

SÉRIES NATURAIS: APLICAÇÃO NO ESTUDO DA GERAÇÃO E EXPULSÃO DO PETRÓLEO E NO MAPEAMENTO DE OIL-KITCHENS

NATURAL SERIES: PETROLEUM GENERATION AND EXPULSION ASSESSMENT AND OIL-KITCHENS MAPPING

SERIES NATURALES: APLICACIÓN EN EL ESTUDIO DE LA GENERACIÓN Y EXPULSIÓN DEL PETROLEO Y EN EL MAPEAMIENTO DE OIL-KITCHENS

*Félix Thadeu T. Gonçalves¹
Carla Viviane Araújo¹
Henrique Luiz de B. Penteado¹
Gilvan Pio Hamsi Jr.²
Elisdiney Sefora T. da Frota¹
Ana Lúcia Soldan³*

RESUMO

O estudo de séries naturais aplicado às rochas geradoras consiste na análise integrada do comportamento dos parâmetros geoquímicos indicadores da geração e expulsão do petróleo em função da profundidade e do grau de maturação. Com isto é possível definir com maior precisão a localização e a extensão das *oil-kitchen(s)* de um sistema petrolífero. Para este estudo, são utilizados dados de análises rotineiras de carbono orgânico total (COT), pirólise *Rock-Eval* e petrografia orgânica (reflectância da vitrinita). A interpretação destes dados e dos parâmetros geoquímicos resultantes é apresentada resumidamente. Discute-se o comportamento teórico desses parâmetros com o aumento da maturação e as aplicações e limitações dos estudos de séries naturais. O emprego desta metodologia é exemplificado por dois estudos aplicados a rochas geradoras de bacias brasileiras: 1) folhelhos lacustres do Eocretáceo de uma bacia da costa leste e 2) folhelhos marinhos albonomanianos de uma bacia marginal do nordeste. Nos dois casos, a análise conjunta dos dados permitiu definir o topo da janela de geração na profundidade a partir da qual os valores de COT, potencial gerador e índice de hidrogênio começam a diminuir, enquanto os valores de índice de produção (IP) e taxa de transformação (TT) aumentam. A profundidade do início do processo de expulsão foi definida como sendo aquela em que as curvas de IP e TT divergem. Determinou-se, também, o nível de maturação (valores de Ro% e Tmax) correspondente ao início da geração e da expulsão do petróleo de cada rocha geradora.
(Originais recebidos em 27.05.96.)

¹ Setor de Geoquímica (SEGEQ), Divisão de Exploração (DIVEX), Centro de Pesquisas (CENPES), Avenida 1, Quadra 7, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
e-mail: felix@cenpes.petrobras.com.br; carla@cenpes.petrobras.com.br; Henrique.DE-BARROS-PENTEADO@ifp.fr; elis@cenpes.petrobras.com.br

² E&P - SE/AL, Gerência de Interpretação (GEINT), Rua do Acre, 2504, Siqueira Campos, CEP 49000-000, Aracaju, SE, Brasil.
e-mail: gilvan@ep-seal.petrobras.com.br

³ Divisão de Geologia e Engenharia de Reservatório (DIGER), Centro de Pesquisas (CENPES), Avenida 1, Quadra 7, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ABSTRACT

The study of natural series applied to petroleum source rocks consists of the integrated analysis of the behavior of geochemical parameters indicating petroleum generation and expulsion as a function of the depth and degree of maturation. It is possible to define the location and extension of the oil-kitchen(s) of an oil system with greater accuracy.

Data from routine analyses of total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis and organic petrography (vitrinite reflectance) are used. The interpretation of this data and the resulting geochemical parameters are shown in a summarized form. The theoretical behavior of this data with increasing maturation is discussed, together with the applications and limitations of the study of natural series. The use of this method is exemplified by two studies applied to source rocks in Brazilian basins: 1) Early Cretaceous lacustrine shales occurring in a basin on the east coast, and 2) Albian-Cenomanian marine shales located in a marginal basin in the northeast. In both cases, a joint analysis of the data enabled the definition of the top of the generation window at the depth from which the TOC values, source potential and hydrogen index started to fall, while the production index (PI) and transformation rate (TT) values began to rise. The depth of the onset of the expulsion process was defined as being the one where the PI and TT curves diverge. The maturation level (Ro% and Tmax) was also determined corresponding to the onset of petroleum generation and expulsion in each source rock.
(Expanded abstract available at the end of the paper.)

RESUMEN

El estudio de series naturales aplicado a las rocas madres consisten en el análisis integrado del comportamiento de los parámetros geoquímicos indicadores de generación y expulsión del petróleo en función de la profundidad y del grado de maduración. Es posible definir con más precisión la localización y extensión de la(s) oil-kitchen(s) de un sistema petrolífero.

Se utilizan datos de análisis rutineros de carbono orgánico total (COT), pirólisis Rock-Eval y petrografía orgánica (reflectancia de la vitrinita). La interpretación de estos datos con parámetros geoquímicos resultantes es presentada resumidamente. Se discuten, aquí, el comportamiento teórico de esos parámetros con el aumento de la maduración y las aplicaciones y limitaciones de los estudios de series naturales. El empleo de esta metodología es ejemplificado por dos estudios aplicados a rocas generadoras de cuencas brasileñas: 1) folículos lacustres de eocretácicos de una cuenca de la costa leste y 2) folículos marinos albo-cenomanianos de una cuenca marginal del nordeste. En los dos casos, el análisis conjunto de los datos ha permitido definir el tope de la ventana de generación en la profundidad a partir de la cual los valores de COT, potencial generador e índice de hidrógeno empiezan a disminuir, mientras los valores de índice de producción (IP) y tasa de transformación (TT) a aumentar. La profundidad del inicio del proceso de expulsión fue definida como aquella en la cual las curvas de IP y TT difieren. Se ha determinado, además, el nivel de maduración (valores de Ro% y Tmax) correspondiente al inicio de la generación y de la expulsión del petróleo de cada roca generadora.

1. INTRODUÇÃO

A aplicação do conceito de sistema petrolífero (*Petroleum System*; Magoon, 1988) na exploração de hidrocarbonetos requer o estabelecimento das relações espaciais e temporais entre rochas geradoras e trapas.

A geoquímica orgânica, quando integrada a outras disciplinas, é uma poderosa ferramenta auxiliar na delimitação das áreas onde as rochas geradoras alcançaram condições térmicas adequadas à geração e expulsão de quantidades significativas de petróleo. Estas áreas, conhecidas como “cozinhas” de geração do óleo (*oil-kitchens*) têm sido comumente delimitadas com base em dados de maturação, admitindo-se que a formação do petróleo se dá nas áreas onde a rocha geradora alcançou um grau de evolução térmica correspondente a valores de reflectância da vitrinita superiores a 0,60%Ro (Dow, 1974).

Embora válida como abordagem preliminar, a utilização do valor de 0,6%Ro como critério para a delimitação das *oil-kitchens* apresenta algumas limitações. Em primeiro lugar, em função da natureza e composição do querogênio, o processo de geração pode ter início antes ou depois de a rocha geradora ter atingido um grau de evolução térmica equivalente a 0,6%Ro. Além disto, na avaliação de um sistema petrolífero, é fundamental a definição das áreas onde o intervalo de interesse gerou – e expulsou – petróleo. O início da expulsão do petróleo, por sua vez, não pode ser associado a determinado grau de evolução térmica, por ser um processo dependente de diversos outros fatores, tais como permeabilidade da rocha geradora, pressão de fluidos (Durand, 1988).

Objetiva-se, aqui, apresentar o método denominado **estudo de séries naturais**, que permite determinar diretamente o início da geração e migração primária do petróleo e acompanhar a evolução destes processos. Este método, proposto por Espitalié *et al.* (1985), se baseia no monitoramento da variação, em função da profundidade, de parâmetros geoquímicos obtidos a partir da análise de uma série de amostras de determinada seção geradora. A denominação foi definida por Espitalié *et al.* (*op. cit.*) como forma de diferenciar este estudo daqueles realizados com séries de B. Geoci. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 11 (1/2): 116-131, jan./dez. 1997

amostras submetidas a processos de maturação artificial, em laboratório. Aqui, o método original proposto por Espitalié (*op. cit.*) foi adaptado visando a sua aplicação como ferramenta de rotina dos exploracionistas no mapeamento de *oil-kitchens*.

Uma vez que no estudo de séries naturais empregam-se indicadores diretos dos processos de geração e migração, é possível determinar a profundidade a partir da qual realmente têm início a geração e a expulsão de petróleo, e quantificar os volumes de hidrocarbonetos gerados e expulsos a partir de uma rocha geradora. Cabe ressaltar que este método não permite a reconstituição da história de geração e expulsão do petróleo. Para isso, é necessário o emprego de modelos cinéticos de craqueamento do querogênio em petróleo (Tissot e Welte, 1984; Ungerer, 1993).

2. CONCEITOS BÁSICOS

A maior parte do petróleo (óleo e gás) encontrado nas bacias sedimentares é formada a partir da degradação térmica do querogênio, como resultado do soterramento progressivo das rochas geradoras (Tissot e Welte, 1984). Para caracterizar a evolução do processo de transformação do querogênio em petróleo são empregados dois parâmetros: o **potencial genético** (ou **potencial gerador S_2**), definido como a quantidade de petróleo (óleo e gás) que um querogênio é capaz de gerar, e a **taxa de transformação (TT)**, definida como a relação entre a quantidade de petróleo gerado e o potencial gerador original (Tissot e Welte, 1984, e Espitalié *et al.* 1985).

O potencial gerador original (S_{20}) se refere ao querogênio ainda não degradado termicamente, cuja taxa de transformação é zero (TT=0). A conversão do querogênio em petróleo é caracterizada pelo progressivo aumento da taxa de transformação associado à redução do potencial gerador, que passa a ser denominado potencial gerador residual (S_{2r}). Sob condições extremas de evolução térmica, o potencial gerador do querogênio é reduzido a zero; conseqüentemente, a taxa de transformação chega a 100%.

O processo de expulsão do petróleo das rochas geradoras, fator essencial para a formação de acumulações comerciais, é denominado migração primária. Atualmente, existe consenso de que é controlado basicamente pelo aumento de pressão nas rochas geradoras em resposta à progressiva compactação e à expansão volumétrica ocasionada pela formação do petróleo (Tissot e Welte, 1984, e Durand, 1988). A evolução do processo de migração primária é caracterizada pelo parâmetro **eficiência de expulsão (EE)**, definido como a relação entre a quantidade de petróleo expulsa da rocha geradora e a quantidade total de petróleo gerado (Lafargue *et al.* 1994). Balanços de massa com base em dados geoquímicos de poços e resultados de experimentos de laboratório indicam que a eficiência do processo de expulsão pode ser elevada, alcançando valores de 50% a 90% (Cooles *et al.* 1986; Talukdar *et al.* 1987; Espitalié *et al.* 1988; e Lafargue *et al.* 1994).

3. ESTUDO DE SÉRIES NATURAIS

O método de séries naturais permite determinar a evolução da taxa de transformação e da eficiência de expulsão com base na monitoração das variações do potencial gerador e da quantidade de petróleo medidas em amostras de uma mesma seção geradora, situadas a diferentes profundidades. De aplicação relativamente fácil, e requerendo apenas resultados de análises geoquímicas básicas, considera-se que este método deveria ser utilizado rotineiramente no estudo de sistemas petrolíferos.

Para determinar o potencial gerador e a quantidade de petróleo, emprega-se normalmente a técnica da pirólise *Rock-Eval* (Espitalié *et al.* 1985), que simula o processo de degradação térmica do querogênio. Submete-se pequena quantidade de amostra de rocha (em torno de 250 mg) a temperaturas de 300 °C a 600 °C por, aproximadamente, 25 minutos, sob atmosfera inerte, para evitar combustão da matéria orgânica (fig. 1). Nos primeiros oito minutos, sob temperaturas de 300 °C, utiliza-se detector de ionização de chama para vaporizar e quantificar os hidrocarbonetos (HCs) livres na amostra de rocha.

Estes hidrocarbonetos são representados, no registro de pirólise, pelo pico S_1 , cuja área é proporcional à quantidade de hidrocarbonetos expressa em mgHC/g Rocha (fig. 1).

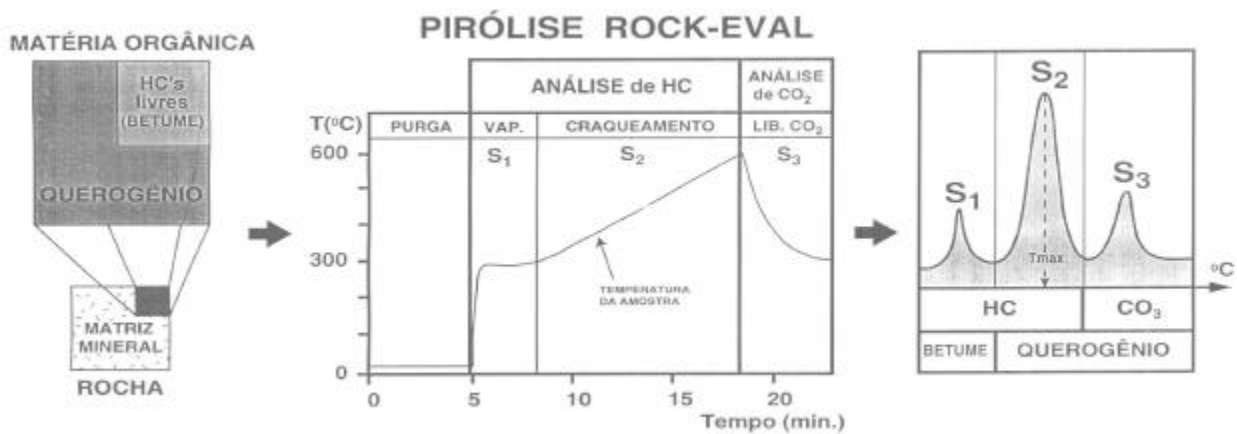


Fig. 1 - Representação esquemática do ciclo de análise e do resultado da pirólise *Rock-Eval* (adaptado de Espitalié *et al.* 1985).

Fig. 1 - Diagrammatic representation of the analysis cycle and the result of *Rock-Eval* pyrolysis (adapted from Espitalié *et al.* 1985).

Em seguida, sob temperaturas de 300 °C a 600 °C, ocorre a degradação do querogênio e a geração de hidrocarbonetos, quantificados pelo mesmo detector de ionização de chama. Estes hidrocarbonetos, representados pelo pico **S₂** e expressos em mgHC/gRocha, constituem o potencial gerador da amostra analisada (fig. 1). A quantidade de hidrocarbonetos gerados pela degradação térmica do querogênio também pode ser representada em relação ao teor de carbono orgânico (COT), utilizando-se o **índice de hidrogênio (IH)**:

$$IH = \frac{S_2}{COT} \times 100 \quad (1)$$

Este parâmetro, expresso em mgHC/gCOT, além de indicar o potencial para geração de hidrocarbonetos, serve para caracterizar o tipo de matéria orgânica e o paleoambiente deposicional (Espitalié *et al.* 1985).

A temperatura em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos, denominada **T_{max}**, é um parâmetro indicativo do estágio de evolução térmica da rocha analisada (fig. 1). Durante a degradação do querogênio, também forma-se dióxido de carbono, cuja quantidade é representada pelo pico **S₃** e medida em mgCO₂/g Rocha (fig. 1). Este dióxido de carbono não provém da combustão da matéria orgânica e sim da perda de grupos funcionais (como hidroxilas e carbonilas) presentes no querogênio.

Antes do início da degradação térmica do querogênio, o potencial gerador (**S₂**) é denominado original (**S_{2o}**), e a taxa de transformação é zero (fig. 2a). A conversão do querogênio em petróleo ocasiona progressiva redução do potencial gerador, que passa a ser chamado de residual (**S_{2r}**, fig. 2b). A redução do potencial gerador original é acompanhada por um aumento da quantidade de hidrocarbonetos livres (**S₁**) na rocha geradora, cujo valor equivale à diferença entre os potenciais geradores original e residual (figs. 3a e b).

A taxa de transformação (TT) corresponde à razão entre a quantidade de petróleo gerado e o potencial gerador original. Caso não tenha ocorrido expulsão, a quantidade de petróleo gerado pode ser representada diretamente pelo valor de **S₁**:

$$TT = \frac{S_1}{S_{2o}} \quad (2)$$

ou pela diferença entre o potencial gerador original e o potencial residual (fig. 3b):

$$TT = \frac{S_{2o} - S_{2r}}{S_{2o}} \quad (3)$$

No entanto, o potencial gerador original nem sempre é conhecido. Se todo o petróleo gerado tiver permanecido na rocha, o potencial gerador original pode ser obtido pela soma da quantidade de petróleo gerado (S_1) ao potencial gerador residual (S_{2r} ; fig. 3b), resultando na seguinte relação:

$$IP = \frac{S_1}{S_1 + S_{2r}} \quad (4)$$

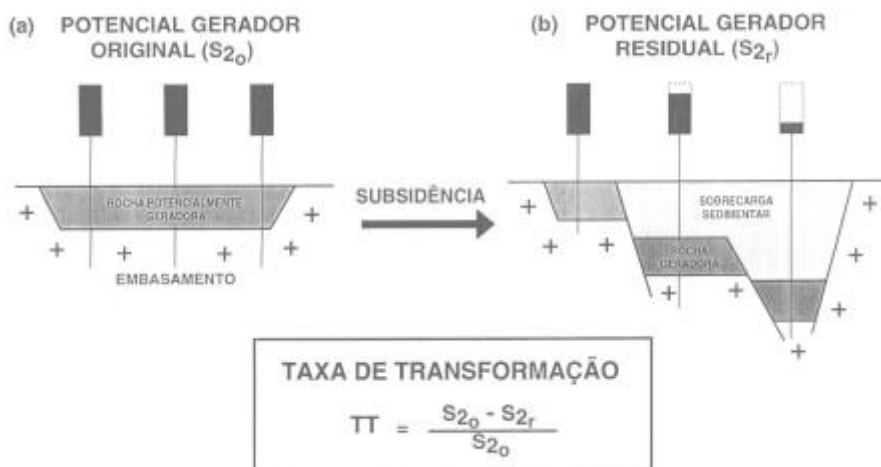


Fig. 2 - apresentação esquemática da situação da matéria orgânica quanto ao seu potencial gerador de hidrocarbonetos à época da deposição (a) e após soterramento (b).

Fig. 2 - Diagrammatic representation of the organic material situation with respect to its hydrocarbon generation potential at the time of deposition (a) and after burying (b).

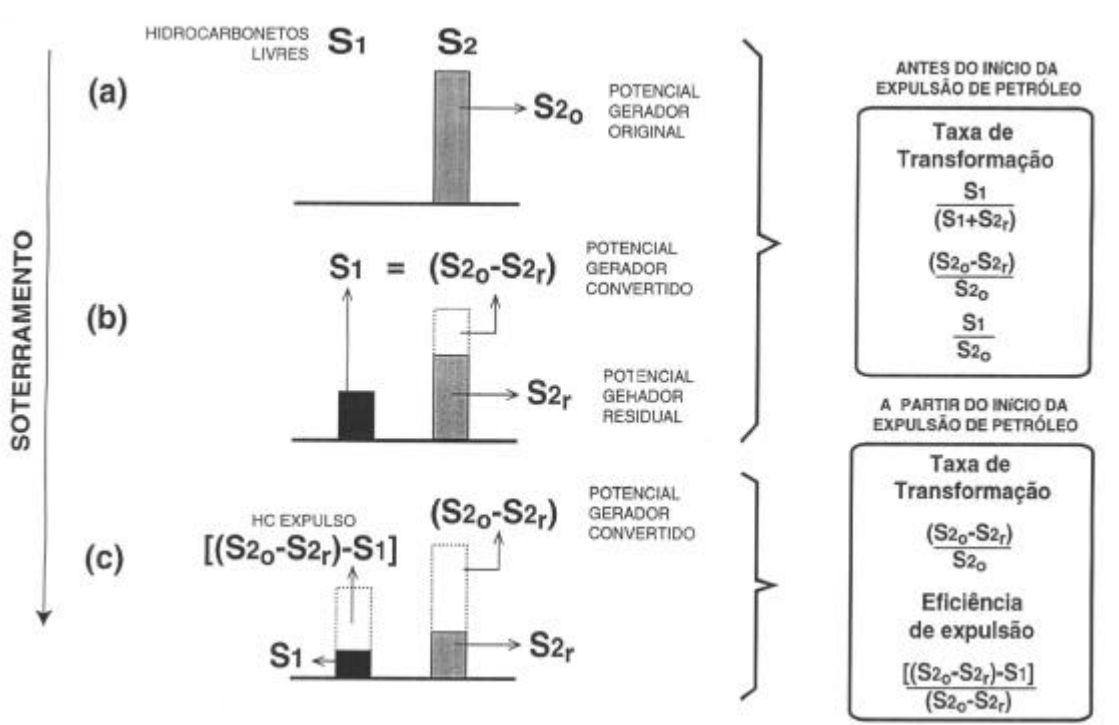


Fig. 3 - Princípios básicos do estudo das séries naturais por representação esquemática dos dados de S_1 e S_2 de uma amostra antes da conversão do querogênio (a), após o início da conversão e antes da expulsão do petróleo (b) e após o início da expulsão (c).

Fig. 3 - Basic principles of the natural series studies by means of a diagrammatic representation of the S_1 and S_2 data of a sample before kerogen conversion (a), after the onset of conversion and before oil expulsion (b) and after the onset of expulsion (c). Esta última fórmula consiste no parâmetro índice de produção (IP), proposto por Espitalié *et al.* (1985). O parâmetro índice de hidrogênio (IH) também pode ser utilizado para o cálculo da taxa de transformação:

$$TT = \frac{IH_o - IH_r}{IH_o} \quad (5)$$

O IH é um parâmetro relacionado ao teor de carbono orgânico. Nos casos em que ocorre significativa depleção dos teores de carbono durante o craqueamento de querogênio, para se calcular a taxa de transformação é necessário corrigir o índice de hidrogênio residual (IH_r), utilizando o valor de carbono orgânico original (COT_o), na fórmula proposta por Espitalié *et al.* (1985):

$$TT = \frac{IH_o - IH_r (COT_r/COT_o)}{IH_o} \quad (6)$$

Durante a fase em que ocorre apenas geração de petróleo, sem expulsão, a taxa de transformação calculada com base nos potenciais original e residual (equação 3) é igual ao valor do índice de produção (equação 5). A partir do início da expulsão, a quantidade de hidrocarbonetos livres na rocha geradora (S₁) diminui (fig. 3c). Conseqüentemente, o índice de produção aponta valores sistematicamente inferiores aos calculados para a taxa de transformação. A redução do valor do S₁ também se presta à determinação da eficiência do processo de expulsão (EE), definida como a relação entre a quantidade de petróleo expulso e o total de petróleo gerado. O petróleo expulso corresponde à diferença entre a quantidade total de petróleo gerado (S_{2o}-S_{2r}) e a retida na rocha geradora (S₁; fig. 3c). Portanto, a eficiência de expulsão pode ser calculada a partir da relação:

$$EE = \frac{S_{2o} - S_{2r} - S_1}{S_{2o} - S_{2r}} \quad (7)$$

Na figura 4, representa-se o comportamento teórico dos parâmetros e relações discutidos para uma rocha geradora hipotética ao longo do processo de soterramento. O potencial gerador (S₂) permanece aproximadamente constante no estágio inicial do soterramento (estágio imaturo; de 0 m a 2 000 m de profundidade; fig. 4a), representando o potencial gerador original. A partir de 2 100 m, o valor do potencial gerador (S₂) diminui e a quantidade de hidrocarbonetos livres (S₁) aumenta. São reflexos da degradação do querogênio e conseqüente formação de petróleo. A partir deste ponto, os valores da taxa de transformação (TT) e do índice de produção (IP) demonstram um incremento simultâneo, marcando o topo da janela de geração.

Na fase inicial da geração de hidrocarbonetos, as curvas de TT e IP apresentam a mesma configuração (de 2 100 m a 2 900 m; fig. 4a), pois a quantidade de hidrocarbonetos gerados é equivalente à depleção do potencial gerador original. A profundidades ainda maiores, embora o potencial gerador continue sendo convertido em petróleo, a quantidade de hidrocarbonetos livres tende a se estabilizar ou mesmo diminuir, como reflexo do processo de migração primária. A partir deste ponto (2 900 m; fig. 4a), as curvas que representam a taxa de transformação e o índice de produção definem diferentes taxas de incremento, marcando o topo da janela de expulsão de petróleo. As profundidades que delimitam as zonas de geração e geração/expulsão de petróleo podem ser transferidas para seções geológicas e mapas de contorno estrutural da rocha geradora, permitindo a delimitação das “cozinhas” de geração e expulsão de petróleo (figs. 4b e c).

Não é possível observar a evolução dos parâmetros geoquímicos de uma seção geradora, em um mesmo ponto da bacia sedimentar, do estágio imaturo até a fase de expulsão de petróleo. Portanto, elaboram-se um banco de dados de amostras da rocha geradora, perfurada por vários poços a diferentes profundidades, representando graus de evolução térmica distintos. Na Bacia de Paris, por exemplo, em dados geoquímicos da seção geradora marinha eojurássica, obtidos em poços diferentes, nota-se claramente depleção no índice de hidrogênio acompanhada de um incremento na quantidade de hidrocarbonetos (determinado por extração) a partir de uma profundidade em torno de 2 000 m, indicando o início da geração de petróleo (Espitalié *et al.* 1988; fig. 5). Os valores calculados para taxa de transformação e índice de produção são concordantes até profundidades em torno de 2 300 m. A partir deste ponto, os valores do índice de produção apresentam-se progressivamente inferiores aos valores calculados para a taxa de transformação, indicando o início da expulsão do petróleo.

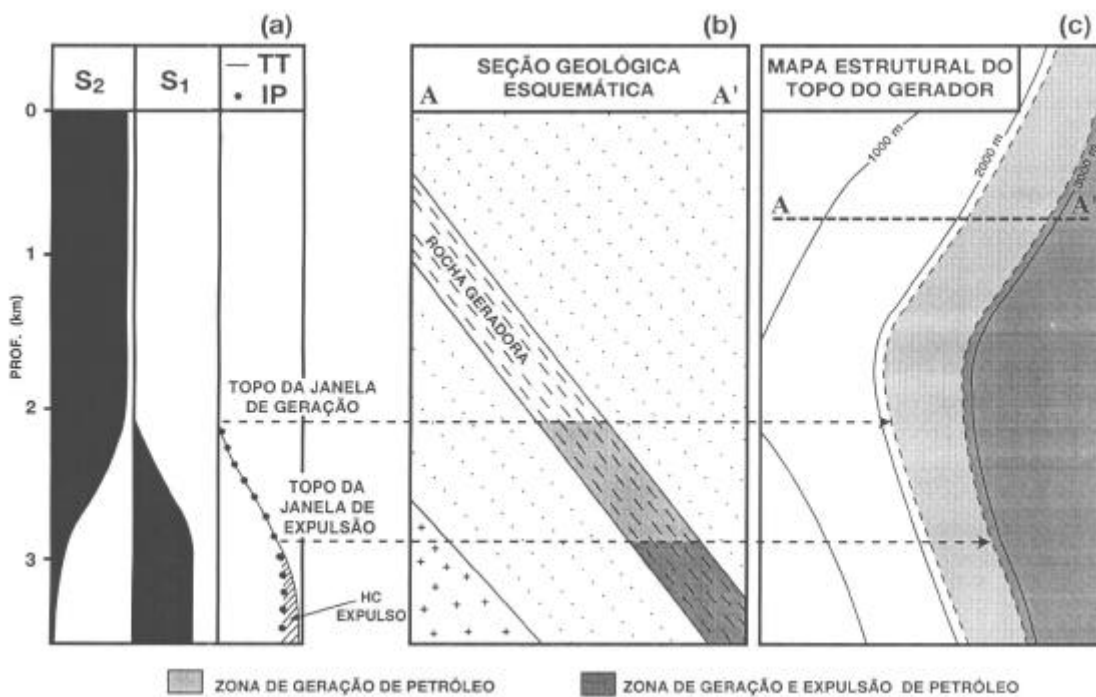


Fig. 4 - Exemplo hipotético em que se mostra a aplicação do estudo de séries naturais de parâmetros geoquímicos (a) na definição dos topos da janela de geração e expulsão de petróleo em seções (b) e mapas geológicos (c).

Fig. 4 - Hypothetical example showing the application of natural series studies to geochemical parameters (a) for defining the top of the petroleum generation and expulsion window in sections (b) and geological maps (c).

Em um estudo de séries naturais ideal, deveriam estar reunidas amostras de uma mesma fácies orgânica que representassem de modo contínuo sua evolução do estágio imaturo (0,2%Ro) até o mais avançado grau de evolução térmica alcançado pela rocha geradora na bacia. Em geral, isto não é possível, havendo lapsos tanto no registro da evolução térmica quanto no uso de dados de amostras que representam diferentes fácies orgânicas da mesma seção geradora. Esta variação faciológica se reflete na forma de freqüente dispersão dos valores de potencial gerador e de índice de hidrogênio para amostras situadas à mesma profundidade.

A ausência de dados de amostras com baixo grau de evolução térmica constitui um problema na aplicação do método de séries naturais. Dificulta a determinação do potencial gerador original e, conseqüentemente, o cálculo da taxa de transformação. Por outro lado, a ausência de dados de amostras mais evoluídas termicamente inviabiliza o emprego do estudo de séries naturais para a definição da “janela” de expulsão de petróleo.

A utilização da profundidade como referência para a evolução do processo de conversão do querogênio também pode constituir uma limitação do método. Quando submetida a regimes térmicos distintos, uma fácies geradora apresenta variações na profundidade da “janela” de geração/expulsão.

O uso da profundidade como referência também é crítico em bacias submetidas a eventos de soerguimento que resultaram em áreas com diferentes espessuras sedimentares erodidas. Portanto, sempre que possível, aconselha-se empregar parâmetros de maturação (Tmax e Ro%) como referência para a evolução da taxa de transformação e da eficiência de expulsão.

Conforme já discutido, as variações dos valores de S₁ em séries naturais são determinantes no cálculo da taxa de transformação e da eficiência de expulsão. No entanto, estas variações de S₁ podem não seguir o comportamento teórico descrito quando afetadas por fatores que não apenas os processos de geração e expulsão. Dentre estes, podem-se destacar:

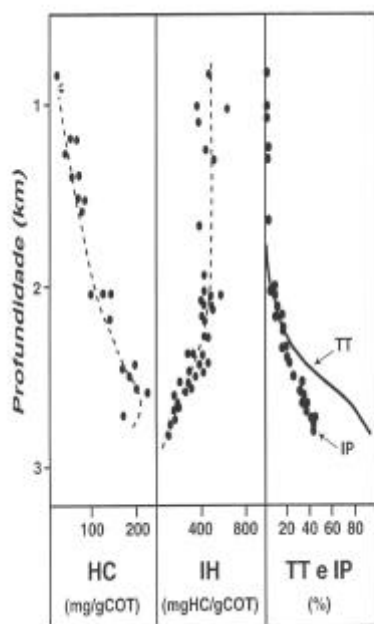


Fig. 5 - Exemplo de aplicação do estudo de séries naturais para a seção geradora de idade eojurássica da Bacia de Paris. Evolução dos parâmetros HC (betume extraído), índice de hidrogênio (IH), taxa de transformação (TT) e índice de produção (IP) em função da profundidade (Espitalié *et al.* 1985).

Fig. 5 - An example of the application of natural series studies to Early Jurassic source rocks in the Paris Basin. Evolution of the HC (extracted bitumen), hydrogen index (HI), transformation ratio (TT) and production index (PI) parameters as a function of depth (Espitalié *et al.* 1985).

1. A perda de hidrocarbonetos por evaporação pode reduzir significativamente o valor real do S_1 . Esta perda depende da composição dos hidrocarbonetos presentes na rocha geradora (quanto maior a proporção de hidrocarbonetos leves, maior a perda) e do tempo compreendido entre a coleta e a análise da amostra. Em testes efetuados por Espitalié (informação verbal), detectou-se, em amostras da Bacia de Paris, que os valores de S_1 medidos pela pirólise foram reduzidos em até 25% dois anos após a data da coleta. Recomenda-se, portanto, que as análises geoquímicas sejam realizadas no menor prazo de tempo possível.
2. A redução dos valores de S_1 também pode refletir o início da zona senil, admitindo-se que os hidrocarbonetos remanescentes na rocha geradora, essencialmente gasosos, seriam perdidos quase que imediatamente após a coleta da amostra, ou mesmo durante a perfuração. Cabe lembrar, no entanto, que se tem observado a depleção no conteúdo de hidrocarbonetos livres na rocha geradora a profundidades em que o grau de evolução térmica (até 1,0%Ro) não é considerado compatível com a geração de quantidades significativas de gás.
3. Alguns autores (como Price, 1994 e referências nele contidas) têm levantado a possibilidade de perda de hidrocarbonetos livres presentes nas rochas geradoras, independente de sua composição, ainda durante a perfuração dos poços. Portanto, os valores de S_1 medidos representariam, na verdade, fração muito pequena do petróleo remanescente. Com base nesta premissa, a utilização dos valores de S_1 como indicadores da migração primária resultaria sempre em cálculos superestimados da eficiência de expulsão. No entanto, caso o petróleo remanescente na rocha geradora fosse praticamente todo perdido durante a perfuração, não haveria coincidência entre as curvas de IP e TT, seguida de separação a partir de determinada profundidade, como normalmente é observado (fig. 5). Estudos comparativos de amostras de calha e testemunho coletadas à mesma profundidade demonstraram que as diferenças nos valores de S_1 não são significativas, evidenciando a representatividade das amostras de calha no que diz respeito à preservação do petróleo remanescente (Espitalié, comunicação verbal).
4. Na pirólise de rochas geradoras com betumes ricos em parafinas de alto peso molecular ($>C_{30}$) e em compostos heteroatômicos, significativa parcela dos hidrocarbonetos livres é volatilizada somente a temperaturas mais elevadas, correspondentes às vigentes na fase de aquisição do pico S_2 . Conseqüentemente, uma parte do que seria o pico S_1 é incorporada no pico S_2 , acarretando uma subestimação do índice de produção e da taxa de

transformação. Portanto, deve-se ter cautela na interpretação dos dados de pirólise quando se tem conhecimento de que os óleos gerados em determinada bacia são ricos em tais compostos.

5. Finalmente, a contaminação das amostras analisadas também acarreta aumento dos valores de S_1 . Esta contaminação pode ser devida tanto à impregnação das amostras por fluidos de perfuração à base de óleo, quanto a processos naturais como a migração secundária de petróleo gerado em outras áreas da bacia. Nestes casos, as taxas de transformação seriam alteradas em relação aos valores reais. Problemas deste tipo podem ser evitados pela avaliação criteriosa dos dados de pirólise antes de sua inclusão em um banco de dados de séries naturais.

Em resumo, o emprego dos valores de S_1 e S_2 como indicadores de geração e migração primária de petróleo deve ser acompanhado de uma avaliação criteriosa dos contextos geológico e geoquímico da área, bem como da consistência dos dados, considerando-se os problemas discutidos.

4. APLICAÇÃO DO MÉTODO EM BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

Para o estudo de séries naturais, é necessário, inicialmente, elaborar um banco de dados de carbono orgânico e pirólise de amostras com suas respectivas profundidades. Quando disponíveis, devem-se acrescentar os valores de reflectância da vitrinita ($R_o\%$), abrangendo o maior espectro de maturação possível de uma única seção potencialmente geradora. O banco de dados deve passar por uma revisão para excluir amostras com problemas de contaminação e/ou amostras que representem fácies não-geradoras (amostras imaturas com valores de COT abaixo de 1%, por exemplo). A simples observação, por *cross plots*, da variação dos parâmetros S_2 , IH, S_1 e IP em função da maturação ou da profundidade possibilita a definição das janelas de geração e expulsão de petróleo e a delimitação das *oil-kitchens*, como no exemplo apresentado na figura 4. De forma complementar, podem-se aplicar tratamentos estatísticos e modelos matemáticos para descrever o comportamento dos parâmetros geoquímicos em função da profundidade e/ou maturação. Estes parâmetros servem de base para a determinação das taxas de transformação e da eficiência de expulsão.

Tendo em vista a gama de fatores que podem afetar os parâmetros geoquímicos envolvidos no estudo de séries naturais, em especial os valores de S_1 , bem como a representatividade da amostragem, uma abordagem de caráter estatístico deve ser empregada apenas em áreas com grande quantidade de amostras, representando todo o espectro de evolução térmica, do imaturo (em torno de 0,2-0,3% R_o) ao final da “janela” de óleo (em torno de 1,0% R_o). Ainda assim, é importante lembrar que, de modo geral, as amostras imaturas estão concentradas nas bordas da bacia, onde as rochas geradoras não apresentam as mesmas características das porções mais profundas. Portanto, considerando as limitações, o método de séries naturais deve ser encarado como ferramenta essencialmente qualitativa.

Este tipo de estudo com enfoque estatístico foi iniciado no Brasil com o trabalho de Soldan *et al.* (1985) sobre o comportamento do potencial gerador em função da maturação na Bacia do Recôncavo. Neste trabalho, determinaram-se as taxas de transformação dos membros Gomo e Tauá da Formação Candeias, que serviram de base para o cálculo do volume de petróleo gerado. Com o mesmo tipo de abordagem, Gaglianone *et al.* (1991) determinaram os potenciais geradores iniciais e as taxas de transformação dos níveis geradores do Cretáceo Inferior da Bacia de Sergipe-Alagoas.

Objetiva-se, aqui, demonstrar exemplos de aplicações do método de séries naturais em rochas geradoras de bacias sedimentares brasileiras. Para isto, selecionaram-se dois exemplos de seções geradoras: Cretáceo Inferior (andares Rio da Serra a Jiquiá) de uma bacia *rift* da costa leste e Albo-cenomaniano de uma bacia marginal da costa nordeste.

4.1. Gerador do Cretáceo Inferior

É representado por folhelhos depositados em ambiente lacustre de água doce/salobra de idade neocomiana. Quando imaturos, demonstram altos teores de carbono orgânico (em torno de 3%) e valores elevados de potencial gerador (ao redor de 20 kg HC/t rocha). Com matéria orgânica essencialmente amorfa de origem algálica, estes folhelhos apresentam índice de hidrogênio compatível com querogênio do tipo I. Para o estudo de séries naturais desta seção geradora, foram selecionadas amostras de poços situados em uma área da bacia não afetada por soerguimento e com regime térmico relativamente homogêneo.

Nos gráficos da figura 6, apresentam-se as variações dos parâmetros teor de carbono orgânico (COT), potencial gerador (S_2), e índice de hidrogênio (IH) em função da profundidade, abrangendo um total de 480 amostras com conteúdo orgânico acima de 1,0% de COT. É notável o decréscimo destes parâmetros com o aumento de profundidade, refletindo a depleção de carbono e hidrogênio como resultado do craqueamento do querogênio em petróleo. A grande dispersão verificada nos dados de COT, S_2 e IH até 2 500 m de profundidade deve-se à variação faciológica da geradora.

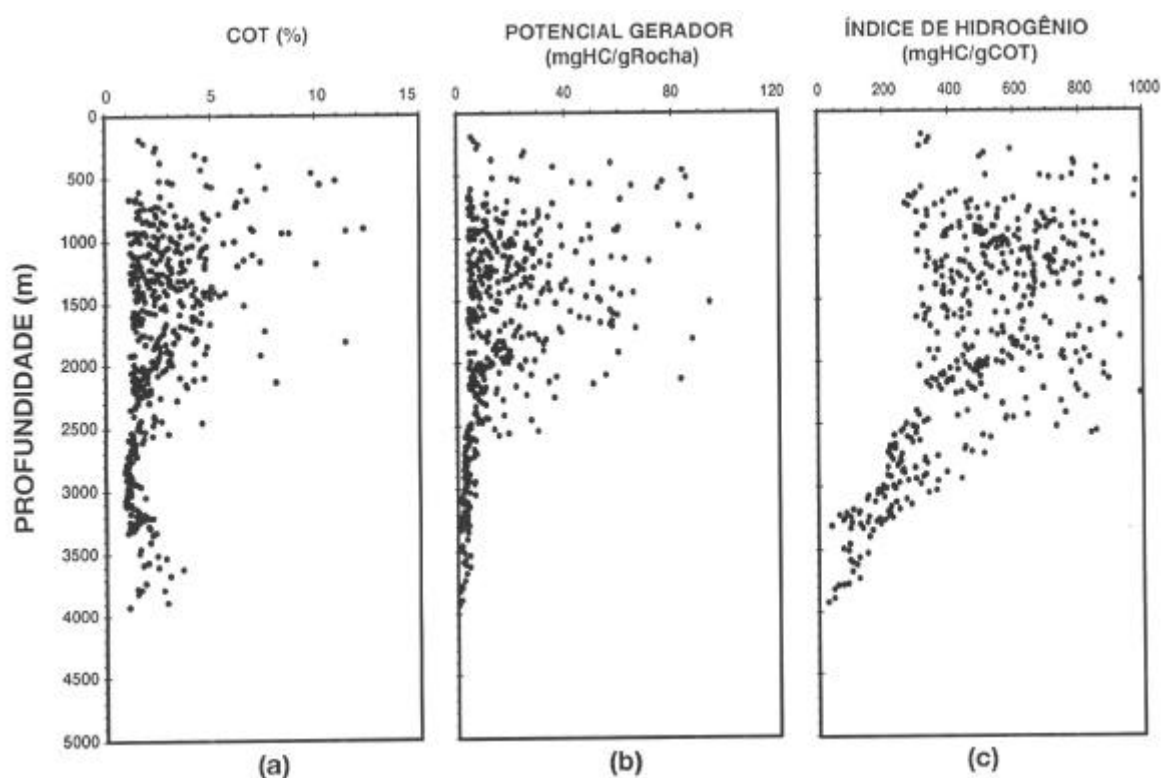


Fig. 6 - Dados de séries naturais da seção geradora do Cretáceo Inferior. Evolução dos parâmetros teor de carbono orgânico (COT; a), potencial gerador (S_2 ; b) e índice de hidrogênio (IH; c), em função da profundidade.

Fig. 6 - Natural series data for Lower Cretaceous source rocks. Evolution of the total organic carbon (TOC; a), source potential (S_2 ; b) and hydrogen index (HI; c) as a function of depth.

Nos gráficos da figura 7, podem-se observar as variações dos parâmetros índice de hidrogênio (IH), índice de produção (IP), taxa de transformação (TT) e reflectância da vitrinite ($R_o\%$) em função da profundidade. O gráfico de IH demonstra evidente redução de valores com o aumento de profundidade. As amostras situadas a profundidades menores do que 2 500 m apresentam dispersão de valores entre 300 mg e 1 000 mg HC/g COT. A partir de 2 500 m, os valores de IH tendem a diminuir e convergir progressivamente, como indicado pela envoltória marcada pelas linhas tracejadas. Valores médios de IH calculados para faixas de profundidade de 500 m (0-500, 500-1 000 m, etc.) permitiram também o traçado de uma curva que representa o comportamento médio do IH em função da profundidade (fig. 7a). Esta curva exhibe nítida deflexão a 2 500 m de profundidade, marcando o topo da janela de geração de petróleo na porção estudada da bacia.

A curva de IH médio (fig. 7a) indica que, no estágio imaturo, o IH original (IH_o) médio da seção analisada situa-se ao redor de 570 mg HC/g COT. Aplicando-se a equação 5 à curva de IH médio, considerando o IH_o citado e os valores de IH_r sucessivamente menores a partir de 2 500 m, calculou-se uma curva de taxa de transformação (TT; fig. 7b). No gráfico de índice de produção (IP; fig. 7b), observa-se significativo incremento dos valores a partir de 2 500 m, corroborando a interpretação do topo da janela de geração de petróleo discutida. Verifica-se, também, que a envoltória dos valores de IP (linha tracejada; fig. 7b) e a curva de TT seguem a mesma tendência até 2 500 m. A marcante divergência entre estas curvas, observada abaixo de 3 000 m, é interpretada como resultado do processo de expulsão do petróleo.

A integração dos parâmetros geoquímicos indica que, na área estudada, o topo da janela de geração de óleo está situado em torno de 2 500 m, e o topo da janela de geração/expulsão, ao redor de 3 000 m. Estas profundidades podem ser associadas a indicadores de maturação como a reflectância da vitrinite ($R_o\%$; fig. 7c). Constata-se que o

topo da janela de geração corresponde a um grau de evolução térmica representado pelo valor de 0,7% Ro, e o topo da janela de expulsão pode ser associado a um valor de 0,8-0,9% Ro.

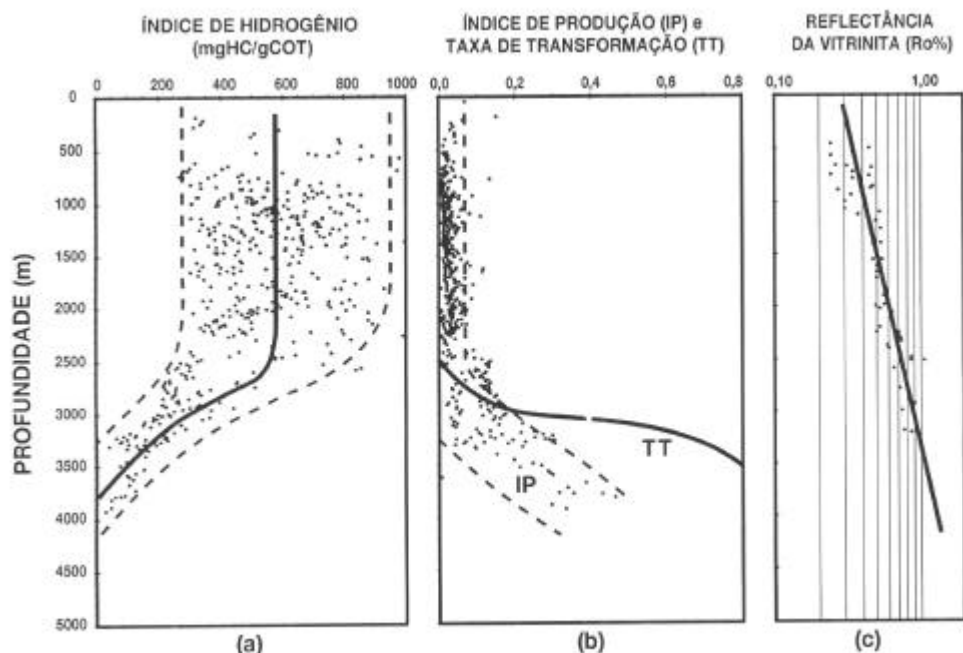


Fig. 7 - Dados de séries naturais da seção geradora do Cretáceo Inferior mostrando a evolução dos parâmetros índice de hidrogênio (IH; a), índice de produção (IP; b), taxa de transformação (TT; b) e refletância da vitrinita (Ro%; c) em função da profundidade.

Fig. 7 - Natural series data for Lower Cretaceous source rocks, showing the evolution of the hydrogen index (HI; a), production index (PI; b), transformation ratio (TT; b), and vitrinite reflectance (Ro%; c) parameters as a function of depth.

4.2. Gerador do Albo-cenomaniano

Esta seção é composta por folhelhos marinhos depositados durante os eventos anóxicos oceânicos de idade albo-cenomaniana. Estes folhelhos, quando imaturos, apresentam teores de carbono orgânico em torno de 2% e valores de potencial gerador de até 20 kg HC/t rocha. Contêm predominantemente matéria orgânica amorfa de origem algálica, apresentando valores de índice de hidrogênio compatíveis com querogênio do tipo II. Para o estudo de séries naturais, utilizaram-se dados de todos os poços que perfuraram esta seção, que não foi significativamente afetada por eventos de soerguimento.

Nos gráficos da figura 8, demonstram-se as variações dos parâmetros: índice de hidrogênio (IH), índice de produção (IP), taxa de transformação (TT) e refletância da vitrinita (Ro%) em função da profundidade. A dispersão do índice de hidrogênio, com valores entre 10 mg e 1 200 mg HC/g COT para amostras da seção imatura, indica a existência de diferentes fácies orgânicas. Observa-se uma tendência geral de decréscimo do IH com a profundidade, especialmente para as amostras com teores de COT acima de 2% (fig. 8a). Tomando como referência a distribuição dos dados de IH, interpretou-se uma curva que representa a média da variação deste parâmetro em função da profundidade. Verificou-se que o índice de hidrogênio original (IH₀) médio da seção analisada situa-se a 350 mg HC/g COT (ver intervalo imaturo entre 0 e 2 000 m, da fig. 8a). Abaixo de 2 000 m, os valores de IH diminuem progressivamente, marcando o topo da janela de geração. Esta interpretação é corroborada pelo incremento dos valores de índice de produção (IP; fig. 8b), verificado a partir da mesma profundidade. A envoltória dos valores de IP (linha tracejada) e a curva de taxa de transformação (TT; fig. 8b), calculada pela equação 5, seguem a mesma tendência até uma profundidade de, aproximadamente, 3 000 m, quando então passam a divergir, indicando o início da expulsão de petróleo. Cabe ressaltar a existência de algumas amostras rasas (0-900 m) com altos valores de IP (fig. 8b), interpretados como resultado da contaminação por óleo migrado.

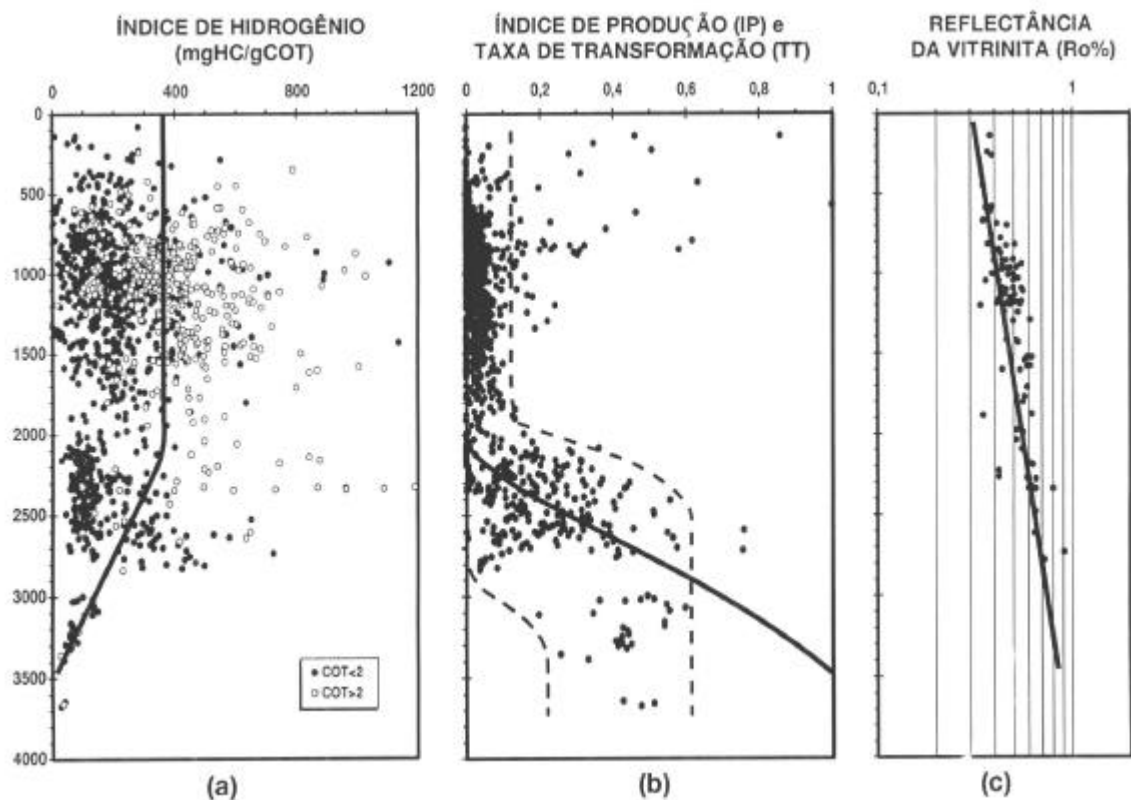


Fig. 8 - Dados de séries naturais para a seção geradora do Albo-cenomaniano em que se mostram a evolução dos parâmetros índice de hidrogênio (IH; a), índice de produção (IP; b), taxa de transformação (TT; b) e reflectância da vitrinita (Ro%; c) em função da profundidade.

Fig. 8 - Natural series data for Albian-Cenomanian source rocks, showing the evolution of the hydrogen index (HI; a), production index (PI; b), transformation ratio (TT; c), and vitrinite reflectance (Ro%; d) parameters as a function of depth.

A análise conjunta dos parâmetros geoquímicos atesta que o topo da janela de geração de óleo está situado a 2 000 m, e o de geração/expulsão, ao redor de 3 000 m. Como se pode observar na figura 8c, o topo da janela de geração corresponde a um grau de evolução térmica equivalente a 0,55% Ro, ao passo que o de expulsão pode ser associado a valores de 0,7-0,8% Ro.

5. CONCLUSÕES

O estudo de séries naturais permite, com base em análises geoquímicas rotineiras, definir a profundidade e o grau de evolução térmica a partir do qual determinada rocha potencialmente geradora alcança condições adequadas à geração e expulsão de petróleo. Com base nestas informações e com mapas estruturais da geradora, é possível delimitar áreas de geração e expulsão de petróleo em determinada bacia sedimentar. O melhor controle destas áreas pelo método de séries naturais é fundamental para elaborar modelos de migração e avaliar mais objetivamente o risco exploratório.

Cabe ressaltar que este método retrata apenas o resultado final da evolução térmica da(s) seção(ões) geradora(s), prestando-se para a identificação das áreas em que estas rochas alcançaram condições adequadas para a geração e expulsão de petróleo. Para uma reconstituição da história de geração e expulsão de petróleo no tempo geológico, é necessário o emprego de modelos matemáticos determinísticos (modelos termomecânicos, cinéticos, dentre outros).

O estudo das séries naturais de parâmetros geoquímicos aplicado a bacias sedimentares brasileiras permitiu a determinação do topo das “janelas” de geração e expulsão do petróleo. Verificou-se que, para estas bacias, o processo de geração pode ter início a um grau de evolução térmica que varia de 0,55 até 0,7% Ro. O processo de expulsão do petróleo pode começar a partir de um grau de evolução térmica entre 0,7 e 0,9%Ro. Estes resultados demonstram que o valor de reflectância de vitrinita correspondente ao início da “janela” de geração nos casos estudados, embora próximo do valor usualmente adotado de 0,6% Ro, apresenta variações que refletem as diferenças

de comportamento cinético do querogênio. Adicionalmente, o topo da “janela” de expulsão apresenta faixa de variação ainda mais ampla, podendo ter início sob um grau de evolução térmica significativamente superior ao valor de 0,6% Ro. Esta constatação revela que o simples mapeamento das “áreas maduras” com base no valor de 0,6%Ro, de modo geral, superestima a extensão das *oil-kitchens*. Entretanto, desde que se esteja ciente das limitações, os valores de reflectância da vitrinite podem ser empregados para delimitação das áreas de geração em bacias onde as seções potencialmente geradoras não foram suficientemente amostradas.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Jean Espitalié (IFP), pelas interessantes discussões sobre séries naturais e sugestões para este trabalho; ao Dr. Márcio Rocha Mello e ao geólogo Ricardo P. Bedregal pela leitura e sugestões; ao desenhista Ralph Lopes pela confecção das figuras; e à PETROBRAS pela autorização para publicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COOLES, G.P., MACKENZIE, A.S., QUIGLEY, T.M. Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 10, p. 235-245, 1986.
- DOW, W.G. Application of oil correlation and source rock data to exploration in Williston basin. *AAPG Bulletin*, Tulsa, v. 58, n. 7, p. 1253-1262, 1974.
- DURAND, B. Understanding of HC migration in sedimentary basins (present state of knowledge). *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 13, n. 1-3, p. 445-459, 1988.
- ESPITALIÉ, J., DEROO, G., MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications - première/deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Paris, v. 40, septembre/octobre, n. 5-6, p. 563-579, 1985.
- ESPITALIÉ, J., MAXWELL, J.R., CHENET, Y., MARQUIS, F. Aspects of hydrocarbon migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 13, n. 1-3, p. 467-481, 1988.
- ESPITALIÉ, J., LAFARGUE, E., EGGEN, S. Petroleum potential of terrestrial and marine organic matter in Jurassic sequences of the northern North Sea and offshore Mid-Norway. In: SPENCER, A.M. (Ed.) *Generation, accumulation, and production of Europe's hydrocarbons*. Special publication of the European Association of Petroleum Geoscientists. Tokyo: Springer-Verlag, 1991, n. 1, p. 49-63.
- GAGLIANONE, P.C., CASTRO, E.K., ALVES FILHO, H.P., ARAÚJO, C.V., FROTA, E.S.T., CHAVES, H.A.F., CASTRO, F.C., HANSI JR, G.P., SILVA, B.F. Caracterização de novas fronteiras petrolíferas da bacia de Sergipe-Alagoas. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. DIVEX, 1991. 3v. Relatório interno.
- LAFARGUE, E., ESPITALIÉ, J., BROOKS, T.M., NYLAND, B. Experimental simulation of primary migration. In: CURIALE, J.A., DOUGLAS, A.G. (Ed.) *Advances in Organic Geochemistry 1993*, *Organic Geochemistry*, Oxford, 1994. v. 22, no. 3-5, p. 543-574.
- MAGOON, L. The petroleum system - a classification scheme for research, resource assessment and exploration. In: MAGOON, L.B. (ed.) *Petroleum systems of the United States*, USGS Bulletin 1870, 1988. p. 2-15.
- MELLO, M.R., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C., CHICARELLI, M.I., BRASSELL, S.C., MAXWELL, J.R. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 13, n. 1-3, p. 31-45, 1988.
- PRICE, L.C. Basin richness and source rock disruption - a fundamental relationship? *Journal of Petroleum Geology*, v. 17, n. 1, p.5-38, 1994.
- SOLDAN, A.L., CERQUEIRA, J.R., FREITAS, L.C.S., CHAVES, H.A.F. *Modelo para o comportamento do potencial gerador em função da maturação e do tipo de matéria orgânica*. Rio de Janeiro: PETROBRAS.CENPES. DIVEX, 1985. Relatório interno.

- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., CHIN-A-LIEN, M. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 10, p. 261-279, 1987.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 2 ed., 1984. 699p.
- UNGERER, P. Modelling of petroleum generation and migration. In: BORDENAVE, M.L. (Ed.) *Applied Petroleum Geochemistry*. Editions Technip, Paris, 1 ed., 1993. p. 395-442.

EXPANDED ABSTRACT

The identification of source rocks, the characterization of their degree of thermal evolution and the location of areas in which petroleum generation and expulsion have taken place, are among the basic requirements for the definition of the petroleum system in a given exploration area. Routine organic geochemical analyses such as total organic carbon (TOC) determination, Rock-Eval pyrolysis and organic petrography are employed to assess source rock richness, kerogen type and its degree of maturation.

Traditionally, mapping of oil kitchens is based on the assumption that petroleum generation and expulsion occur together below a depth at which vitrinite reflectance attains a certain value (e.g. 0.6% Ro). The aim of this work is to show how studies of natural series of geochemical parameters of source rocks can be used to better define the depths of petroleum generation and expulsion, as well as the variations of kerogen transformation ratios.

Studies of natural series applied to source rocks consist of the integrated analysis of the behavior of geochemical parameters indicative of petroleum generation and expulsion as a function of depth and/or maturation. Such studies also allow quantification of the volumes of total, residual and expelled oil, as well as the calibration of kinetic models.

In this work, natural series studies comprise TOC, Rock-Eval pyrolysis (fig. 1) and vitrinite reflectance data. During the process of kerogen cracking, it has been observed that the S_2 (source potential of Rock-Eval pyrolysis) value decreases from its original (S_{20}) to residual values (S_{2r} ; figs. 2-3), with a concomitant increase in S_1 (free hydrocarbons; fig. 3b).

Using these parameters, transformation ratios (TT) can be calculated with equations 2 and 3. Hydrogen indices (HI; eq. 1) can also be used to calculate TR (eqs. 5-6). Before petroleum expulsion, TT and production indices (PI; eq. 4) are equal. Since the S_1 peak does not represent the total generated petroleum after the onset of expulsion (fig. 3c), PI values become systematically lower than those of TT. Expulsion efficiency (EE) can be calculated using eq. 7.

The behavior of geochemical parameters of a source rock with increasing maturation can be summarized as follows. In the immature stage, TOC, S_2 and HI decrease with depth, whereas S_1 , TT and PI increase. The depth at which TT and PI values start to diverge can be defined as the depth where primary migration (expulsion) begins. The depths thus determined can be transferred to structural sections and maps of the source rocks to outline the oil generation and expulsion areas (fig. 4). Liassic source rocks in the Paris Basin offer a good example of the behavior of geochemical parameters as a function of depth (fig. 5).

To perform natural series studies, one should ideally assemble a data base of geochemical parameters of samples from a unique organic facies of a source rock, recovered at different depths, so as to cover the whole range of maturation in a basin. Nevertheless, gaps in the sedimentary record might not allow the direct determination of these parameters in the immature stage, or in the generation/expulsion windows. Furthermore, the use of depth as a reference framework for samples from different locations is restricted to cases in which thermal flow history is considered to be relatively homogeneous throughout the study area and tectonic events did not cause significant movements. Otherwise, maturity parameters such as Tmax or vitrinite reflectance should be used for reference. Contaminated samples must be excluded from the data set before making graphs of geochemical parameters as a function of depth or maturity.

Two studies applied to Brazilian source rocks are presented to illustrate the use of this methodology. Lower Cretaceous lacustrine shales with high TOC contents (up to 12%) and predominantly amorphous organic matter of algal origin constitute the source rocks of a rift basin located on the eastern coast of Brazil. Though encompassing a wide range of values, average TOC, S_2 and HI figures for successive 500m-thick depth slices are fairly constant above 2500m (around 3-4%, 20-30 kg HC/ton rock and 600mg HC/g TOC, respectively; fig. 6). The large dispersion of HI (300-900 mg HC/g TOC) values indicates variations in organic facies. Below that depth, these parameters decrease continuously, whereas TT and PI increase (figs. 6-7). The envelope of PI values starts to diverge significantly from the calculated TT curve below 3 000 m (onset of petroleum expulsion). The top of the generation window can be associated with values of 0.7% Ro, whereas the onset of expulsion corresponds to 0.8-0.9% Ro (fig. 7).

Marine shales deposited during the oceanic anoxic events of the Albian-Cenomanian age are the source rocks of a marginal basin on the northeastern coast of Brazil. Hydrogen index values present a wider dispersion (10-1200 mg HC/g TOC; fig. 8) than in the previous case, with an average around 400 mg HC/g TOC.

Samples with TOC greater than 2% show a decrease in HI values below 2000 m, accompanied by an increase of TT and PI starting at this depth (fig. 8). The envelope of PI values and the TT curve clearly diverge below 2800-3000 m. Vitrinite reflectance values are 0.55% Ro for the onset of oil generation and 0.7-0.8% Ro for the onset of expulsion (fig. 8).

Although natural series studies only show the ultimate state of thermal evolution of source rocks, their use can be a major contribution to oil-kitchen mapping and to quantification of volumes of petroleum generated and expelled. In the cases studied, petroleum generation starts at considerably different maturation levels (0.55 and 0.7% Ro), while expulsion occurs in the 0.7-0.9% Ro range, thus reflecting variations in the kinetic behavior of kerogens and in the permoporous characteristics of source rocks.