

O estudo de inclusões fluidas na exploração de petróleo

The fluid inclusion study in petroleum exploration

Carlos Eduardo Silva Coelho

resumo

Diversas companhias de petróleo e centros de pesquisa vêm estudando inclusões fluidas de óleo em reservatórios desde a década de 1980. Os primeiros trabalhos utilizaram a microtermometria de inclusões fluidas para interpretar a história termal e a migração de petróleo em relação à história de soterramento e diagênese. Ultimamente, os dados microtermométricos têm sido utilizados como parâmetros de calibração na modelagem de histórias termais de bacias sedimentares e reservatórios.

Novas técnicas de estudo de inclusões fluidas têm sido empregadas na exploração de petróleo. Dados geoquímicos (somente hidrocarbonetos de baixo peso molecular - até C_{15}) de óleos de inclusões fluidas têm sido utilizados com objetivo de localizar intervalos portadores de óleo/gás que não tenham sido detectados por métodos convencionais. A composição molecular de óleo presente no interior das inclusões fluidas permite fazer correlações óleo-rocha geradora, correlações óleo-óleo e determinação da maturação térmica

(originais recebidos em 15.02.2005)

Palavras-chave: exploração | inclusões fluidas | termodinâmica | estratigrafia | composição molecular

abstract

Several oil companies and research centers have been studying petroleum fluid inclusions in reservoirs since the 1980's. The first works have used the fluid inclusion microthermometry technique in order to interpret the thermal history and petroleum migration in relation to the burial history and diagenesis. Lately, the microthermometric data is being used as a calibration parameter for thermal history modeling in sedimentary basins and reservoirs.

Recently, new fluid inclusion study techniques are being used in petroleum exploration. Geochemical data of low molecular weight (up to C_{15}) oil-bearing fluid inclusions has been used with the purpose of pinpointing oil-bearing intervals in wells that have not revealed the presence of oil by conventional techniques. Molecular geochemical analyses of oils inside the inclusions technique enable oil-source correlations, oil-oil correlations, and maturity determination.

(expanded abstract available at the end of the paper)

Keywords: petroleum | fluid inclusions | thermodynamics | stratigraphy | molecular composition

introdução

O estudo de inclusões fluidas tem se tornado uma ferramenta muito importante na exploração de petróleo. Três grandes áreas de aplicação podem ser vislumbradas em sistemas petrolíferos: a Termodinâmica das Inclusões Fluidas (TIF), a Estratigrafia de Inclusões Fluidas (FIS) e a Composição Molecular de Inclusões (GOI/MCI).

A TIF trata da reconstrução termobarométrica do aprisionamento de paleóleos (Burruss, 1981, 1989; Burruss *et al.* 1983, 1985; Horsfield e McMillans, 1984; Aplin *et al.* 1999; Thiéry *et al.* 2000, 2002; Pironon, 2004), além de fornecer parâmetros para a calibração de modelos de bacias e/ou reservatórios (Visser, 1982; Bone e Russell, 1988; Aizawa, 1989; Barker e Goldstein, 1990; Bodnar e Burruss, 1991; Barker e Goldstein, 1991; Leischner *et al.* 1993; Pagel *et al.* 1997; Tobin e Claxton, 2000).

A FIS consiste em uma análise rápida e expedita da composição geoquímica do óleo, tendo uma aplicação prática extremamente útil para definição de acumulações, selos, rotas de migração e identificação de paleocontatos gás-óleo, óleo-água dentre outras aplicações em poços onde não foram observados indícios de hidrocarbonetos (Hadley *et al.* 1997, 1998; Hall *et al.* 1998; Barclay *et al.* 2000; Parnell *et al.* 2000).

O GOI/MCI trata da composição geoquímica do óleo contido nas inclusões de petróleo, especialmente em relação aos biomarcadores. São eles que permitem correlacionar pale-óleo com óleo atual, pale-óleo com rochas geradoras, definir grau de maturidade e uma série de outras informações sobre os primeiros óleos migrando no reservatório, que também constituem informações importantes para modelagem de bacias (George *et al.* 1997a, 1997b, 1997c, 1998a, 1998b, 1998c, 2002a, 2002b, 2004a, 2004b, 2004c, 2005; Eadington, 1991, 1996; Ross e Eadington, 2004; Liu *et al.* 2004; Volk *et al.* 2001, 2002, 2004, 2005).

Uma vez que as metodologias citadas serão brevemente implantadas na Gerência de Geoquímica do Cenpes, este trabalho concentra-se na descrição sucinta das mesmas e das informações

que tais estudos podem fornecer, visando suas aplicações nos trabalhos de exploração da Petrobras.

Entretanto, não é o objetivo, aqui, descrever em detalhe a sistemática de estudos de inclusões fluidas. Para aqueles que estiverem mais interessados recomendam-se os livros de Goldstein e Reynolds (1994), Roedder (1984) e Sanson *et al.* (2002).

termodinâmica das inclusões fluidas – TIF

Inclusões fluidas, que aprisionaram paleofluidos diagenéticos, podem constituir uma poderosa ferramenta para reconstruir as condições pressão-temperatura, desde que o volume molar e a composição sejam corretamente determinados (Aplin *et al.* 1999; Thiéry *et al.* 2000; 2002; Munz *et al.* 2001, 2004, Pironon, 2004).

O procedimento analítico a ser utilizado para a modelagem de inclusões de petróleo e aquo-carbônicas (H_2O-CO_2-NaCl), recomendado pelo *Petroleum and Aqueous Research Center* da França (Pironon, 2004) em reservatórios de petróleo será resumidamente descrito a seguir.

petrografia de amostras de inclusões fluidas

Em ambientes sedimentares, fluidos à base de óleo, gás e água podem ser aprisionados nos contatos de grão detrítico/cimento (quartzoso, feldspático ou carbonático - fig. 1), em sobrecrecimento e em microfraturas originadas durante a diagênese. As inclusões podem ser monofásicas (líquido ou vapor), bifásicas (bolha de vapor em uma fase líquida), ou trifásicas (bolha de vapor em uma fase líquida que por sua vez está contida em outra fase líquida).

A petrografia consiste em descrever lâminas delgadas de amostras (testemunhos, amostras de calha e/ou amostras laterais), observadas em um

microscópio ótico tanto sob luz transmitida quanto sob luz ultravioleta (UV) (fig. 1). O objetivo da petrografia é definir populações de inclusões fluidas, suas dimensões e suas relações texturais e temporais. Assim, populações de inclusões aquosas e/ou gasosas, não-fluorescentes, e inclusões de petróleo, fluorescentes, podem ser identificadas.

microtermometria

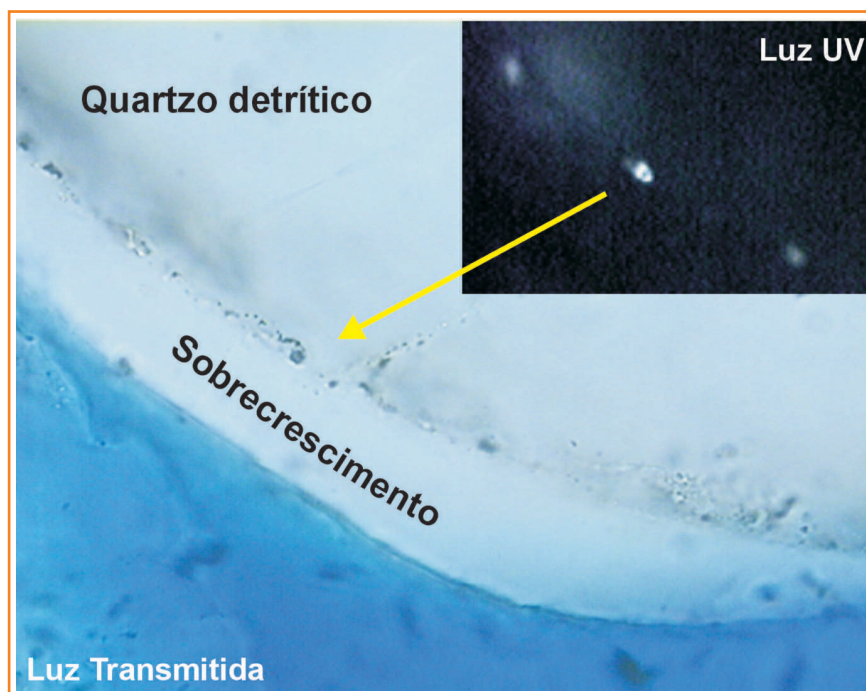
A microtermometria é uma técnica não-destrutiva que consiste na determinação das temperaturas de mudanças de fases que ocorrem no interior das inclusões fluidas sob condições controladas de aquecimento e/ou resfriamento das amostras. Para inclusões fluidas aquosas pode-se determinar a salinidade do fluido aquoso através do congelamento (fig. 2a) e medir-se a temperatura de fusão do gelo ou sal (cloretos) durante o reaquecimento subsequente (fig. 2b-d).

O parâmetro mais importante para o estudo de inclusões de petróleo é a temperatura de homogeneização (TH), isto é, a temperatura obtida durante o aquecimento na qual duas ou mais fases constituintes das inclusões tornam-se uma única fase ($L + V \rightarrow L$ ou V) (fig. 2e-h).

As temperaturas de homogeneização indicam as temperaturas e pressões mínimas de aprisionamento das inclusões. Quando inclusões fluidas de petróleo e água são contemporâneas, as intersecções das isócoras (curvas de iso-volume), calculadas a partir de suas temperaturas de homogeneização, podem fornecer as temperaturas e pressões reais de aprisionamento da inclusão de petróleo.

análises de microespectrometria Raman

A microespectrometria Raman é uma espectrometria vibracional, no intervalo visível do espectro, que permite a identificação molecular de compostos minerais, líquidos, sólidos e especialmente gasosos, tais como CO_2 , CH_4 , H_2S e N_2 no interior da inclusão (Touray *et al.* 1985). Entretanto, estudos Raman de inclusões de hidrocarbonetos (de metano a hidrocarbonetos de alto peso molecular) são quase impossíveis de serem



realizados devido basicamente a três fatores: (1) presença de fluorescência induzida pelo laser; (2) degradação induzida pelo laser de tais inclusões; e (3) sinal Raman muito baixo obtido a partir de um laser com baixa energia que deve ser usado em tais inclusões.

Assim, a grande utilização da técnica Raman em estudos de inclusões de petróleo consiste na determinação da quantidade de metano dissolvido na água das inclusões aquosas (compostos mais pesados do que o metano são praticamente insolúveis em água) que estejam em equilíbrio com inclusões de petróleo (fig. 3a). Para isso, o aparelho Raman deve estar calibrado para a análise de inclusões aquosas com baixo conteúdo de metano ($0,01 < m\text{CH}_4 < 1\text{m}$ - Dubessy *et al.* 2001; Guillaume *et al.* 2003).

microespectrometria de infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR

Esta técnica consiste em medir a absorção de uma radiação infravermelha policromática incidente sobre uma amostra através de um detector.

As medidas de FT-IR em inclusões fluidas individuais de petróleo podem fornecer dados composicionais relacionados ao conteúdo de gás (CH_4

Figura 1

Inclusões fluidas de petróleo (veja a seta) no contato grão original-sobrecrescimento, sob luz transmitida e luz UV. Modificado de Fit (2002).

Figure 1

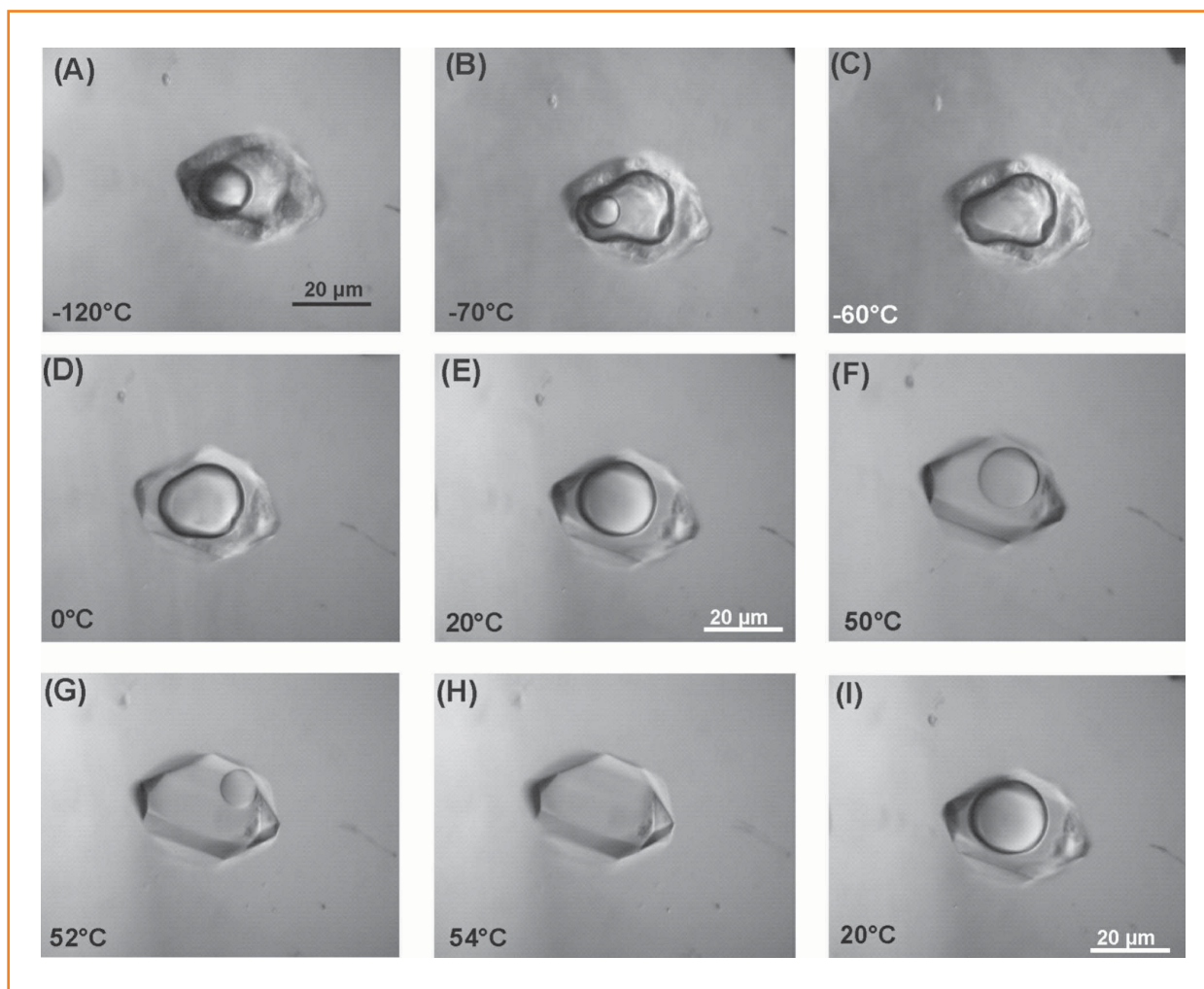
Oil fluid inclusions in the original grain-overgrowth contact under transmitted light and UV light (see the arrow). Modified from Hall (1999)

Figura 2

Seqüência de resfriamento-aquecimento de uma inclusão fluida aquosa. No resfriamento (e-a): e = inclusão a 25°C submetida a um rápido resfriamento; (a) = congelamento (-120°C) tendo-se gelo + vapor. No reaquecimento (d) a fusão do gelo está próxima, indicando a salinidade do fluido. Aquecimento (e-i): h = homogeneização na fase líquida ($T_h = 54^\circ\text{C}$). (i), após o aquecimento a bolha de vapor volta ao seu diâmetro original à 25°C. Pironon, 2004.

Figure 2

Heating-freezing procedure of an aqueous fluid inclusion in the heating-freezing stage. Freezing (E - A): E = inclusion at 20°C submitted to rapid freezing. A = -120°C, with ice and vapor. During the subsequent heating, in D ice is next indicating the salinity of the aqueous fluid. Heating (E-I): h = homogenization to the liquid state ($T_h = 54^\circ\text{C}$). At (i) the bubble has returned to its original diameter at 25°C, Pironon, 2004



e CO_2) e alcanos (fig. 3b). As análises quantitativas baseiam-se nas medidas das razões das áreas das bandas de CH_4 /alcano e CH_4/CO_2 . Este procedimento permite calcular as concentrações molares de CH_4 , CO_2 e alcanos (Barrès *et al.* 1987; Wopenka *et al.* 1990; Pironon *et al.* 1991, 2001).

Quando o FT-IR está acoplado a uma platina de aquecimento-resfriamento (microtermometria), as análises permitem determinar as THs de inclusões de petróleo que contêm água na forma de um filme líquido invisível na parede das inclusões. A intensidade da banda de infravermelho da água ($3\,400\text{ cm}^{-1}$) diminui com o aumento de temperatura devido à solubilidade da água na fase óleo. Assim a TH da inclusão de petróleo é obtida quando a banda de infravermelho da água desaparece do espectro FT-IR. Temperaturas de homogeneização totais deste tipo de inclusão não poderiam ser obtidas pela microtermometria

pois a observação do fino filme está além da resolução ótica de um microscópio.

microscopia confocal de varredura a laser – CLSM

O CLSM (*Confocal Scanning Laser Microscopy* – Pironon *et al.* 1998; Aplin *et al.* 1999) é utilizado para estimar a razão volumétrica gás/óleo de inclusões individuais, baseada na fluorescência da fase óleo e na sua ausência na fase gás. A percentagem do volume da fase gás de uma inclusão, a uma dada temperatura, pode ser calculada medindo-se o volume da fase óleo líquida da inclusão pelo CLSM e o diâmetro da bolha de gás esférica (Pironon, 2005). O CSLM pode estimar o volume da cavidade de uma inclusão de petróleo com acuidade superior a 95% e resolução espacial inferior a $0,5\mu\text{m}$ (fig. 4).

modelagem de inclusões fluidas aquosas

Para modelagem de inclusões aquosas não existe uma equação de estado para cálculo da isócora acima da TH no sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$. Para contornar este problema Dubessy *et al.* (2001) e Guillaume *et al.* (2003) propõem um método para a modelagem de inclusões aquosas com concentração de metano inferior a 1 molal e salinidade (mNaCl) conforme metodologia apresentada a seguir:

- 1) determinar a concentração de metano usando-se análise Raman, a poucos graus centígrados acima da TH, usando a curva de calibração do equipamento;
- 2) calcular a isopleta (linha de mesma composição) usando-se o modelo termodinâmico de Duan *et al.* (1992);
- 3) plotar a isócora a partir do ponto PH-TH paralelo à isócora de um fluido do sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ sem metano, para o qual se tenha a mesma TH e salinidade (mNaCl) das inclusões portadoras de metano.

modelagem de inclusões de petróleo

De posse dos dados das inclusões de petróleo (TH, composição e razão gás/óleo), passa-se à fase de modelagem. Para tal objetivo, existem vários *softwares* comerciais para tratamento de dados, tais como PVTSIM, VTFLINC e PIT (*Petroleum Inclusion Thermodynamics*).

Nos *softwares* PVTSIM e VTFLINC, o usuário tem que definir previamente uma composição inicial entre vários tipos de óleo (pesado, leve, gás condensado etc) a partir de um banco de dados. Portanto, nos cálculos feitos por estes programas, a composição do óleo da inclusão que mais se aproxima dos dados de fração volumétrica e TH é influenciada pela da composição inicial.

Diferentemente, o PIT propõe uma correlação composicional através de dois parâmetros principais, α e β (Thiéry *et al.* 2002). O parâmetro α

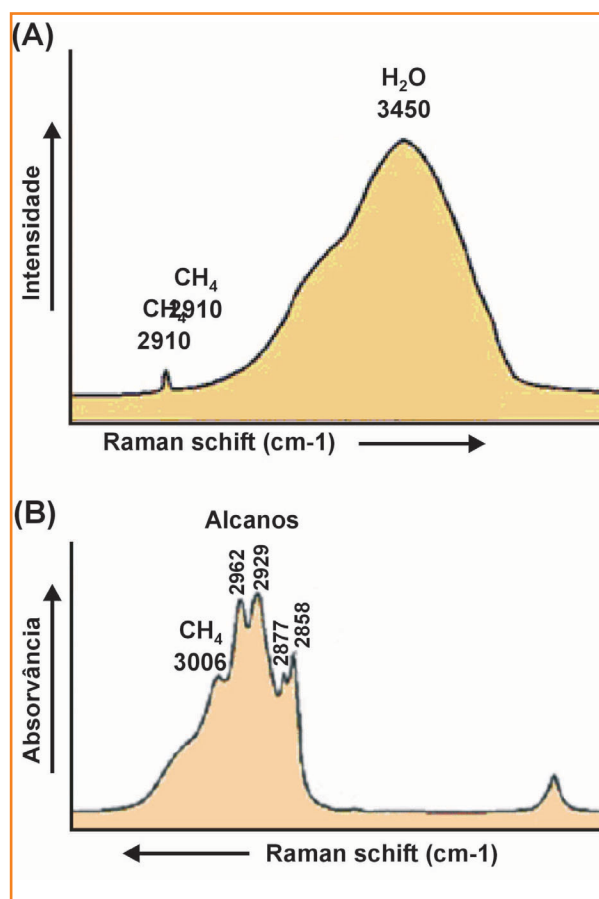


Figura 3

(a) Exemplo de um espectro Raman de uma inclusão aquosa contendo CH_4 : a vibração *stretching* do metano a 2910cm^{-1} e a banda larga correspondendo às vibrações *stretching* da água, entre 3000 e 3500cm^{-1} ; (b) Exemplo de um espectro infravermelho a transformada de Fourier (FT-IR) registrado em uma inclusão de petróleo. Fonte: <http://www.petroleuminclusion.uhp-nancy.fr>

Figure 3

(A) An example of a Raman spectrum of a CH_4 -bearing aqueous inclusion: stretching vibration of methane at 2910cm^{-1} and the large band corresponding to the stretching vibration of water, between 3000 and 3500cm^{-1} . (B) An example of a Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrum recorded in a petroleum inclusion. Source: <http://www.petroleuminclusion.uhp-nancy.fr>

define a quantidade e a distribuição de componentes pesados (C_{10+}), enquanto o parâmetro β está relacionado com o conteúdo de CH_4 do fluido (fig. 5a). O PIT fornece um gráfico prático (diagrama α - β - fig 5b) que permite deduzir as estimativas de composição (fig. 5c).

As condições pressão-temperatura de aprisionamento das inclusões de petróleo são dadas pela intersecção da isócora dessas inclusões com a isopleta de inclusões aquosas saturadas em metano nas condições de aprisionamento ou isócora de inclusões aquosas subsaturadas em metano nas condições de aprisionamento.

Entretanto existem erros inerentes às técnicas utilizadas, que tendem a ser minimizados com o desenvolvimento tecnológico, tais como:

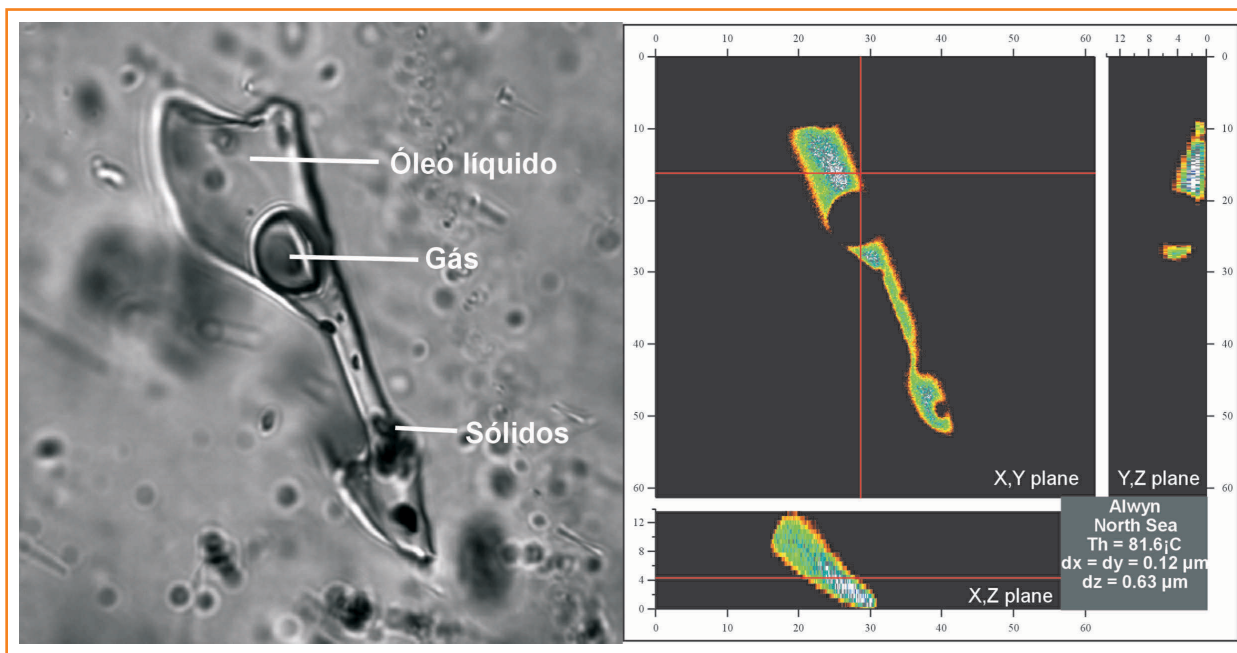
- 1) erros dos dados obtidos pela microtermometria que dependem essencialmente das dimensões, da forma e da localização das inclusões na seqüência diagenética;

Figura 4

Inclusão iluminada por luz UV em um microscópio confocal a laser. A %vol de gás da inclusão, a uma dada temperatura, pode ser calculada pela medida do volume do óleo líquido pelo CSLM e medindo-se o diâmetro da bolha esférica de gás. Pironon, 2004.

Figure 4

Inclusion illuminated by UV light within a confocal scanning laser microscopy: The gas vol. % of the inclusion at a given temperature can be calculated by measuring the volume of the liquid oil inclusion by CSLM and measuring the diameter of the spherical gas bubble. Pironon, 2004.



2) erros nas medidas de temperaturas de homogeneização e de fusão de sólidos (principalmente gelo) que estão na casa de $0,1^{\circ}\text{C}$;

3) erros da quantificação de CH_4 pela análise Raman, entre 10 e 20%;

4) erros na quantificação de gás pelo FT-IR que podem variar entre 10 e 30%;

5) erros na medição da fração volumétrica da fase vapor (Fv) que estão em torno de 5 a 10%.

Como consequência, os dados de temperatura de aprisionamento de inclusões devem variar em $\pm 5^{\circ}\text{C}$, enquanto os de pressão de aprisionamento devem estar na faixa de ± 20 bars (Pironon, 2004).

estratigrafia de inclusões fluidas

O método de Estratigrafia de Inclusões Fluidas (*Fluid Inclusion Stratigraphy* – FIS), desenvolvido pela Fluid Inclusion Technologies, Inc. (FIT), envolve uma análise completa e rápida de voláteis aprisionados como inclusões fluidas em amostras de

calha, testemunhos, afloramento ou amostras laterais. A análise é feita através de um espectrômetro de massa quadripolar ligado a um sistema automático de introdução a alto vácuo dos conteúdos das inclusões fluidas. Tais conteúdos são liberados pela abertura das inclusões por esmagamento. Esta técnica registra a presença e abundância total em relação a voláteis com razão massa/carga (m/z) entre $1 \leq m/z \leq 180$. Este intervalo inclui as espécies inorgânicas geologicamente mais importantes assim como espécies orgânicas ≤ 13 átomos de carbono (FIT, 2004).

O método resulta em dois tipos de dados: perfis estratigráficos de espécies críticas e razões de espécies de acordo com a profundidade da seção analisada do poço (fig. 6); e espectros de massa individual para cada amostra. Um espectro de massa é uma apresentação gráfica do \log das correntes de íons medidas no detector do espectrômetro de massa em função da razão m/z dos íons detectados. A amplitude da corrente de íons é proporcional à quantidade de cada tipo deles, que por sua vez é proporcional à abundância da espécie na mistura de gás original.

Existem cinco principais tipos de espectros de massa que podem ser analisados (FIT, 2004):

1. espectros de espécies inorgânicas, atribuídos principalmente à presença de H_2O e CO_2 ;

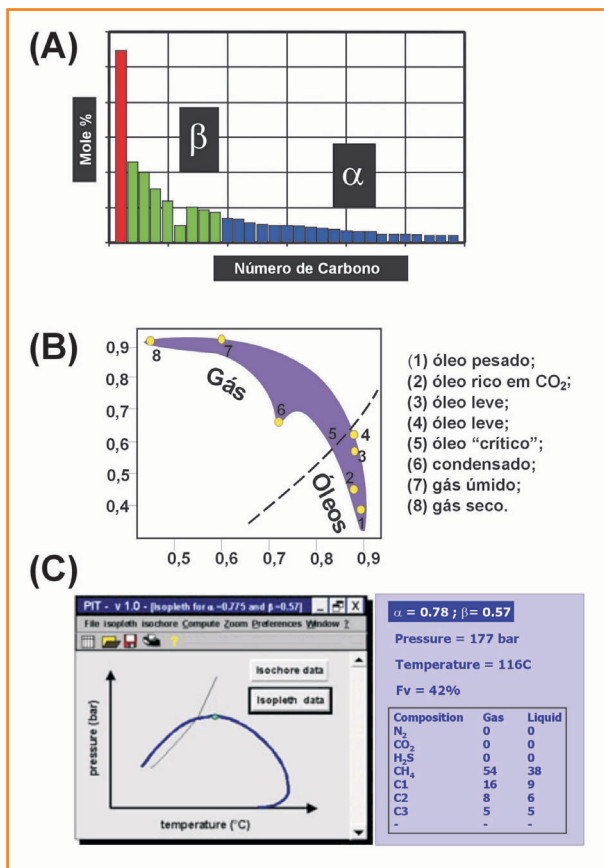


Figura 5 – (a) O parâmetro α define a quantidade e distribuição de componentes pesados (C_{10+}), e β está relacionado com o conteúdo de CH_4 do fluido. (b) diagrama α - β que permite reduzir as estimativas de composição do óleo (c) exemplo do cálculo da isopleta e da isócora pelo PIT para uma inclusão com os dados mostrados na janela. Pironon, 2004.

Figure 5 – (A) Parameter α defines the bulk and distribution of heavy components (C_{10+}), and β is related to the CH_4 content of the fluid. (B) Diagram α - β provides the oil composition estimative. (C) Example of calculation of isopleths and isochore by PIT for an inclusion with the data shown in the window. Pironon, 2004.

- espectros de espécies enriquecidas em gás, caracterizados pelas presenças de compostos C_1 - C_5 (m/z 12-72);
- espectros de espécies enriquecidas em líquidos, caracterizados pelas presenças de espécies C_7 - C_{13+} (m/z 95-180), dominados por íons de compostos parafínicos e naftênicos;
- espectros de espécies solúveis em água, caracterizados pelas presenças de metano, etano, ácidos orgânicos, benzeno e tolueno;

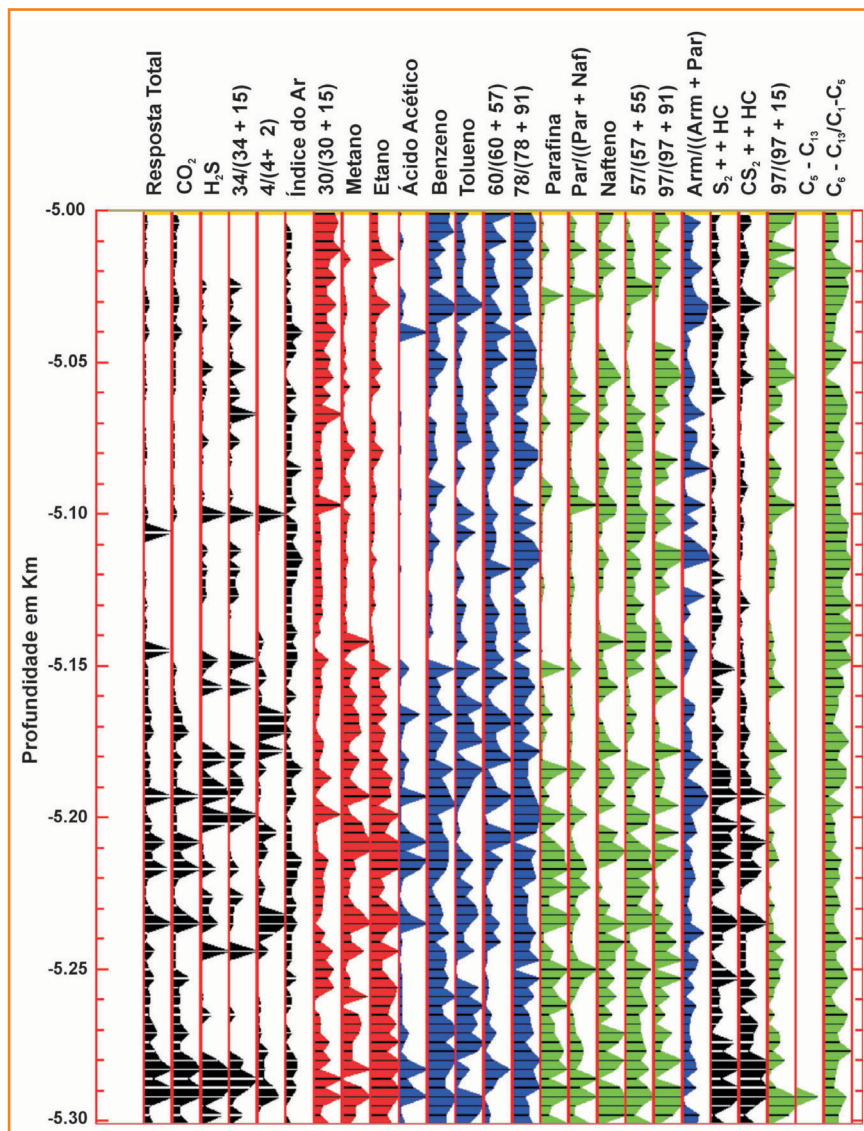


Figura 6

Perfil estratigráfico de espécies críticas e razões de espécies de acordo com a profundidade da seção analisada do poço. FIT, 2004.

Figure 6

Stratigraphic profiles of critical species and species ratios with depth. FIT, 2004.

5. espectros de espécies enriquecidas em compostos de enxofre, caracterizados pelas presenças de H_2S , COS , CS_2 , SO_2 e/ou enxofre nativo.

Uma questão básica que o FIS se propõe a responder é se existe alguma evidência de que passou óleo ou ainda está passando no poço analisado. A resposta é dada a partir da identificação de quais voláteis estão presentes e em quais proporções relativas, tendo em vista que o método é geralmente qualitativo. A presença de uma anomalia FIS de hidrocarbonetos geralmente fornece uma resposta positiva, entretanto, deve-se considerar que os dados FIS precisam de informações adicionais para uma melhor interpretação.

Assim, dados petrográficos de inclusões fluidas de zonas anômalas fazem parte da rotina do método.

Os dados FIS podem indicar também outros processos:

1. migração: uma rota de migração pode ser indicada quando as respostas FIS são baixas ou moderadas e ocorrer baixa abundância visual de inclusões de petróleo em lâmina delgada da seção analisada;

2. paleocarga: intervalos com fortes respostas FIS, alta abundância visual de inclusões de petróleo, sem anomalias de espécies solúveis em água, podem representar uma paleo-coluna de óleo;

3. zona de acumulação (*pay zone*): zona com fortes indicações FIS, grande abundância visual de inclusões de petróleo em lâmina e particularmente presença de espécies orgânicas solúveis em água (conhecidas como indicadores de aproximação da acumulação);

4. tipo e qualidade de petróleo: dependem do número máximo de carbono detectado, da abundância qualitativa de alcanos de baixo peso molecular em relação aos de alto peso e da presença ou ausência de espécies, ou razões de espécies, indicativas de produtos de redução bacteriana ou termoquímica. A abundância petrográfica e as características das inclusões de petróleo devem também ser consideradas para interpretar o tipo de petróleo. Gás seco (principalmente C_1 com menos C_2 - C_3), gás úmido (C_1 - C_9), gás condensado (C_1 - C_{11}), óleo e óleo volátil (C_1 - C_{13}) podem ser identificados com base nas características dos espectros;

5. biodegradação: pode ser sugerida se compostos de enxofre tais como H_2S , COS , CS_2 , S_2 ($\pm SO_2$) estiverem presentes juntamente com espécies de petróleo. Razões parafina/nafteno podem ser baixas porque bactérias preferem metabolizar alcanos ao invés de outros compostos de petróleo. Como a atividade bacteriológica ocorre abaixo de 65-70°C,

evidências FIS de biodegradação são mais observadas em rochas que estão atualmente abaixo desta faixa de temperatura;

6. alteração térmica: a avaliação de espécies líquidas de petróleo pode produzir espectros muito similares àqueles gerados pelos hidrocarbonetos biodegradados. Isto acontece porque os produtos dos dois processos mais comuns (como redução bacteriana de sulfato ou redução termoquímica de sulfato) são essencialmente idênticos, com exceção da temperatura, já que a redução termoquímica ocorre acima de 140°C;

7. selos: são indicados a partir de uma redução abrupta de sinais FIS;

8. contatos de fluidos: o limite basal (abrupto ou transicional) de qualquer compartimento com forte sinal FIS é candidato a um paleo-contato de fluidos. A maior evidência para um contato ocorre quando sinais FIS de óleo (*oil leg*) passam para sinais de espécies solúveis em água (*water leg*) e onde a abundância visual de inclusões de petróleo em lâmina mostra um concomitante decréscimo.

composição molecular de inclusões fluidas de petróleo (GOI/MCI)

O CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Organization* – Austrália) desenvolveu duas técnicas de inclusões fluidas que podem ser aplicadas para elucidar a história de preenchimento de um reservatório: GOI e MCI.

A abundância das inclusões de óleo, a partir da análise das populações de inclusões fluidas contidas nas amostras (calha, testemunho ou amostra lateral) é determinada para cada amostra usando-se a técnica *Grains containing Oil Inclusions* - *GOITM* (Eadington *et al.* 1996). O GOI corresponde à percentagem de grãos de quartzo e/ou feldspato que contêm inclusões de óleo

observadas em lâminas petrográficas. Este parâmetro pode ser usado como indicador de saturação relativa de óleo. Assim, valores $GOI \geq 5\%$ indicam um maior número de grãos com inclusões de óleo e portanto, amostras expostas a alta saturação de óleo (reservatórios), enquanto valores $GOI < 5\%$ indicam um menor número de grãos com inclusões de óleo e, assim, amostras expostas à baixa saturação de óleo (rotas de migração). Dados $GOI \geq 5\%$ representam uma quantidade suficiente de óleo para permitir uma boa análise geoquímica (MCI).

As amostras selecionadas sofrem inicialmente um rigoroso processo de limpeza, sendo depois esmagadas, destruindo as inclusões e liberando o óleo contido. Dois tipos de extração podem ser utilizados:

(a) extração *on-line*: feita através de um sistema termal MSSV acoplado a um sistema CG-EM (Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa), indicado para hidrocarbonetos $C_5 - C_9$;

(b) extração *off-line*: feita através da utilização do método *crush-leach* em solvente (diclorometano) para hidrocarbonetos mais pesados do que C_{15} (alcanos, aromáticos e biomarcadores).

A grande vantagem do MCI é a obtenção de dados geoquímicos de alta qualidade, diretamente comparáveis a dados geoquímicos convencionais de óleo. Há ainda a vantagem de permitir análises de paleo-óleo em amostras contaminadas por lama de perfuração e análises de paleo-óleo em amostras de poços antigos.

Entre suas principais aplicações destacam-se:

1. identificação de zonas de paleo-óleo;
2. composição do paleo-óleo pré-biodegradação ou *water-washing*;
3. composição do paleo-óleo pré-falhas selantes;
4. detecção de paleocontatos óleo-água;
5. correlações paleo-óleo – rocha geradora;
6. maturação do paleo-óleo.

Com relação à modelagem de bacias, a distribuição de biomarcadores no óleo pode ser usada para inferir características da rocha geradora tais como idade, ambiente de deposição, litologia e maturação termal.

aplicações estimativa das condições pressão-temperatura

Em uma amostra de fluorita do depósito de *Cave-in-Rock* foi estudado um plano particular de inclusões fluidas contendo inclusões de petróleo e inclusões aquosas (fig. 7). Isto sugere que estes paleofluidos foram contemporâneos e podem ser interpretados como dois fluidos imiscíveis em equilíbrio (Guillaume *et al.* 2003).

A TH das inclusões fluidas deveriam ser as mesmas e representativas da temperatura de aprisio-

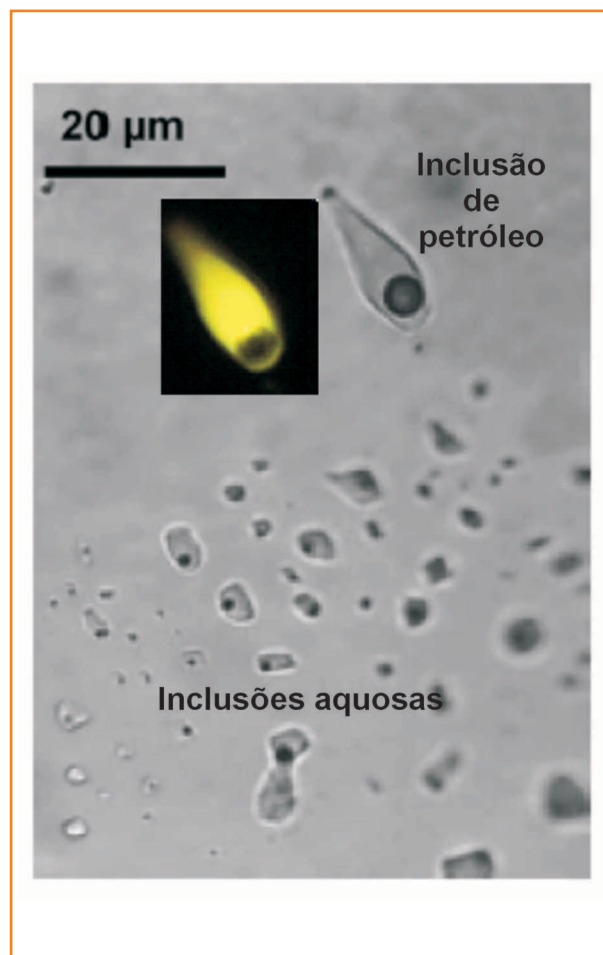


Figura 7

Fotomicrografia de inclusões contemporâneas de petróleo e aquosas em um plano de inclusões de um cristal de fluorita do depósito do tipo MVT de *Cave-in-Rock*, USA. Guillaume *et al.* (2003).

Figure 7

Photomicrograph of petroleum and aqueous contemporaneous fluid inclusions in fluorite crystal from the *Cave-in-Rock* MVT deposit, fluorite-Pb-Zn district, southern Illinois, USA. Guillaume *et al.* (2003).

namento. As inclusões fluidas aquosas se homogeneizam a $145 \pm 2^\circ\text{C}$, enquanto as inclusões de petróleo a $112 \pm 1^\circ\text{C}$. A fração volumétrica da fase vapor (Fv) da inclusão de petróleo, medida através do CLSM é de $9 \pm 0,5\%$ à temperatura ambiente. A transição de fase medida nas inclusões de petróleo representa a TH da fase petróleo. Tendo em vista que a solubilidade da água no petróleo é em torno de 1% em peso a 150°C , correspondendo a um filme (espessura $<0,1$ mm) de água aderido à parede da inclusão, a TH é quase impossível de ser observada por microscópio. Assim, a verdadeira temperatura de homogeneização das inclusões de óleo deve ser maior que $112 \pm 1^\circ\text{C}$ e não pode ser interpretada como temperatura de aprisionamento (Pironon *et al.* 2000; Teinturier *et al.* 2002; Guillaume *et al.* 2003). Desta forma, uma boa aproximação das condições pressão-temperatura de aprisionamento das inclusões é a intersecção da isócora da inclusão de petróleo calculada a partir de $112 \pm 1^\circ\text{C}$ com a isopleta do conteúdo de metano presente nas inclusões aquosas, determinado por análise

Raman ($m\text{CH}_4 = 0,07 \pm 0,007$ m). Desta forma, as condições de aprisionamento das inclusões de petróleo e aquosas coexistentes devem estar em torno de $145 \pm 2^\circ\text{C}$ e 230 ± 15 bar (fig. 8).

estratigrafia de inclusões fluidas

Como exemplo de aplicação do método *Fluid Inclusion Stratigraphy*, mostram-se os dados resultantes da análise de um poço da Bacia de Campos. Foram realizadas análises em 155 amostras de calha entre as profundidades de 2 750 m e 4 480 m pela FIT. Na seção analisada, os intervalos podem ser assim interpretados (fig. 9):

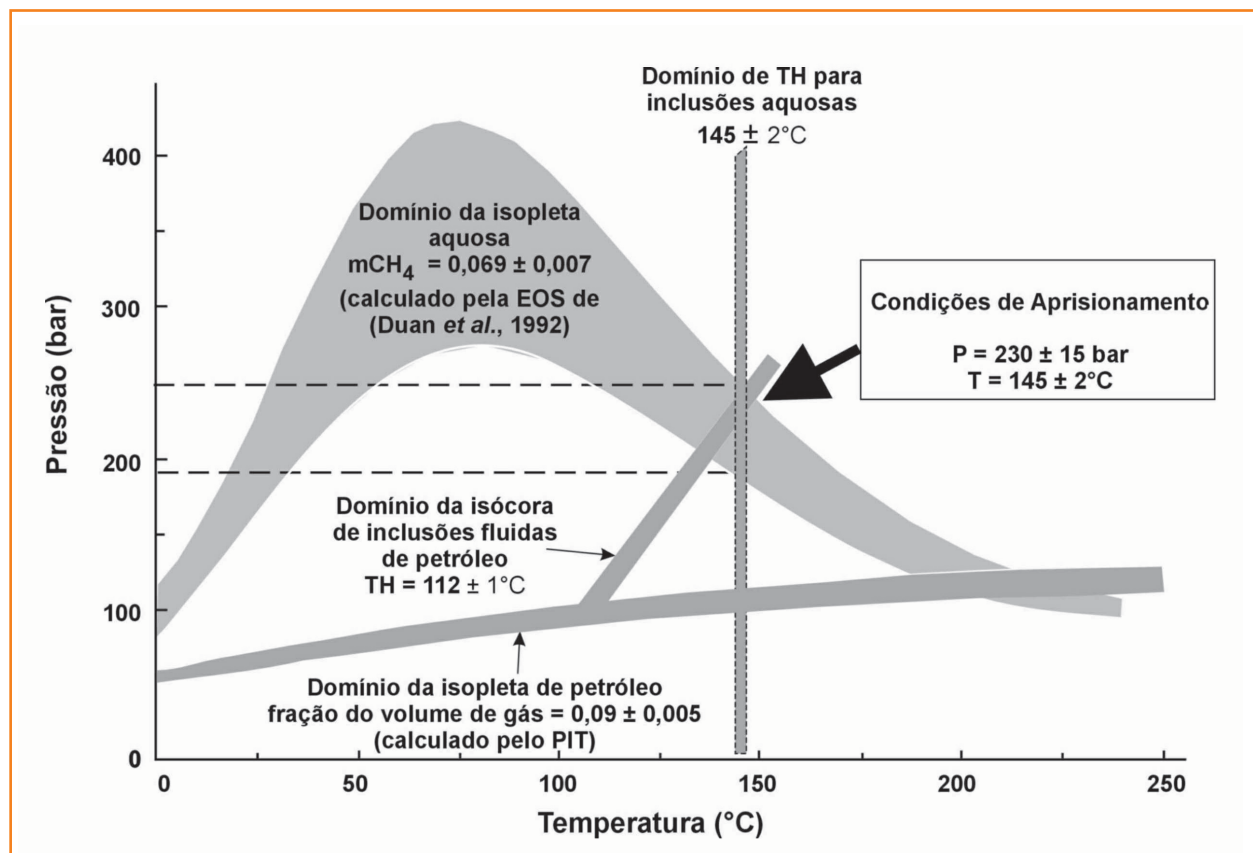
1. acima de 2 840 m observa-se um fraco espectro de gás seco;
2. a zona entre 2 840 m e 3 200 m é caracterizada por espectros de gás seco-gás úmido;
3. no intervalo entre 3 200 m e 3 360 m observam-se espectros de gás condensado que po-

Figura 8

Diagrama pressão-temperatura mostrando as isopletas e isócoras traçadas a partir dos dados obtidos das inclusões aquosas e do petróleo do depósito de fluorita de Cave-in-Rock. Guillaume *et al.* (2003).

Figure 8

8 - pressure-temperature diagram showing isopleths and isochores plotted from data obtained on petroleum and aqueous inclusions from the Cave-in-Rock fluorite deposit (Illinois). Guillaume *et al.* (2003).



dem representar respostas à presença de inclusões fluidas de óleo. Com efeito, várias inclusões de petróleo foram observadas em lâminas delgadas contidas em feldspatos detríticos desta zona. Observam-se também, neste intervalo, que tanto as concentrações anômalas de metano, benzeno, ácido acético e CS_2 + HCS, como a baixa concentração de alquil-nafteno, podem representar um decréscimo da volatilidade devido à biodegradação, confirmado pelos fortes valores de CS_2 . Nesses casos, o benzeno pode ser composto indicador da presença de óleo, pois altos valores de benzeno sugerem amostras contendo inclusões com fase líquida de petróleo e sinais de proximidade de acumulações (*pay*). Anomalias de ácido acético com anomalias de benzeno também indicam acumulação de um componente líquido de petróleo;

4. entre cerca de 3 360 m e 3 500 m, voltam a aparecer espectros de gás seco e gás úmido;

5. no intervalo entre 3 500 m e 3 760 m observam-se espectros de gás condensado com a observação em lâmina delgada de várias inclusões de petróleo em grãos de feldspatos detríticos e no cimento de carbonato; estes dados indicam possivelmente uma atual ou paleocoluna de óleo;

6. entre 3 760 m e 4 000 m de profundidade observam-se somente espectros de gás seco (metano);

7. no intervalo entre 4 000 m e 4 320 m, observam-se espectros de gás condensado e de óleo indicados pelos fortes valores de alquil-nafteno e relativamente fortes de benzeno, sem anomalias de ácido acético. A presença de valores médios de CS_2 pode indicar que o óleo esteja biodegradado. Em lâminas delgadas, várias inclusões de petróleo foram observadas em grãos de quartzo e feldspato detríticos;

8. no intervalo abaixo de 4 300 m observam-se fracos espectros de gás seco indicado por fracos valores de metano.

Potenciais selos foram observados em 2 840 m, 2 960 m, 3 180 m, 3 500 m, 3 680 m e 4 000 m de profundidade.

composição molecular de inclusões fluidas de petróleo

Como exemplo de aplicação da metodologia GOI-MCI tem-se o estudo de caso de um poço da bacia de Campos. A análise GOI de amostras da seção de interesse do reservatório mostrou apenas uma amostra com valores entre 9,6% e 19%, com inclusões de óleo de dimensões de até 15 μm em grãos de quartzo e feldspato detríticos. Isto provavelmente indicaria uma rocha que teve alta saturação de óleo no momento da formação das inclusões fluidas. Na correlação realizada entre o óleo das inclusões e o óleo recuperado através de teste de formação a cabo (RFT) observou-se que o primeiro é de origem marinha enquanto o óleo atual, recuperado pelo RFT, é lacustre e biodegradado, como pode ser sugerido pelos seguintes dados (Coelho e Cerqueira, 2004):

1. Razão tricíclicos C_{26}/C_{25} (fig. 10)

- óleo da inclusão = 0,76, o que indica origem marinha;
- óleo RFT = 1,42, indicando origem lacustre.

2. Razão tricíclicos C_{24}/C_{26} (fig. 10)

- óleo da inclusão aproximadamente igual a 1, o que indica contribuição de matéria-orgânica marinha;
- óleo RFT mostrou baixas razões, implicando em contribuição de matéria-orgânica continental.

3. Razão C_{21}/C_{23} (fig. 10)

- óleo da inclusão aproximadamente igual a 1, indicando uma origem marinha;
- óleo RFT = 0,80, o que indica uma origem lacustre.

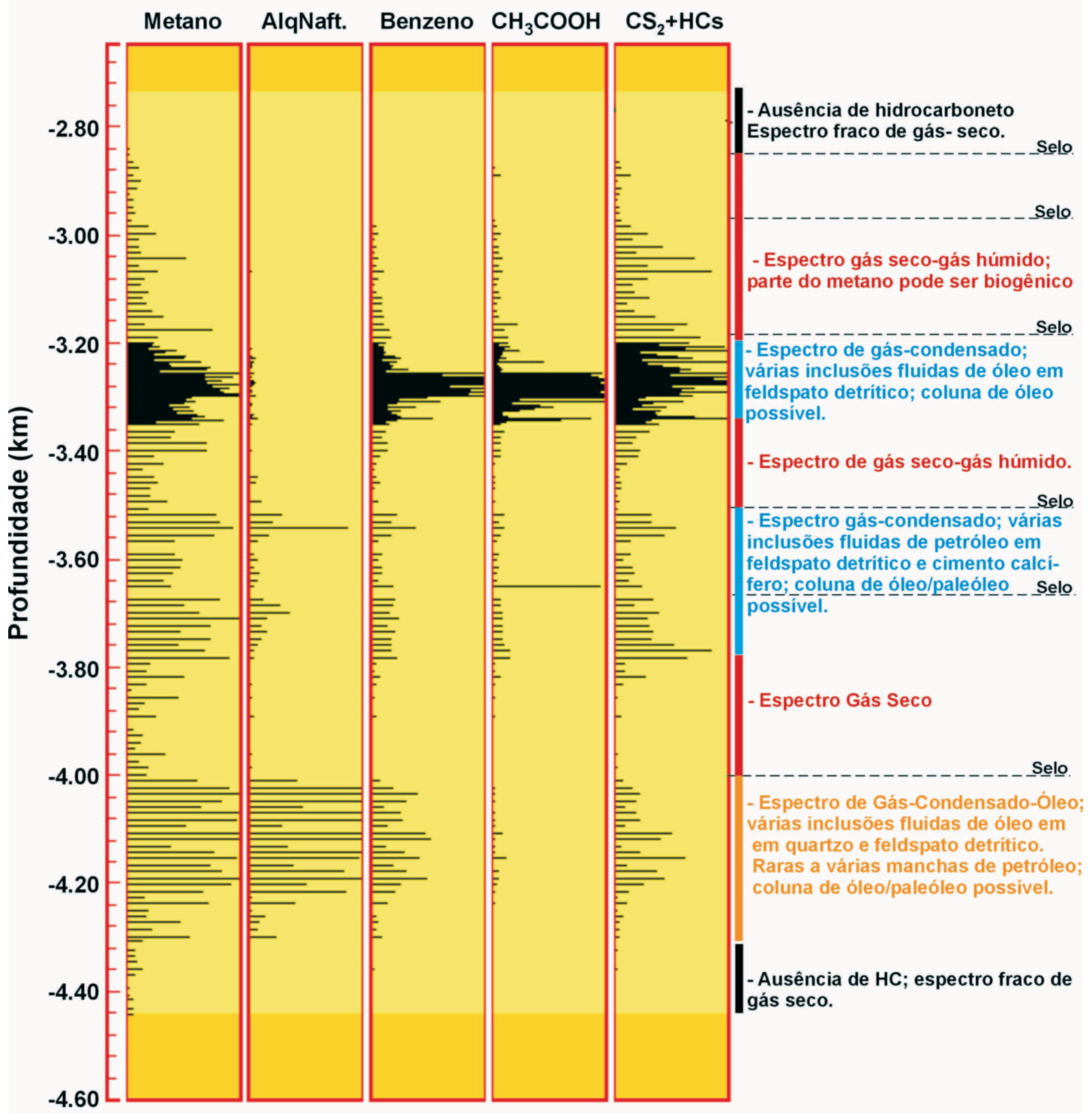


Figura 9 – Perfis de dados FIS com a profundidade de um poço da Bacia de Campos. FIT, 2004.

Figure 9 – FIS tracks with the depth of a Campos Basin well. FIT, 2004).

4. Razão Ts/Tm (fig. 10)

- a. óleo da inclusão > 1 ⇒ marinho;
- b. óleo RFT < 1 ⇒ lacustre.

5. Gamacerano (fig. 10)

- a. óleo da inclusão mostra uma menor abundância indicando origem marinha;
- b. óleo RFT tem moderada concentração indicando tratar-se de um óleo com origem provavelmente lacustre salino.

6. C₃₀ poliprenóides tetracíclicos (Ta e Tb - fig. 10)

- a. óleo da inclusão tem menor abundância em relação aos esteranos, o que indica origem marinha; enquanto

- b. óleo RFT mostra uma maior abundância em relação aos esteranos indicando origem lacustre;

7. Presença de hopano desmetilado no RFT indica que o óleo está biodegradado (fig. 10).

conclusão

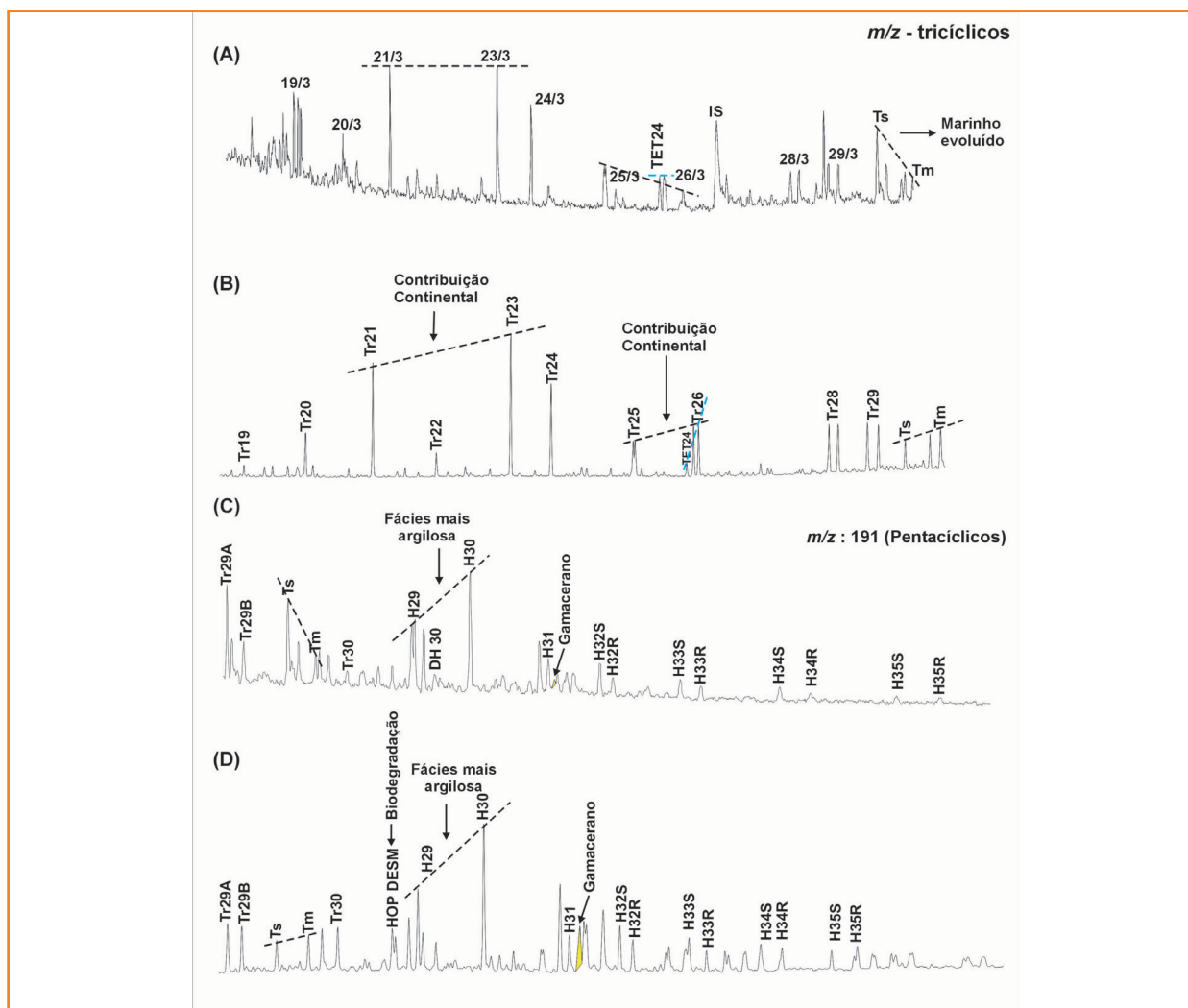
A termodinâmica das inclusões fluidas (TIF) trabalha essencialmente com dados obtidos de diferentes técnicas para definir as condições de pressão-temperatura de formação das inclusões fluidas e, por conseguinte, as condições das primeiras cargas de óleo no reservatório. Estas infor-

Figura 10

(a) e (c) óleo da inclusão fluida; (b) e (d) óleo do teste de formação (RFT). As razões (C₂₁/C₂₁, C₂₆/C₂₅, C₂₄/C₂₆ e Ts/Tm) indicam que o óleo da inclusão fluida é marinho enquanto o do teste é de formação lacustre. A razão H₂₉/H₃₀ indica ambos os óleos uma rocha geradora argilosa. O óleo da inclusão mostra um pequeno pico de gamacerano enquanto o óleo RFT mostra um pico moderado, indicando assim que ele é provavelmente um óleo lacustre salino. A presença de hopano desmetilado no óleo RFT indica que o óleo é biodegradado. Coelho e Cerqueira, 2004.

Figure 10

(a) and (c) fluid inclusion oil; (b) and (d) repeated formation test (RFT) oil. The C₂₁/C₂₁, C₂₆/C₂₅, C₂₄/C₂₆ and Ts/Tm ratios indicate that the fluid inclusion oil is marine while the formation test oil is lacustrine; The H₂₉/H₃₀ ratio indicates for both oils an argillaceous source rock. The fluid inclusion oil is marine, while the formation test oil is lacustrine. The fluid inclusion oil shows a small pick of gamacerane, while RFT oil shows a moderate pick, thus indicating that it is probably a saline lacustrine oil. The presence of demethylated hopane in RFT oil indicates that the oil is biodegraded. Coelho and Cerqueira, 2004.



mações são importantes para a calibração de modelos para aplicação em bacias sedimentares.

A estratigrafia de inclusões fluidas (FIS) é uma rápida metodologia para detectar a presença de óleo em um poço, através do registro da química dos fluidos que estavam presentes no momento da formação das inclusões fluidas em rochas siliciclásticas e/ou carbonáticas. O método permite obter informações valiosas como a presença ou não de paleo-acumulações de óleo no poço estudado, a presença ou ausência de paleorotas de migração, paleocontatos óleo-água e a presença ou a ausência de selos, dentre outros. Tal metodologia é utilizada principalmente em poços onde não foram detectados indícios de óleo por métodos convencionais. Atualmente as análises são realizadas no laboratório do FIT (Estados Unidos).

A terceira metodologia apresentada (GOI/MCI) trata da caracterização geoquímica dos óleos das inclusões fluidas presentes em minerais hospedeiros como grãos de quartzo e feldspatos em reservatórios siliciclásticos. É uma metodologia semelhante à utilizada para óleos obtidos em testes de formação, mas com uma importante exceção: o volume das amostras é infinitamente pequeno em comparação com o volume dos testes de formação e não há riscos de contaminação, uma vez que as inclusões representam um sistema fechado. Esta metodologia, desenvolvida no CSIRO, torna possível se obterem informações importantes sobre a composição dos paleo-óleos permitindo que se estabeleçam correlações do paleo-óleo com o óleo atual, do paleo-óleo com o óleo da rocha geradora, a definição da idade da rocha geradora, a definição do ambiente de deposição, a litologia e a maturação térmica durante a geração.

referências bibliográficas

AIZAWA, J. Relationship between vitrinite reflectivity and paleogeotemperature based on fluid inclusions in the southwestern coalfields of Japan. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COAL SCIENCE, 1989, Japan. **Proceedings...**[S.l.: s.n.], 1989, p. 93–96.

APLIN, A. C.; MACLEOD, G.; LARTER, S. R.; PEDERSEN, K. S.; SORENSEN, H.; BOOTH, T. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 16, n. 2, p. 97-110, Mar. 1999.

BARCLEY, S. A.; WORDEN, R. H.; PARNELL, J.; HALL, D. L.; STERNER, S. M. Assessment of fluid contacts and compartmentalization in sandstone reservoirs using fluid inclusions: An example from the Magnus Oil Field, North Sea. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 84, n. 4, p. 489-504, 2000.

BARKER, C. E.; GOLDSTEIN, R. H. Fluid inclusion technique for determining maximum temperature and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. **Geology**, Boulder, Colo., v. 18, p. 1003-1006, 1990.

BARKER, C. E.; GOLDSTEIN, R. H. Fluid inclusion technique for determining maximum temperature and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer - reply: **Geology**, Boulder, Colo., v. 19, p. 1242, 1991.

BARRÈS, O.; BURNEAU, A.; DUBESSY, J.; PAGEL, M. Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusions analysis. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 41, p. 1000-1008, 1987.

BODNAR, R. J.; R. C. BURRUSS. Fluid inclusion technique for determining maximum temperature and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer – comment. **Geology**, Boulder, Colo., v. 19, p. 1241-1242, 1991.

BONE, Y.; N. J. RUSSELL. Correlation of vitrinite reflectivity with fluid inclusion microthermometry.

- Assessment of the technique in the Cooper/Eromanga basins, South Australia. **Australian Journal of Earth Sciences**, Victoria, v. 35, p. 567-570, 1988.
- BURRUSS, R. C. Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. In: HOLLISTER, L. S.; CRAWFORD, M. L. (Eds.). **Fluid inclusions: Applications to Petrology**. Toronto: Mineralogical Association of Canada, 1981. p. 138-156. (Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 6).
- BURRUSS, R. C.; CERCONE, K. R.; HARRIS, P. M. Fluid inclusion petrography and tectonic-burial history of the al ali nº 2 well: Evidence for the timing of diagenesis and migration, northern Oman foredeep. **Geology**, Boulder, Colo., v. 11, p. 567-570, 1983.
- BURRUSS, R. C.; CERCONE, K. R.; HARRIS, P. M. Timing of hydrocarbon migration: Evidence from fluid inclusions in calcite cements, tectonics and burial history. In: SCHENEIDERMANN, N. M.; HARRIS, P. M. (Eds.). **Carbonate cements**. Calgary: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1985. p. 277-289. (Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 36).
- BURRUSS, R. C. Paleotemperatures from fluid inclusions: advances in theory and technique. In: NAESER, N. D.; MCCULLOH, T. H. (Eds.). **Thermal history of Sedimentary Basins: methods and case histories**. New York, 1989. p. 119-131.
- COELHO, C. E. S.; CERQUEIRA, J. R. Utilização da composição molecular do óleo de inclusões fluidas na modelagem de bacias. In: SIMPÓSIO DE MODELAGEM DE BACIAS, 2., 2004, Angra dos Reis, RJ. **[Trabalhos apresentados]...** [S.l.: s.n.], 2004. Apresentação oral.
- DUAN, Z.; MOLLER, N.; GREENBERG, J.; WEARE, J. H. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 4, p. 1451-1460, Mar. 1992.
- DUBESSY, J.; BUSCHAERT, S.; LAMB, L.; PIRONON, J.; THIERY, R. Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 173, p. 193-205, 2001.
- EADINGTON, P. J.; HAMILTON, P. J.; BAI, G. P. Fluid history analysis a new concept for prospect evaluation. **Australian Petroleum Exploration Association Journal**, Adelaide, v. 31, p. 282-294, 1991.
- EADINGTON, P. J.; LISK, M.; KRIEGER, F. W. **Identifying oil well sites, United States**. PI 5543616, 1996.
- FIT - FLUID INCLUSION TECHNOLOGIES. **PEROBA 1: A Stratigraphic reconstruction of bulk volatile chemistry from fluid inclusions**. Broken: [s.n.], 2004. Relatório interno.
- GEORGE, S. C.; LISK, M.; EADINGTON, P. J.; KRIEGER, F. W.; QUEZADA, R. A.; GREENWOOD, P. F.; WILSON, M. A. **Fluid inclusion record of early oil preserved at Jabiru Field, Vulcan Sub-Basin**. [S.l.: s.n.], 1997a. p. 66-71. (Exploration Geophysics, 28).
- GEORGE, S. C.; GREENWOOD, P. F.; LOGAN, G. A.; QUEZADA, R. A.; PANG, L. S. K., LISK, M.; KRIEGER, F. W.; EADINGTON, P. J. Comparison of palaeo oil charges with currently reservoir hydrocarbons using molecular and isotopic analyses of oil-bearing fluid inclusions: Jabiru oil field, Timor Sea. **Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal**, [S.l.], v. 37, n. 1, p. 490-504, 1997b.
- GEORGE, S. C.; KRIEGER, F. W.; EADINGTON, P. J.; QUEZADA, R. A.; GREENWOOD, P. F.; EISENBERG, L. I.; HAMILTON, P. J.; WILSON, M. A. Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions trapped in quartz grains and live oil from the Toro Sandstone, Papua New Guinea. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 3/4, p.155-173, Feb. 1997c.
- GEORGE, S. C.; LISK, M.; EADINGTON, P. J.; QUEZADA, R. A. Geochemistry of a palaeo-oil column: octavius 2, vulcan sub-basin. In: PETROLEUM EXPLORATION SOCIETY OF AUSTRALIA SYMPOSIUM, 1998, Perth. **Proceedings...** The Sedimentary Basins of Western Australia 2, In: PURCELL, P. G.; PURCELL, R. R. (Eds.) Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australia Symposium, Perth, W A, 1998a. p. 195-210.
- GEORGE, S. C.; LISK, M.; SUMMONS, R. E.; QUEZADA, R. A. Constraining the oil charge history of the South Pepper oilfield from the analysis of oil-bearing

- fluid inclusions. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 29, n. 1/3, p. 631-648, 1998b
- GEORGE, S. C.; EADINGTON, P. J.; LISK, M.; QUEZADA, R. A. Geochemical comparison of oil trapped in fluid inclusions and reservoir oil in Blackback oil-field, Gippsland Basin, Australia. **Petroleum Exploration Society of Australia Journal**, Adelaide, v. 26, p. 64-81, 1998c.
- GEORGE, S.C.; EADINGTON, P. J.; LISK, M.; QUEZADA, R. A. Evidence for an early, marine-sourced oil charge to the Bayu Gas-Condensate Field, Timor Sea. In: KEEP, M.; MOSS, S. J. (Eds.). **The Sedimentary Basins of Western Australia**. Perth: Petroleum Exploration Society of Australia, 2002a. p. 465-474, v. 3.
- GEORGE, S. C.; VOLK, H.; RUBLE, T. E.; BRINCAT, M. P. Evidence for an unusual oil family in the Nancar Trough area, Timor Sea. **Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal**, [S.l.], v. 42, n. 1, p. 387-404, 2002b.
- GEORGE, S. C.; LISK, M.; EADINGTON, P. J. Fluid inclusion evidence for an early, marine-sourced oil charge prior to gas-condensate migration, Bayu-1, Timor Sea, Australia. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 21, n. 9, p. 1107-1128, Nov. 2004a.
- GEORGE, S. C.; VOLK, H.; AHMED, M. Oil-bearing fluids inclusions: geochemical analysis and geological applications. **Acta Petrologica Sinica**, China, v. 20, n. 6, p. 1319-32, 2004b.
- GOLDSTEIN, R. H.; REYNOLDS, T. J. **Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals**. Tulsa, Okla.: Society for Sedimentary Geology. 1994. 199 p. (Society for Sedimentary Geology Short Course, 31).
- GUILLAUME, D.; TEINTURIER, S.; DUBESSY, J.; PIRONON, J. Calibration of methane analysis by raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 194, p. 41-49, 2003.
- HADLEY, S.; HALL, D.; STERNER, M.; WELLS, S. Hydrocarbon pay delineation and product characterization with fluid inclusions: examples from East Coast Canada and Western Canada Sedimentary Basin. **Canadian Well Logging Society**, Calgary, v. 1, p. 2-4, 1997.
- HADLEY, S.; HALL, D. L.; WELLS, S.; STERNER, M. Application of fluid inclusion stratigraphy (FIS) to seal, pay delineation, and product risk: sour gas reservoirs, Devonian reefs. In: GEO-TRIAD'98, 1998, Calgary, Alberta. **Abstract with programs...**, [S.l.: s.n.], 1998. p. 306-307.
- HALL, D. L.; STERNER, S. M.; SHENTWU, W.; WAGNER, P. D.; HADLEY, S.; HAY, B. P. **Applying fluid inclusions to petroleum exploration and production problems**. Washington: American Chemical Society, 1998. p. 49, v. 215.
- HORSFIELD, B., McMILLANS, R. L. Geothermometry and geochemistry of aqueous and oil-bearing fluid inclusions from Fateh Field, Dubai. In: SCHENK, P. A.; DELEEUW, J. W.; LIJMBACH, G. S. M. (Eds.). **Advances in Organic Geochemistry**. New York: Pergamon Press, 1984. p. 733-740.
- LEISCHNER, K.; WELTE, D. H.; LITCKE, R. Fluid inclusions and organic maturity parameters as calibration tools in basin modeling. In: DORE, A. G. (Ed.). **Basin modelling: advances and applications** [S.l.:s.n.] 1993. p. 161-172 (National Petroleum Foundation Special Publication, 3).
- LIU, K.; EADINGTON, P. J.; KENNARD, J. M.; MIDDLETON, H. A.; GEORGE, S. C.; AHMED, M.; COPE, P. Oil migration in the Vulcan Sub-basin, Timor Sea, investigated using GOI and FIS Data. In: TIMOR SEA PETROLEUM GEOSCIENCE SYMPOSIUM, **Proceedings of...** Darwin: Northern Territory Geological Survey, 2004. p. 333-351. (Northern Territory Geological Survey, Special Publication, 1)
- MUNZ, I. A. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. **Lithos**, Amsterdam, v. 55, n. 1, p. 251-270, Jan. 2001.
- MUNZ, I. A.; WANGENA, M.; GIRARDB, J. P.; LACHARPAGNEC, J-C. JOHANSENA, H. Pressure-temperature-time-composition P-T-t-X constraints of multiple petroleum charges in the Hild field, Norwegian North Sea. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 21, n. 8, p. 1043-1060, Sept. 2004
- PAGEL, M.; BRAUN, J.; DISNAR, J. R.; MARTINEZ, L.; RENAC, C.; VASSEUR, G. Thermal history constraints from studies of organic matter, clay minerals, fluid

- inclusions, and apatite fission tracks at the Ardeche Paleo-Margin (BA1 Drill Hole, GPF Program), France. **Journal of Sedimentary Research**, Tulsa, Okla., v. 67, p. 235-245, 1997.
- PARNELL, J.; MIDDLETON, D.; HONGHAN, C.; HALL, D. Hydrocarbon exploration and reservoir compartmentation in the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland: Application of fluid inclusion stratigraphy. In: CSEG CONFERENCE, 2000. **Anais eletrônicos...** [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em: <<http://www.cseg.ca/conferences/2000/2000abstract/681.PDF>>. Acesso em: 11 maio 2004.
- PIRONON J. Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction. **Acta Petrologica Sinica**, China, v. 20, n. 6, p. 1333-1342, 2004.
- PIRONON, J.; THIERY, R.; OUGOUGDAL, M.A.; TEINTURIER, S.; WALGENWITZ, F. FT-IR measurements in petroleum inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. **Geofluids**, [S.l.], v. 1, p. 2-10, 2001.
- PIRONON, J.; THIERY, R.; TEINTURIER, S.; WALGENWITZ, F. Water in petroleum inclusions: Evidence from raman and FT-IR measurements, PVT, consequences. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 69/70, p. 663-668, 2000.
- PIRONON, J.; CANALS, M.; DUBESSY, J.; WALGENWITZ, F.; LAPLACE-BUILHE, C. Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. **European Journal of Mineralogy**, Germany, v. 10, n. 6, p. 1143-1150, 1998.
- PIRONON, J.; SAWATZKI, J.; DUBESSY, J. NIR FT-Raman and FT-IR of fluid inclusions: Comparisons with VIS raman and FT-IR microspectroscopies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 55, n. 12, p.3885-3891, Dec. 1991.
- ROEDDER, E. **Fluid inclusions**. Washington: Mineralogical Society of America, 1984. 646 p. (Reviews in Mineralogy, 12).
- ROSS, A.; EADINGTON, P. J. **Palaeo-oil zones and stepwise fill of wells Peroba-2 and-3, offshore Campos Basin, Brazil**. [S.l.: s.n.], 2004. (CSIRO Petroleum Confidential Report, n. 4-79).
- SANSON, I.; ANDERSON, A.; MARSHALL, D. **Fluid inclusions: analysis and interpretation**. Ottawa, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 2002. 370 p. (Short Course, 32).
- TEINTURIER, S.; PIRONON, J.; WALGENWITZ, F. Fluid inclusions and PVTX modelling: examples from the Garn Formation in well 6507/2-2, Haltenbanken, Mid-Norway. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 19, n. 6, p. 755-765, Jun. 2002.
- THIÉRY, R.; PIRONON, J.; WALGENWITZ, F.; MONTEL, F. Individual characterization of petroleum fluid inclusions (composition and P-T trapping conditions) by microthermometry and confocal laser scanning microscopy: inferences from applied thermodynamics of oils. **Marine and Petroleum Geology**, Guildford, v. 19, n. 7, p.847-859, Aug. 2002.
- THIÉRY, R.; PIRONON, J.; WALGENWITZ, F.; MONTEL, F. PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamic): a new modeling tool for the characterization of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 69-70, p. 701-704, 2000.
- TOBIN, R. C.; CLAXTON, B. L. Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: A new calibration of old techniques. **American Association of Petroleum Geologists. Bulletin**, Tulsa, Okla., v. 84, n. 10, p. 1647-1665, 2000.
- TOURAY, J.-C.; BENY, C.; DUBESSY, J.; GUILHAUMOU, N. Microcharacterization of fluid inclusions in minerals by raman microprobe. **Scanning Electron Microscopy**, [S.l.], v. 1, p. 103-118, 1985.
- VISSER, W. Maximum diagenetic temperature in a petroleum source rock from Venezuela by fluid inclusion geothermometry. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 37, p. 95-101, 1982.
- VOLK, H.; GEORGE, S. C.; LISK, M.; KILLOPS, S. D.; AHMED, M.; QUEZADA, R. A. Charge histories of petroleum reservoirs in the Gippsland and Taranaki Basins - evidence from the analysis of oil inclusions and crude oils. In: HILL, K. C.; BERNECKER, T. (Eds). In: EASTERN AUSTRALIAN BASINS SYMPOSIUM: a refocused energy perspective for the future, 2001. **Anais...** [S.l.]: Petroleum Exploration Society of

Australia, 2001. p. 413-422. (Petroleum Exploration Society of Australia. Special Publication).

VOLK, H.; GEORGE, S. C.; KILLOPS, S. D.; LISK, M.; AHMED, M.; QUEZADA, R. The use of fluid inclusion oils to reconstruct the charge history of petroleum reservoirs an example from the Taranaki Basin. In: PETROLEUM CONFERENCE PROCEEDINGS, 2002, Wellington, New Zealand. **Proceedings...** Wellington, New Zealand: Crown Minerals, 2002. p. 221-233.

VOLK, H.; GEORGE, S. C.; BOREHAM, C. J.; KEMPTON, R. H. Geochemical and compound specific carbon isotopic characterization of fluid inclusion oils from the offshore Perth Basin, Western Australia: implications for recognizing effective oil source rocks. **APPEA Journal**, Australia, v. 44, p. 223-239, 2004

VOLK, H.; GEORGE, S. C.; MIDDLETON, H.; SCHOFIELD, S. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland - Evidence for previously unrecognized petroleum source rocks. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 36, n.1, p. 29-51, 2005.

WOPENKA, B.; PASTERIS, J. D.; FREEMAN, J. J. Analysis of fluid inclusions by Fourier transform infrared and raman microspectrometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Oxford, v. 54, n. 3, p. 519-533, Mar. 1990.

expanded abstract

This paper presents a review of three analytical methods for fluid inclusions studies that are being installed in the Geochemical Division of the Petrobras Research Center (Cenpes): Fluid Inclusion Thermodynamics (FIT), Fluid Inclusion Stratigraphy (FIS) and Molecular Composition of Inclusions (MCI).

The Fluid Inclusion Thermodynamics has the purpose of establishing the thermo-barometric reconstruction of the paleo-oil trapping in order to provide P-T parameters for basin calibration and/or reservoirs models. Several techniques are necessary to achieve this objective.

The first technique is petrography, which describes the different inclusion populations regarding their textural relationships, in cements, detritic grains – overgrowth contacts and microfractures), and the composition at room temperature by examining the thin sections on optical microscope under both transmitted and UV light in order to check the presence of petroleum inclusions (since aromatic compounds create light emission under Hg light illumination - fluorescence), and aqueous and gas inclusions, which are non-fluorescent. This information can indicate the timing of reservoir filling and/or migration relative to the diagenetic sequence. Microthermometry, the second technique, measures the temperatures of phase transitions which occur inside the inclusion under heating and cooling runs. The most useful phase transition for oil inclusions is the homogenization temperature (TH), which indicates their minimum trapping temperatures and pressures. The third technique is the Raman Analysis of aqueous inclusion in order to check the presence of CH₄, since it greatly influences P-T interpretation. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), the fourth technique, analyzes individual petroleum fluid inclusion, with the objective to define compositional data related to gas content (CH₄ and CO₂) and alkanes. Another application of the FT-IR technique is to determine the bulk homogenization of petroleum inclusions that contain a thin film of water adhered to the inclusion wall. Coupled with a heating stage, FT-IR analysis allows us to observe the decrease of the water stretching band (3400 cm⁻¹) with the temperature increase of the stage. The fifth technique consist of finding out the gas vol. % of the oil inclusion at a given temperature by measuring the volume of the liquid oil (fluorescent) and the diameter of the spherical gas bubble (non fluorescent) of the inclusion by

using Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM). The final step is to define the trapping P-T conditions of the inclusions. In the case of methane-bearing aqueous fluid inclusions no equation of state is available for calculating their isochores above the TH, but knowing methane concentration by Raman analysis at few degrees above the TH, constrains the homogenization pressure (PH) of the inclusion. The isopleth is calculated using a thermodynamic model and the isochores is drawn from the PH-TH point parallel to the isochores of a methane free fluid of the H₂O-NaCl system, which has the same TH and salinity. In the case of oil fluid inclusions, the modeling tool – PIT- allows us to estimate their composition and calculate their isochores and isopleth curves using the bubble-filling degree data at a given temperature combined with TH data. As a result a good approximation of the P-T trapping conditions is the intersection of the petroleum inclusion isochores with the isopleth of the methane-saturated aqueous inclusion at trapping conditions, or with the isochores of the methane-under-saturated aqueous inclusion at trapping conditions.

Fluid Inclusion Stratigraphy is a stratigraphic mapping of paleofluid chemistries by means of bulk mass spectrometric analysis of fluid inclusion volatile species (inorganic and organic up to C₁₃) present in rotary-core, cutting or side-wall samples. FIS data is used to screen many samples in a well that didn't show indices by conventional techniques. Depth plots of critical species and compound ratios integrated with electric logs indicate petroleum inclusion distribution, seals and proximal pay.

Reliable geochemical information of similar quality to conventional analyses of crude oils and source rocks can be obtained from oil-bearing fluid inclusions trapped in quartz or feldspar framework grains or cements, or in carbonate cements. The oil trapped in the inclusions is extracted and analyzed, according to the Molecular Composition of Inclusions (MCI) procedure. Before the extraction, it is necessary to select the samples suitable for this type of analysis. A petrographic method that records the abundance of oil-bearing inclusions in sandstone samples (GOI) is used to measure the percentage of quartz and feldspar (framework) grains that contain oil inclusions within a thin section prepared from either core or cuttings material. This percentage is related to oil saturation, which is simply the measure of how many pores are filled with oil and allows the GOI count to be used as an indicator of relative oil saturation. Based on an

empirical database from known oil fields a threshold GOI value of 5% has been established for rocks that have been exposed to high oil, whilst values of <1% can be related to rocks on a migration path that have not been exposed to high oil saturation. Samples with GOI values > 5% are reduced to single grains and any traces of residual formation fluids removed from the outside of grains. Mineral grains are crushed to release oil by both on-line MSSV apparatus followed by GC-MS analysis for C₃-C₁₄ hydrocarbon distributions and crushing under solvent for off-line analysis with subsequent GG-MS for >C₁₅ alkanes, aromatic

hydrocarbons and biomarkers. The advantages of oil inclusion analysis is that it avoids contamination from drilling fluids and it has an ability to analyze oil in exploration boreholes retrospectively, as well as it analyzes samples of oil that may not be available except in fluid inclusions because of oil displacement from a reservoir by gas, biodegradation in the reservoir, water washing in the reservoir, etc. All geochemical compounds and ratios used in analyzing samples of liquid oil can be determined on fluid inclusion oils, thus allowing oil-source correlations, oil-oil correlations, and determination of maturity to be defined.

autor author



Carlos Eduardo Silva Coelho

Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)

Gerência da Geoquímica

e-mail: cescoelho@petrobras.com.br

Carlos Eduardo Silva Coelho Nasceu em 13 de julho de 1959 em São Luís (MA), graduou-se em Geologia pela Universidade de Brasília em 1983, com Mestrado em Geologia Econômica e Prospecção da Universidade de Brasília em 1987 (Título da Dissertação, “Contribuição ao Estudo da Gênese da Jazida de Fluorita de Tanguá - Estado do Rio de Janeiro”), e Doutorado em Metalogenia pela *Université d’Orléans*, França em 1994 (Título da Tese: “*Genèse des Fluides dans les Zones Déformées et Minéralisées en Or de la Ceinture de Roches Vertes de Rio Itapicuru (Brésil): Gisements de Fazenda Brasileiro et Fazenda Maria Preta. Une Reconstitution basée sur l’étude des inclusions fluides dans leur contexte structurel*”). Foi geólogo do Departamento Nacional da Produção Mineral/Diretoria de Exploração Mineral, no período 1984 a 1996 onde, além de acompanhar projetos de mapeamento geológico, foi co-editor da coleção “Os Principais Depósitos Mineraiis do Brasil” (volume II - Ferro e Metais da Indústria do Aço, volume III - Metais Básicos Não Ferrosos, Ouro e Alumínio, volumes IVA - Gemas e Rochas Ornamentais, e IVB - Mineraiis e Rochas Industriais). Foi professor substituto na Universidade de Brasília onde lecionou as disciplinas “Geologia Geral” para o curso de Graduação em Geologia e “Inclusões Fluidas” para o curso de pós-graduação. Foi pesquisador visitante (CNPq) junto ao Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia (CPGG) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e professor visitante do curso de pós-graduação em Geologia do Instituto de Geociências da UFBA, onde lecionou diversas disciplinas dentre as quais “Inclusões Fluidas” e implantou o Laboratório de Inclusões Fluidas do CPGG/UFBA (1996-2002). Geólogo Pleno da Petrobras, lotado no Cenpes/Pesquisa e Desenvolvimento de Exploração (PDEXP)/Geoquímica desde dezembro de 2003 com a função principal de implantar o Laboratório de Inclusões Fluidas.