANI, A., ESCUDERO, M. Gas geochemistry of the Macuspana Basin (Mexico): thermogenic accumulations in sediments impregnated by bacterial gas. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 17, n. 9, p. 1029-1040, 2000c.

PRINZHOFER, A.; MELLO, M. R.; FREITAS, L. C. S.; TAKAKI, T. New geochemical characterization of natural gas and its use in oil and gas evaluation. In: MELLO, M. R.; KATZ, B. J. (Eds.). **Petroleum systems of South Atlantic margins**. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 2000d. p. 107-119. (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 73).

PRINZHOFER, A.; BATTANI, A.; SANTOS NETO, E. V.; WANDERLEY FILHO, J.; CUNHA, P. R. C. **Natural tracing of the accumulated hydrocarbons of the Solimões Basin (Brazil)**: Noble gas isotopic tracing in natural gas. Rio de Janeiro: Petrobras. CENPES. PDEP. GE, 2002a. 17 f. RT GE 007/02, 1º relatório parcial do projeto 600730 – Geoquímica de Gases Nobres Aplicada à Exploração, abril.

PRINZHOFER, A.; BATTANI, A.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R. JAHNERT, R. J.; SZATMARI, P.; ARAÚJO, L. M.; ARANHA, D. V. **Geochemical gas study of the Campos Basin, Brazil**. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. PDEP. GE, 2002b. 23 f. RT GE 016/02, 2º relatório parcial do projeto 600730 - Geoquímica de Gases Nobres Aplicada à Exploração, novembro.

PRINZHOFER, A.; BATTANI, A.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R. J.; SZATMARI, P.; GUZZO, J. V. P.; PENTEADO, H. L. B.; LIMA, M. O. **New analyses of the chemistry, carbon isotopes and noble gas isotopes of gases from the onshore Potiguar Basin, Brazil**. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. PDEP. GE, 2002c. RT GE 017/02, 3º relatório parcial do projeto 600730 - Geoquímica de Gases Nobres Aplicada à Exploração, novembro.

PRINZHOFER, A.; BATTANI, A. Tracing petroleum systems with noble gases: a new challenge for oil and gas geochemistry. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 8., 2002, Cartagena de Indias, Colombia. **Proceedings...** Foz de Iguaçu: ALAGO, 2002d. p. 202-204.

PRINZHOFER, A.; BATTANI, A. Gas isotopes tracing: an important tool for hydrocarbons exploration. **Oil & Gas Science and Technology** : Revue de l'Institut Français du Pétrole, Paris, v. 58, n. 2, p. 299-311, 2003.

RANGEL, A.; RAMÍREZ, V.; SANTOS NETO, E. V. Origen de los gases de los microrezumaderos de aceite de la subcuenca de la Baja Guarija. In: CONGRESSO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO, 9., 2001, Bogotá, Colombia. **[Trabajos presentados]**. Colombia: Asociación Colombiana de Ingenieros de Petróleos, 2001. p. 1-8.

RANGEL, A.; KATZ, B.; RAMIREZ, V.; SANTOS NETO, E. V. Alternative interpretations as to the origin of the hydrocarbons of the Guajira Basin, Colombia. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 20, n. 2, p. 129-139, 2003.

RICE, D. D.; CLAYPOOL, G. E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 65, p. 5-25, 1981.

RICH, K.; MUEHLENBACHS, K.; UHRICH, K.; GREENWOOD, G. Carbon isotope characterization of migrating gas in the heavy oil fields of Alberta, Canada. In: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. INTERNATIONAL HEAVY OIL SYMPOSIUM, 1995, Calgary, Canada. **Proceedings...** Richardson, Tex.: Society of Petroleum Engineers, 1995. p. 215-224.

ROONEY, M. A.; CLAYPOOL, G. E.; CHUNG, E. M. Modelling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 126, n. 3/4, p. 219-232, 1995.

SAD, A. R. E.; DESIDÉRIO, P.; SILVA, S. R. P.; MACIEL, R. R.; MACHADO, M. A. P. Marine gas hydrates along the Brazilian margin. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS. INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro. **Extended Abstracts...** Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1998. p. 146-147.

SACKETT, W. M. Carbon isotope composition of natural methane occurrences. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 52, p. 853-857, 1968.

SACKETT, W. M. Carbon and hydrogen isotope effects during the termocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. **Geochimica**

**Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 42, n. 6, p. 571-580, 1978.

SACKETT, W. M.; CHUNG, H. M. Experimental confirmation of the lack of carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperatures. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 2, p. 273-276, 1979.

SANTOS NETO, E. V. **Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1983. 203 p. Dissertação (Mestrado).

SANTOS NETO, E. V.; Cerqueira, J. R.; MELLO, M. R. A geoquímica orgânica e sua implicação na potencialidade petrolífera da Bacia do Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992, São Paulo. **Resumos do...** São Paulo, SP: Sociedade Brasileira de Geologia, 1992. p. 536.

SANTOS NETO, E. V.; PRINZHOFER, A.; TAKAKI, T.; MELLO, M. R.; ROOS, S. Compositional and isotopic variations in gaseous hydrocarbons from the Potiguar Basin, Brazil: An alternative approach to the characterization of petroleum systems. In: AAPG HEDBERG RESEARCH CONFERENCE, 1999, Durango, Colo. **Natural gas formation and occurrence. Extended Abstracts**. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1999a. p. 1-3.

SANTOS NETO, E. V.; PRINZHOFER, A.; MELLO, M. R.; EIRAS, J. F.; SOEIRO, P. A. S. Aplicação da geoquímica de gases no estudo de sistemas petrolíferos: exemplo da Bacia do Solimões. In: CONGRESSO REGIONAL DE GEOLOGIA DA AMAZONIA, NÚCLEO NORTE, 6., 1999, Manaus. **Resumos expandidos...** [S.l.: s.n.], 1999b. p. 33-36.

SANTOS NETO, E. V.; PRINZHOFER, A.; PEREIRA, I. E. M.; TAKAKI, T. **Hélio em gases da Bacia do Solimões (Parte I)**. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. DIVEX. SEGEQ, 1999c. CT SEGEQ 148/99, ST 015011136, novembro.

SANTOS NETO, E. V.; PRINZHOFER, A.; HAMSÍ, G. P.; TAKAKI, T. Geochemical characterization of hydrocarbon gases in the Alagoas Basin, Northeastern Brazil. In: LATIN

AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7., 2000, Foz de Iguaçu, PR. **Proceedings...** Foz de Iguaçu: ALAGO, 2000. p. 38-41.

SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; TAKAKI, T.; PRINZHOFER, A. Geoquímica de gases da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8., 2001, Curitiba, PA. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2001. 1 CD-ROM.

SANTOS NETO, E. V.; PRINZHOFER, A.; BATTANI, A. Geoquímica de gases: uma ferramenta efetiva para caracterização de sistemas petrolíferos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa, PB. **Anais...** João Pessoa, PB: Sociedade Brasileira de Geologia, 2002. p. 278.

SANTOS NETO, E. V.; FREITAS, L. C. S.; SOEIRO, P. A. S.; WANDERLEY FILHO, J. R. Caracterização geoquímica de gases da Bacia do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., 2003, Belém, PA. **Livro de resumos...** Belém, PA : Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003a. p. 384-386.

SANTOS NETO, E.V., PRINZHOFER, A., BATTANI, A., WANDERLEY FILHO, J.R., CUNHA, P.R.C. Noble gas isotopes as Proxy for understanding of processes in petroleum systems: application in the Solimões Basin, Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 4., 2003, Salvador, BA, Brazil. **Short papers...** Salvador, BA: Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, 2003b. v. 2, p. 773-775.

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

SCHOELL, M. Genetic characterization of natural gases. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 67, p. 2225-2238, 1983.

SOFER, Z. An unusual occurrence of light hydrocarbon gases in a well offshore northeast Palawan Island, The Philippines. **Precambrian Research**, Amsterdam, v. 30, n. 30, p. 179-188, 1985.

STAHL, W. J. Carbon isotope ratios of German natural gases in comparison with isotopic data of gaseous

hydrocarbons from other parts of the world. In: TISSOT, B.; BIENNER, F. (Eds.). **Advances in Organic Geochemistry 1972**. Oxford: Pergamon Press, 1973. p. 453-462.

STAHL, W. J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 20, p. 121-149, 1977.

SMITH, J. W.; PALLASSER, R. J. Microbial origin of Australian coalbed methane. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 80, n. 6, p. 891-897, 1996.

STUDLICK, J. R. J.; SHAW, R. D.; BASYE, G. L.; RAY, J. R. A giant carbon dioxide accumulation in the Norphlet Formation, Pisgah anticline, Mississippi. In: BARWIN, J. H.; MCPHERSON, J. G.; STUDLICK, J. R. J. (Ed.). **Sandstone petroleum reservoirs**. New York: Springer, 1990. p. 181-203.

SZATMARI, P. Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 73, n. 8, p. 989-998, 1989.

TISSOT, B. P; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. Berlin: Springer, 1978. 538 p.

TONGISH, C. A. **Helium: its relationship to geologic systems and its occurrence with the natural gases, nitrogen, carbon dioxide and argon**. Washington, D.C.: Government Printing Office, 1980. 176 p. (Estados Unidos. Bureau of Mines. Report of investigations, 8444).

THRASHER, J.; FLEET, A. J. Predicting the risk of carbon dioxide 'pollution' in petroleum reservoirs. Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment, and Human History. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 17., 1995, Donostia, San Sebastián. **Selected papers...** [S.l.: s.n.], 1995. p. 1086-1088.

VLAASOPOULOS, D.; MACKO, S. A.; SCHOELL, M.; TANG, Y. Origin of molecular nitrogen in the subsurface: thermodynamic and kinetic pathways and associated isotopic fractionations. In: AAPG

HEDBERG RESEARCH CONFERENCE, 1999, Durango, Colo. **Natural Gas Formation and Occurrence**. [S.l.: s.n.], 1999.

WANG, X.; GUO, Z.; LI, C.; ZHANG, T. The research on abiogenic natural gas. **Chinese Science Bulletin**, [S.l.], p. 1-15, 1997a. Special Publication.

WANG, X.; LI, C.; CHEN, J.; XIA X.; GUO, Z.; XIE H. Study on abiogenic natural gases. **Chinese Science Bulletin**, [S.l.], 1997b. Special Publication.

WHELAN, J. K.; TARAFA, M. E.; HUNT, J. M. Volatile C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> organic compounds in macroalgae. **Nature**, London, v. 299, p. 50-52, 1982.

WHITICAR, M. J.; FABER, E.; SCHOELL, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation-isotopic evidence. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 5, p. 693-709, 1986.

WHITICAR, M. J.; FABER, E. Molecular and stable isotope composition of headspace and total hydrocarbon gases at ODP Leg 104, Sites 642, 643, and 644, Vøring Plateau, Norwegian Sea. **Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results**, College Station, Tex., v. 104, p. 327-334, 1989.

WHITICAR, M. J. Correlation of natural gases with their sources. In: Magoon, L. B.; DOW, W. G. (Ed.) **The petroleum system-from source to trap**. Tulsa, Okla.: American Association of Petroleum Geologists, 1994. cap. 16, p. 261-283. (American Association of Petroleum Geologists. Memoir, 60).

WINFREY, M. R.; NELSON, D. R.; KLENCKIS, S. C.; ZEIKUS, J. B. Association of hydrogen metabolism with methanogenesis in Lake Mendota sediments. **Applied Environment Microbiological**, Washington, D.C., v. 33, n. 2, p. 312-318, 1977.

## expanded abstract

Gas hydrocarbons are also referred to in literature as “natural gases”. Such compounds are ubiquitous and can be found in every part of the Earth, e.g., atmosphere, biosphere, hydrosphere and geosphere, in a wide variety of concentrations and isotopic compositions ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$ ). Although natural gases have a relatively narrow variation in their chemical compositions when compared to oils, it is not always easy to understand their origin, thermal evolution, and distribution in sedimentary basins where commercial exploration takes place.

Strong interest about gases has arisen in the last decade, not only due to economic reasons (about 20% of world's energy demand is met by natural gas), but also because it has the “cleanest burning” among the fossil fuels. This property has facilitated an increasing consumption of gas, especially, in urban areas that concentrate a very significant part of the world's population. For the very same reasons, the search for new gas reserves was strengthened, or old accumulations were reassessed in pursuit of a better production.

Other important fact is that technologies associated with gas geochemistry have improved significantly the knowledge about processes and elements in petroleum systems. Among other benefits, these studies can bring a better understanding of the genetic type (biogenic, thermogenic, mixes, and even abiogenic), the main formation process (primary cracking of kerogen or secondary cracking from preexisting hydrocarbons), and post-genetic alterations related to biodegradation, leakage from the accumulations, isotopic fractionation due to secondary migration. However, the deconvolution of such effects is not straightforward, because frequently gases reflect a mixing of genetic and post-genetic processes.

Until few years ago gas geochemistry focused only on studies on gas hydrocarbons and rarely involved the associated non-hydrocarbon gases as, for example, carbon dioxide, nitrogen and hydrogen sulfide. Even so the results obtained through this methodology, mostly during the last decade, have corroborated the effectiveness of gas geochemistry as a reliable tool for oil exploration.

More recently a growing interest has emerged for a better understanding of non-hydrocarbons and also noble gases in petroleum systems. Although, the origin of noble gases and hydrocarbons are dissimilar, they share the same migration-entrapment sub-system for

secondary migration, accumulation and preservation. As noble gases are inert they are only fractionated by physical processes and they are not altered by the same post-genetic reactions that hydrocarbons undergo. Therefore, noble gases are a suitable tool for tracing processes within a petroleum system. The usefulness of isotopic noble gas studies has been to confirm the great potential for improving there is in understanding secondary migration, residence time, effectiveness of seals, deconvolution of mixing processes, and also in identifying the source for non-hydrocarbons.

The main objective of this paper is to revise the “state-of-the-art” on gas geochemistry methodology including a brief discussion about the diagnostic characteristics of the origin of hydrocarbons and associated non-hydrocarbons. The post-genetic alterations in the molecular and isotopic compositions of gases will also be discussed, as for example, due to biodegradation, secondary migration or partial leakage from accumulations.

The most significant advances towards the understanding of gas hydrocarbons are related to thermogenic gases, which are the bulk of commercial accumulations. Genetic signature in this type of gas is basically related to its source, including the thermal maturity. With the increase of thermal evolution all the hydrocarbons become isotopically heavier and there is a well known trend of increase in dryness (higher relative methane ratio compared to the heavier hydrocarbons). The type of cracking, primary of kerogen or secondary of preexisting hydrocarbons can be inferred by analyzing the  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3 \times \text{C}_2/\text{C}_3$  ratio. Laboratory experiments calibrated with field data have allowed the proposition of equations for predicting the level of thermal maturation at which gas was generated. However, this approach must be exercised with care because each equation corresponds to a kerogen with specific kinetic properties. There is not a general, and reliable, equation that can be used for all types of organic matter.

In addition to the genetic input, thermogenic gases can undergo secondary alterations that can significantly change the isotopic and molecular compositions of gases. Biodegradation, for example, shifts the  $\delta^{13}\text{C}$  of propane and n-butane to heavier values, given a typical “zig-zag” pattern in the carbon isotopic profile. Propane and n-butane ratios can also decrease but this feature is not always conspicuous. Another important secondary alteration that gas geochemistry can indicate the isotopic fractionation in methane during secondary

migration is the preferential concentration of  $^{12}\text{C}$ . Such characteristic was originally interpreted as a unique feature of biogenic gases, and it probably contributed in the past for the overestimation of the volumes of biogenic methane in commercial accumulations. Leakage processes from accumulations, due to the preferential loss of  $^{12}\text{CH}_4$ , concentrates in the reservoir methane relatively enriched in  $^{13}\text{C}$ , therefore it is isotopically heavier compared to its original signature.

As exploration prospects for petroleum go deeper and pushed toward new frontier areas it is important to access the risk to find non-hydrocarbons as pollutants of hydrocarbon accumulations. Regarding this purpose gas geochemistry can also give its contribution to infer the sources of the most common and abundant non-hydrocarbons.

The technological evolution of gas geochemistry in the last decade has brought a significant improvement to the knowledge about hydrocarbon generation and migration, efficiency of accumulation and residence time in many Brazilian and foreign basins. The advances in understanding petroleum systems are valid not just for the gas itself but also for the associated oil.

The routine use of gas geochemistry techniques was facilitated by the simplification of sampling procedures, with the use of small containers keeping gases under low pressure and making sample handling and transportation easier. In addition, the development of the GC-C-IRMS technique (Gas chromatography-combustion-ion ratio monitoring system) brought about the possibility to make reproducible and accurate measurements of  $\delta^{13}\text{C}$  in  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  and, eventually, of  $\text{CO}_2$ .

The next great expected technological leap in gas geochemistry is related to the systematic use of noble gases to enhance the accuracy of studies about processes in petroleum systems, and eventually complementing  $\delta^{13}$  and  $\delta\text{D}$  as well as molecular data gathered from hydrocarbons.

autor author



**Eugenio Vaz dos Santos Neto**

Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)

Gerência de Geoquímica

e-mail: [eugenioneto@petrobras.com.br](mailto:eugenioneto@petrobras.com.br)

**Eugenio Vaz dos Santos Neto** nasceu em 22/05/1956 em Piracicaba (SP). Em 1980, graduou-se em Geologia pela UNESP, Campus de Rio Claro (SP). Admitido na Petrobras em fevereiro de 1981, trabalhou como geólogo de poço nas bacias de Campos e do Espírito Santo. Em 1982 foi admitido no corpo docente permanente do Setor de Ensino da Bahia, e depois no Setor de Ensino do Rio. Em 1984 foi transferido para o Setor de Geoquímica, hoje Gerência de Geoquímica, onde desde então vem desenvolvendo trabalhos de suporte tecnológico ao E&P e pesquisas relacionadas à aplicação da geoquímica orgânica na caracterização de sistemas petrolíferos. Em agosto de 1993 completou o seu mestrado no Departamento de Geologia da UFRJ, estudando o relacionamento entre as condições paleoambientais da Formação Irati e o seu potencial de geração de hidrocarbonetos. Em dezembro de 1996 completou seu doutorado pela Universidade de Indiana, E.U.A., onde desenvolveu pesquisas sobre os ambientes deposicionais das formações Alagamar e Pendência e características geoquímicas correlatas nos óleos delas derivados, usando principalmente isótopos estáveis de carbono em compostos individuais e de hidrogênio. Atualmente, trabalha em pesquisas relacionadas à geoquímica de gases, aos isótopos estáveis de C e H em compostos individuais, e aos processos biogeoquímicos em reservatórios.

