

OCORRÊNCIA DE GÁS SULFÍDRICO NA BACIA DO SOLIMÕES: MODELO GEOLÓGICO E IMPLICAÇÕES

OCCURRENCE OF HYDROGEN SULFIDE IN SOLIMÕES BASIN:
GEOLOGICAL MODEL AND IMPLICATIONS

Luiz Otávio da Cruz de Oliveira Castro⁽¹⁾ e Osvaldo Braga da Silva⁽²⁾

RESUMO – A ocorrência de gás sulfídrico associado a hidrocarbonetos na Bacia do Solimões (áreas do Juruá e Alto de Carauari) está restrita aos reservatórios arenosos que se posicionam estratigraficamente dentro da seção químico-evaporítica do Permiano-Carbonífero, especialmente posicionados dentro da zona de craqueamento térmico da intrusiva básica do Juro-Triássico. Dentro do modelo geológico preconizado, as camadas de anidrita adjacentes aos reservatórios portadores de H₂S foram as principais fontes de SO₄²⁻, e, o efeito do incremento da temperatura ocasionado pela soleira de diabásio foi o agente catalítico nas reações de oxidação dos hidrocarbonetos presentes e na geração de compostos sulfurosos. Comparativamente, os reservatórios portadores de hidrocarbonetos na área do rio Urucu, embora em contato com camadas de anidrita, não apresentam associação com gás sulfídrico, ressaltando-se o fato de estarem fora da zona de influência da intrusiva. Destarte, o quadro resultante permite estabelecer critérios de segurança e economicidade nas pesquisas petrolíferas da Bacia do Solimões.

(Originais recebidos em 25.07.90.)

ABSTRACT - The occurrence of hydrogen sulfide associated with hydrocarbons in the Solimões Basin (areas of the Juruá River and the Carauari High) is limited to sandy reservoirs located stratigraphically within the chemical-evaporite section of the layers of Permian-Carboniferous age and located spatially within the thermal cracking zone of the Jurassic-Triassic basic intrusive rock. In the proposed geological model, the anhydrite layers adjacent to H₂S-bearing reservoirs were the main sources of SO₄²⁻, and the temperature rise prompted by the diabase sill was the catalyst both of oxidation reactions in the hydrocarbons and of the generation of sulfur compounds. In comparison, the hydrocarbon-bearing reservoirs in the Urucu River area are not associated with hydrogen sulfide, although they are in direct contact with anhydrite layers; this underscores the fact that these reservoirs lie outside the zone of influence of the intrusive rock. The resulting geological picture aids in establishing criteria for both safety and financial concerns in petroleum research in the Solimões Basin.

(Expanded abstract available at the end of the paper.)

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Generalidades

A ocorrência de gás sulfídrico associado a hidrocarbonetos nas bacias paleozóicas brasileiras tem sido pouco registrada na literatura geológica. A constatação da ocorrência deste tipo de gás na Bacia do Solimões ocasiona sérias implicações operacionais e econômicas.

De maneira geral, a associação de H₂S a hidrocarbonetos leves está condicionada aos seguintes fatores controladores:

1.2 – Qualidade da Matéria Orgânica na Rocha Geradora

Dentre os tipos de matéria orgânica existentes, a do tipo III é pobre em conteúdo de compostos sulfurosos, enquanto a do tipo II, presente em seqüências carbonato-evaporíticas, contém elevados teores de enxofre (Tissot, 1984). Análises geoquímicas nas rochas da seção químico-evaporítica da Bacia do Solimões apresentam teores orgânicos que não permitem considerá-las como potencialmente geradoras dos hidrocarbonetos acumulados na bacia (Rodrigues, 1984).

1 - Distrito de Exploração da Bacia Potiguar (DEBAR), Divisão Regional de Operações Geológicas (DIRGEO), Av. Interventor Mário Câmara, 2783, Nazaré, CEP 59070, Natal, RN, Brasil.

2 - Distrito de Exploração do Sudeste (DESUD), Divisão de Interpretação (DINTER), Av. Elias Agostinho, 665, Ponta de Imbetiba, CEP 28700, Macaé, RJ, Brasil.

1.3 – Disponibilidade de Enxofre Extra-Geradora

O enxofre para a formação de H₂S pode ser proveniente dos ânions SO₄²⁻ das águas de formação que, ao se reduzirem, oxidam os hidrocarbonetos, gerando H₂S e CO₂ (temperatura aproximada de 150 °C); do enxofre livre que reage com os hidrocarbonetos, ou de camadas de anidrita que seriam a fonte de ânions SO₄²⁻ em elevadas temperaturas. Orr (1974), analisando o óleo paleozóico da Bacia de Big Horn (Wyoming, EUA), concluiu que a maioria dos compostos orgânicos sulfurosos foram formados após o óleo ter sido acumulado nos reservatórios, sendo o enxofre derivado das águas de formação. Análises isotópicas de enxofre mostram que, quando este elemento químico está presente no óleo e no H₂S, torna-se mais pesado nos óleos mais maduros e mais próximo do valor isotópico do enxofre dos íons SO₄²⁻ da água de formação.

1.4 – Temperatura

A temperatura é o fator fundamental para a geração de H₂S. O craqueamento térmico normal da matéria orgânica rica em compostos sulfurosos, ou mesmo de hidrocarbonetos já acumulados com alto conteúdo destes compostos, gera grandes quantidades de H₂S em temperaturas de 130 °C a 150 °C, como foi observado em poços profundos da Bacia de Aquitaine Sul (Tissot, 1984). Experimentos laboratoriais (In: Hunt, 1979) sugerem que a taxa de reação dos hidrocarbonetos com íons sulfatos, ou mesmo enxofre elementar, é diretamente proporcional ao aumento de temperatura. Valitov (1974), (In: Hunt, 1979) demonstra que, a altas temperaturas (175 °C), as reações

entre os hidrocarbonetos e enxofre são catalizadas pela presença de carbonatos.

2 – LOCALIZAÇÃO

A Bacia do Solimões, anteriormente denominada de Bacia do Alto Amazonas, situa-se ao norte do Brasil, entre os paralelos 2°S e 8°S e meridianos 62°W e 72°W, abrangendo uma área de aproximadamente 600 000 km². Limita-se ao norte com o Escudo das Guianas, ao sul com o Escudo Brasileiro, a leste com o Arco de Purus e a oeste com o Arco de Iquitos (fig. 1). Sob o ponto de vista estrutural, três megafleções são identificadas: Sub-bacia do Juruá, Alto de Carauari e Sub-bacia do Jandiatuba. Neste trabalho, integramos os dados obtidos com a perfuração de poços pela PETROBRÁS em toda a bacia, selecio-

nando situações preferenciais por suas importâncias econômicas e disponibilidade de informações geológicas, correspondendo às seguintes áreas:

2.1 – Sub-bacia do Juruá

Área do Juruá: equivale aos poços perfurados ao longo do *trend* gasífero de mesmo nome, tais como: 1-MR-1-AM, 1-MG-1-AM, 1-IP-1-AM, 1-SB-1-AM, 1-SOJ-1-AM, 1-JI-1-AM, 1-JR-1-AM, 1-NEJ-1-AM e 1-AJ-1-AM.

2.2 – Sub-bacia do Juruá

Área do Rio Urucu: compreende a região portadora de óleo, gás e condensado da bacia, onde foram perfurados os poços: 1-RUC-1-AM, 1-LUC-1-AM, 4-RUC-2-AM, 4-RUC-5-AM, 3-RUC-6-AM, 3-RUC-8-AM e 3-LUC-2-AM, ao longo do *Trend* do Urucu.

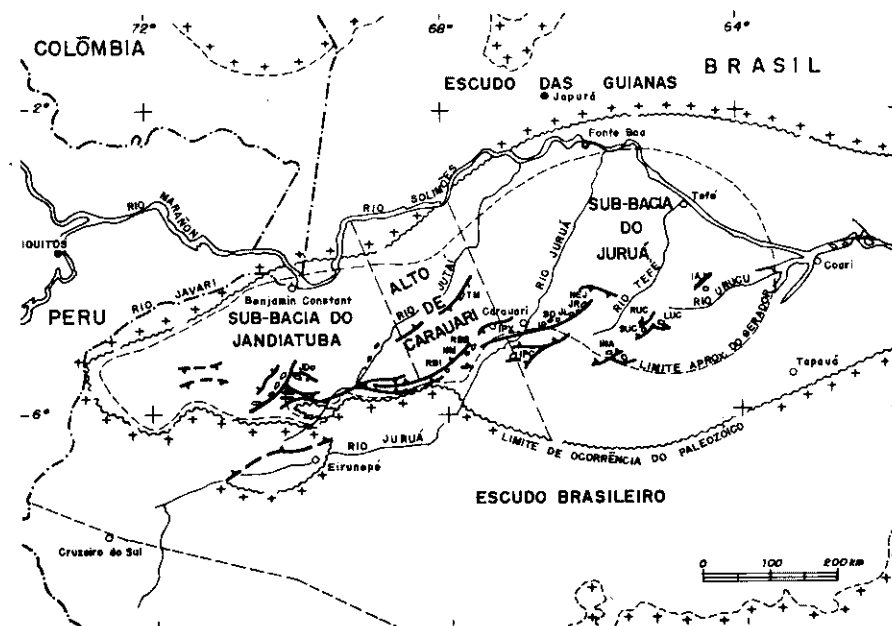


Fig. 1 - Mapa de localização da Bacia do Solimões com as principais feições morfológicas (Fonte: PETROBRÁS/DENOC/DINTER).

Fig. 1 - Location map, Solimões Basin, showing main morphological features (PETROBRÁS/DENOC/DINTER).

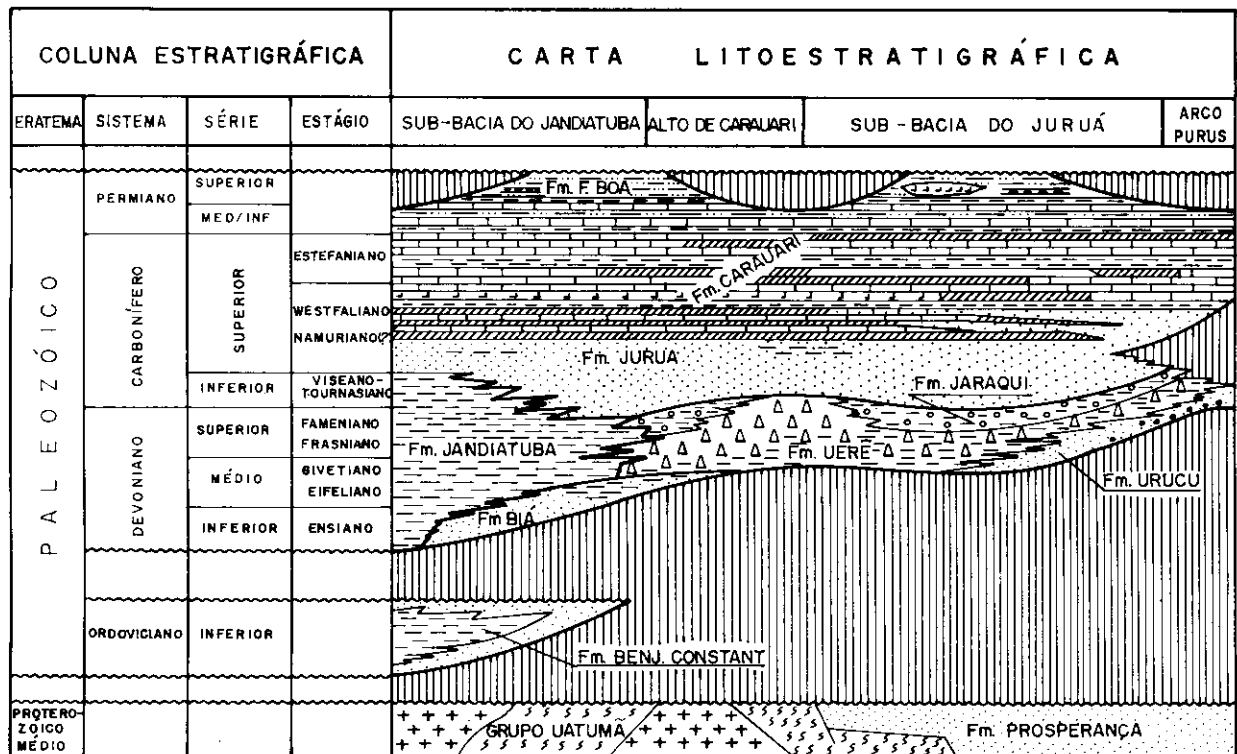


Fig. 2 - Carta litoestratigráfica proposta para a Bacia do Solimões (Modificada de Silva, 1987)
 Fig. 2 - Stratigraphic column and lithostratigraphic chart proposed for Solimões Basin (modified from Silva, 1987).

2.3 - Alto de Carauari

Área próxima à sede do município de Carauari-AM, correspondente à feição geológica de orientação NW/SE que separa as duas sub-bacias anteriormente citadas, onde a maioria dos poços perfurados revelaram-se subcomerciais de gás, provavelmente devido à ausência dos folhelhos radioativos geradores nesta área, entre eles os pioneiros: 1-IMR-1-AM, 1-JB-1-AM, 1-PN-1-AM, 1-UE-1-AM, 1-CI-1-AM e 1-MR-1-AM.

2.4 - Sub-bacia do Jandiatuba

Na porção mais ocidental da bacia, limitada pelo Alto de Carauari a leste e Arco de Iquitos a oeste, onde foram perfurados poços nas áreas de Jandiatuba e Jutai, todos sem produção comercial de gás: 1-JD-1-AM, 1-JT-2-AM, 1-JT-3-AM, 1-JT-4-AM e 1-JT-5-AM. Na figura 2 é mostrada a coluna litoestratigráfica da Bacia do Solimões, de acordo com Silva (1987).

3 - METODOLOGIA

A metodologia utilizada consistiu, basicamente, em pesquisa de dados bibliográficos sobre o tema; levantamento de dados dos testes de formação conclusivos quanto a fluidos, a partir do poço produtor de gás 1-JR-1-AM (1978); análises cromatográficas em fase líquida do óleo, do condensado e dos gases recuperados; seções estratigráficas; interpretação de perfis elétricos, radioativos e de porosidade dos poços selecionados e interpretação de resultados de análise de reflectância de vitrinita, índice de coloração de esporos e dispersão dos gases leves em poços selecionados, efetuadas pelo Centro de Pesquisas da PETROBRÁS (CENPES).

4 - OCORRÊNCIAS DE H₂S NA BACIA DO SOLIMÕES

Desde a perfuração do poço pioneiro 1-JR-1-AM, descobridor de gás

na área do Juruá, foram realizados, até o momento, 82 testes de formação conclusivos quanto a fluidos. Destes, 62 (76%) foram executados ao nível estratigráfico da Formação Juruá; 12 (15%) nos intervalos arenosos basais da Formação Carauari e oito (9%) nos arenitos da Sequência Devoniana.

A ocorrência de H₂S em quantidades relevantes somente foi constatada em dois poços da área do Alto de Carauari, ao nível estratigráfico da Formação Carauari: 1-JB-1-AM (Juburi nº 01) e 1-NPN-1-AM (Norte de Pupunhas nº 01), com respectivamente 11,3% e 0,89% (% em volume). Em outros cinco poços das áreas do Juruá e Alto de Carauari (1-IPX-1-AM, 1-IT-1-AM, 3-JR-2-AM, 3-JR-3-AM e 1-MV-1-AM) foram recuperados, associados a gás natural, fluidos de perfuração cortados por água preta sulfurosa de origem e características ainda não bem estudadas (tabela I).

TABELA I/TABLE I
 RELAÇÃO DOS POÇOS COM H₂S NA FORMAÇÃO CARAUARI
 WELLS PRESENTING H₂S, CARAUARI FORMATION

POÇO	TESTE FORMAÇÃO	INTERVALO(m)	F L U I D O S
1-IPX-1-AM	01	2037/2057	Recuperados 1,4m de lama cortada por gás e água preta com forte odor de H ₂ S.
1-IT-1-AM	01	3341,23/3373,0	Recuperados 19bbl de água da formação de cor negra com odor de H ₂ S (referido teste englobou as Formações Itaituba e Monte Alegre).
1-JB-1-AM	01	1864/1874	Produziu gás com vazões: 140 000m ³ /d (choke 3/8") e 190 000 m ³ /d (choke 1/2"). Recuperou-se lama cortada por água preta com odor de H ₂ S. Análise do gás revelou 11,13% (% em volume de H ₂ S além de outros componentes).
3-JR-2-AM	02	2672,80/2700	Produziu gás com vazões: 55 619m ³ /d (choke 1/2") e 82 067m ³ /d (choke 3/4") e recuperação de 4bbl de lama contaminada por fluido negro n ident. c/ aspec. sulfur.
3-JR-3-AM	01	2666,58/2688	Recuperados 1,3bbl de fluido negro não identificado com aspecto sulfuroso.
1-MV-1-AM	02	2181,70/2193	Recuperados 14,5bbl de lama cortada por gás 10bbl de água preta com forte odor de H ₂ S.
1-NPN-1-AM	02	2098/2137	Produziu gás com vazão: 59 000m ³ /d (choke 3/8"). Recuperado alguma água preta com odor de H ₂ S. Análise do gás revelou 0,89% (% em volume) de H ₂ S e outros componentes.

Na área do Rio Urucu, nos poços 1-RUC-1-AM e 4-RUC-2-AM, foram detectados, em superfície, 18 ppm a 51 ppm e 3,8 ppm de H₂S, respectivamente, quando em perfuração. Os prováveis intervalos portadores foram amostrados através de teste de formação a cabo (RFT) sem, entretanto, constatar a presença de H₂S.

5 - ANÁLISES DOS FLUIDOS RECUPERADOS

Foram executadas, pelo Centro de Pesquisas da PETROBRÁS (CENPES), análises cromatográficas dos hidrocarbonetos gasosos recuperados nos testes de formação, cujos resultados são mostrados a seguir:

5.1 - Área do Juruá

Presença dominante de CH₄ em relação aos hidrocarbonetos mais pesados (fig. 3). Não foi detectada a presença de H₂S nas análises, à exceção do poço 3-JR-2-AM, que no TF-02 (intervalo 2 672,8m / 2 700,0m - Formação Carauari) acusou 1,2% de H₂S em gases totais, além da recuperação de água preta sulfurosa associada ao fluido de perfuração.

5.2 - Área do Alto de Carauari

É nesta feição intrabacinal que se concentram as mais expressivas acumulações de hidrocarbonetos com H₂S em rochas sedimentares da seção basal da Formação Carauari. Na Formação Juruá não foi

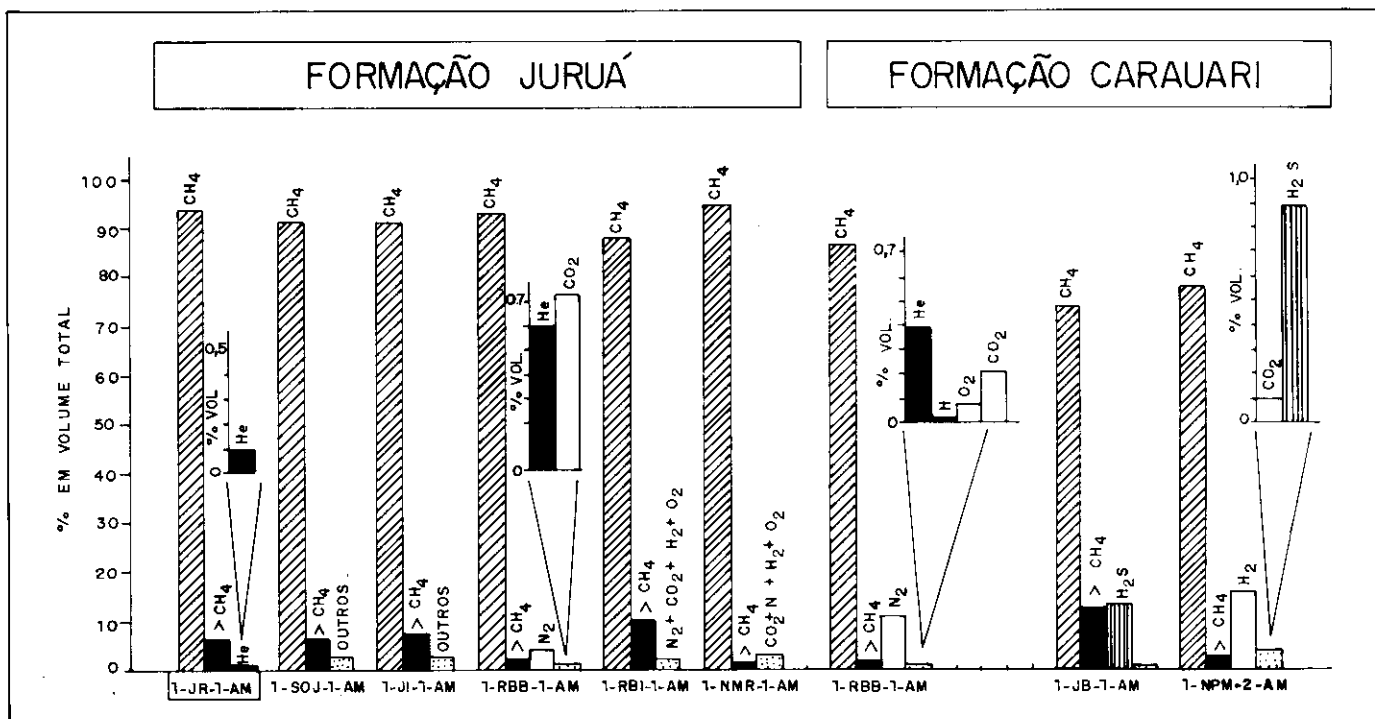


Fig. 3 - Histogramas da composição dos hidrocarbonetos gasosos em testes de formação ao nível das formações Juruá e Carauari. O H₂S somente está associado aos reservatórios da seção carbonática- evaporítica em contato com anidrita (poços 1-JB-1-AM e 1-NPN-1-AM).

Fig. 3 - Histogram showing composition of gaseous hydrocarbons from DSTs at level of Juruá and Carauari formations. Hydrogen sulfide is only associated with those evaporite section reservoirs in direct contact with anhydrite layers (wells 1-JB-1-AM and 1-NPN-1-AM).

constatada a existência de H₂S em nenhum dos testes efetuados.

5.2.1 – Estrutura do Juburi

Nesta estrutura, com área de 26 km² e fechamento vertical de 66 m (35 milisegundos), o poço pioneiro 1-JB-1-AM (Juburi nº 01) produziu, no intervalo 1 864 m / 1 874 m (Formação Carauari), gás natural associado a gás sulfídrico, com vazão na ordem de até 190 000 m³/dia (abertura de 1/2”), conforme mostrado abaixo.

Componentes	Volume Total (%)
CH ₄	55,06
C ₂ H ₆	3,07
H ₂ S	11,13
CO ₂	–
N ₂	0,21
He	–

5.2.2 – Estrutura do Pupunhas

Apresenta área de 26 km² e fechamento vertical de 50 milisegundos, estando localizada a cerca de 37 km W-SW da sede do município de Carauari. O poço pioneiro 1-NPN-1-AM (Norte de Pupunhas nº 01) produziu, no intervalo 2 098 m / 2 137 m (Formação Carauari), gás natural associado a gás sulfídrico, com vazão de 59 000 m³/dia (abertura de 3/8”), conforme mostrado abaixo.

Componentes	Volume Total (%)
C ₄	78,46
ETENO	1,23
H ₂ S	0,89
PROPANO	0,12
PROPENO	0,27
I-BUTANO	0,1
N-BUTANO	0,01
OUTROS	–

5.3 – Área do Rio Urucu

É a área da Bacia do Solimões onde, a partir de 1987, houve descobertas de óleo, gás e condensado em quantidades significativas. Os principais reservatórios são corpos arenosos na seção basal das formações Carauari e Juruá e, eventualmente, na porção superior da Sequência Devoniana. Em termos geoquímicos, ocorre um enriquecimento de frações de hidrocarbonetos mais pesados do que CH₄ na fração gasosa (fig. 4). Nas análises dos fluidos recuperados em testes de formação não se identificou H₂S. Os compostos sulfurosos de resinas e asfaltenos do óleo recuperado não chegam a perfazer 10% das análises cromatográficas em fase líquida.

A seção estratigráfica sobre o Alto de Carauari evidencia o caráter limitante deste alto à sedimentação dos corpos arenosos da base da Formação Carauari, no sentido leste-oeste (fig. 5). Literalmente, terminam em *pinch-out* (corpos 3, 2 e 1), variando para sedimentos carbonático-anidrícticos. O arenito 2 foi testado nos poços 1-JB-1-AM e 1-NPN-1-AM, onde foi constatada a presença de H₂S.

6 – CORRELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS DOS INTERVALOS PORTADORES DE H₂S

A seqüência litológica do Permo-Carbonífero, embora variada, apresenta boa distribuição lateral em

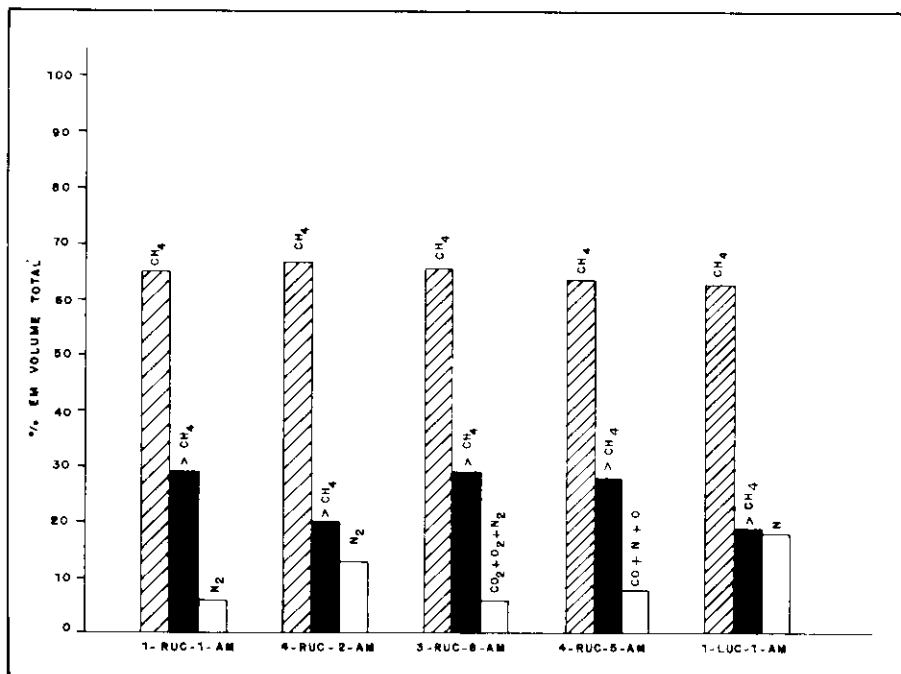


Fig. 4 - Histogramas da composição dos gases ocorrentes na área do Rio Urucu. Note o incremento de hidrocarbonetos pesados e ausência de H₂S na composição.

Fig. 4 - Histogram showing composition of gases found in Urucu River area. Note increase in heavy hydrocarbons and absence of H₂S.

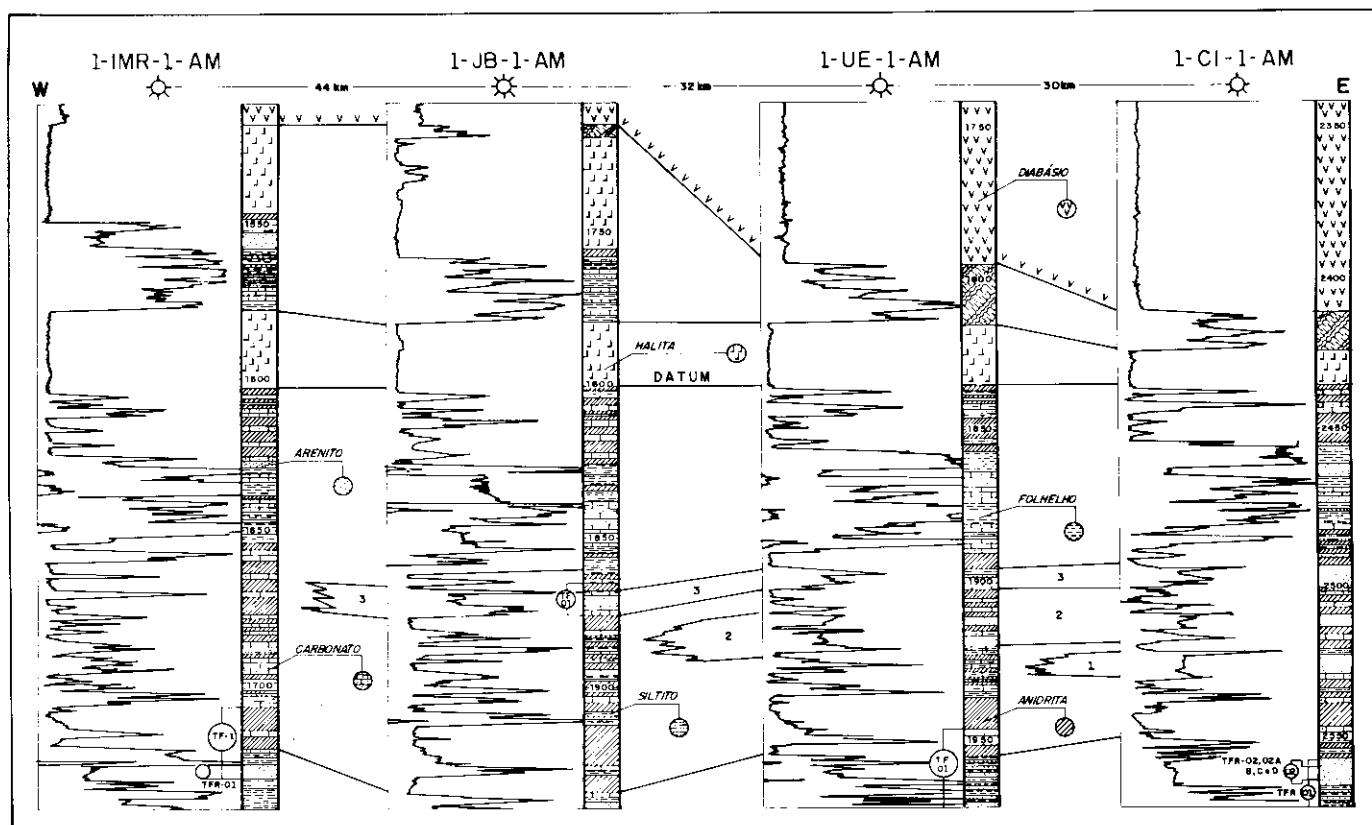


Fig. 5 - Correlação estratigráfica na área do Alto de Caruari. O arenito n.º 3 apresenta H₂S no poço 1-JB-1-AM e os arenitos n.ºs 1 e 2 produziram água sulfurosa em outros poços da área. Notar a proximidade da soleira de diabásio.

Fig. 5 - Stratigraphic correlations for area of Caruari High. H₂S occurs in sandstone n.º 3, well 1-JB-1-AM while sandstones n.ºs 1 and 2 produce sulfurous water in other wells of the area. Note proximity of diabase sill.

toda a bacia, corroborada por marcos estratigráficos regionais bem definidos, facilmente rastreados através da correlação de perfis, principalmente os de raios gama.

A ocorrência de H₂S na Bacia do Solimões somente é constatada nos reservatórios arenosos da seção basal da Formação Caruari, associada aos sedimentos carbonáticos-evaporíticos que, em uma conotação regional, representam pequenos pulsos de "continentalização" durante a regressão do final do ciclo Devoniano, marcada por progradações fluviodeltáicas, com retrabalhamento eólico e distribuída na Sub-bacia do Juruá e no Alto de Caruari, não ocorrendo na Sub-bacia do Jandiatuba, onde se mantiveram as condições marinhas.

Já na área do Rio Urucu, onde atualmente estão concentrados os esforços exploratórios da PETRO-

BRÁS, são encontradas as mesmas condições para os reservatórios das duas áreas supra citadas (reservatórios arenosos em contato com anidritas e carbonatos). Nesta área, os arenitos são mais espessos, notoriamente eólicos, com estratificação cruzada de alto ângulo, e cimentação precoce de anidrita seguindo as estratificações primárias. Os reservatórios têm ampla continuidade lateral e correlacionam-se com os sedimentos arenosos das áreas relativamente distantes do Juruá e Alto de Caruari (figs. 5, 6 e 7).

Nos nove poços da área de Urucu testados a poço revestido e amostrados através de teste de formação a cabo (RFT), estes intervalos produziram predominantemente hidrocarbonetos gasosos pesados e condensado, além de 196 m³/dia de óleo (44 °API a 60 °F) no poço 4-RUC-5-AM, porém sem H₂S.

Ressalte-se que, análise executada pelo laboratório da Refinaria de Manaus (REMAN) da PETROBRÁS, em amostra coletada por RFT na profundidade de 2 492 m do poço 4-RUC-2-AM, comprovou a inexistência de H₂S.

7 - MODELO GEOQUÍMICO PARA A GERAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO

7.1 - Influência Térmica da Soleira de Diabásio

Um dos grandes problemas enfrentados na avaliação geoquímica da Bacia do Solimões sempre foi determinar se o estágio atual de maturação de matéria orgânica e dos folhelhos geradores decorreu de um progressivo craqueamento térmico normal de subsidência, ou teria sofrido influência dos efeitos

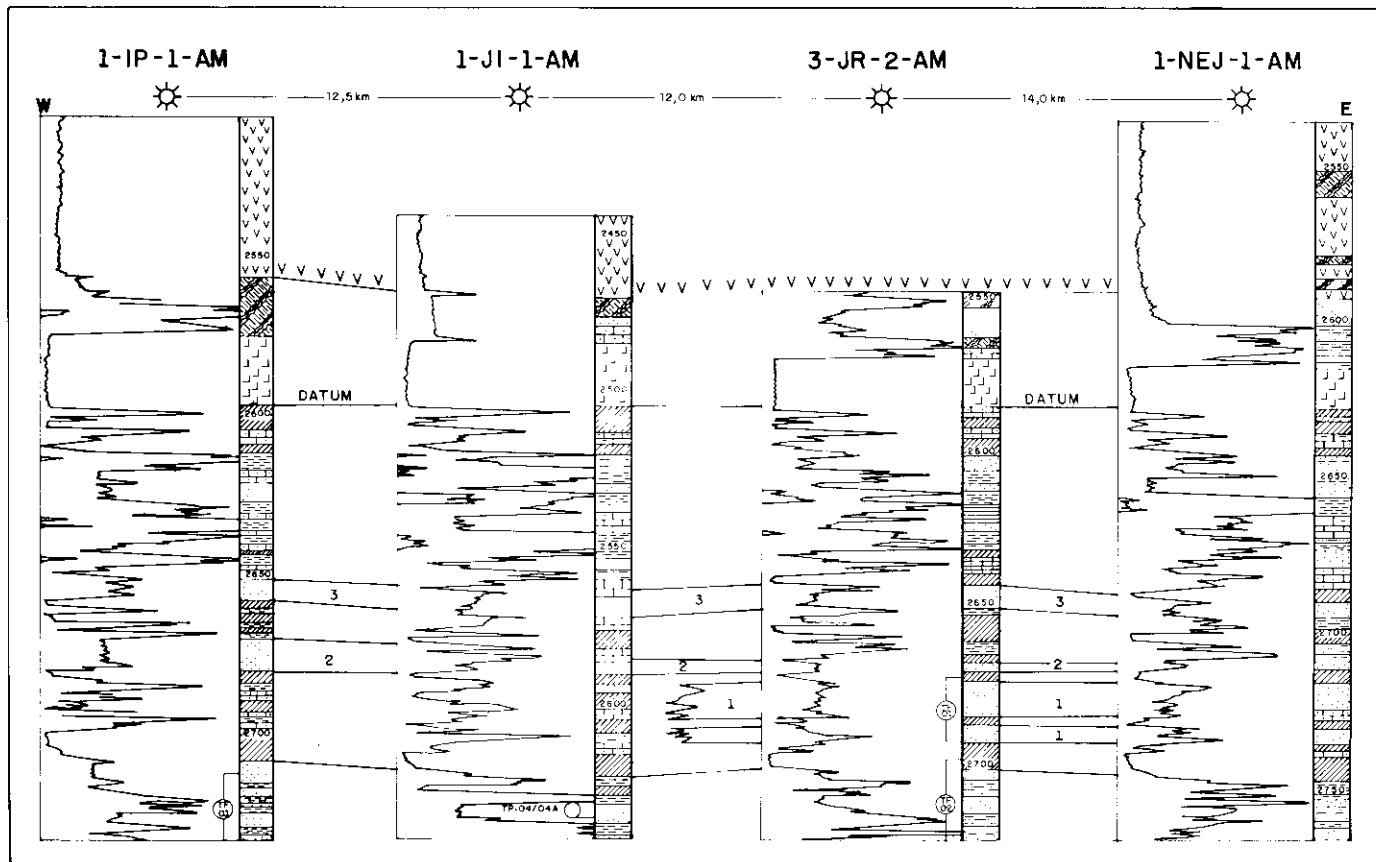


Fig. 6 - Correlação estratigráfica na área do Juruá. O arenito n° 3 produziu H_2S no poço 3-JR-2-AM. Notar as camadas de anidrita em contato direto com os reservatórios e a proximidade com a soleira de diabásio.

Fig. 6 - Stratigraphic correlations for Juruá River area. H_2S occurs in sandstone n° 3, well 3-JR-2-AM. Note anhydrite layers in direct contact with reservoirs and proximity of diabase sill.

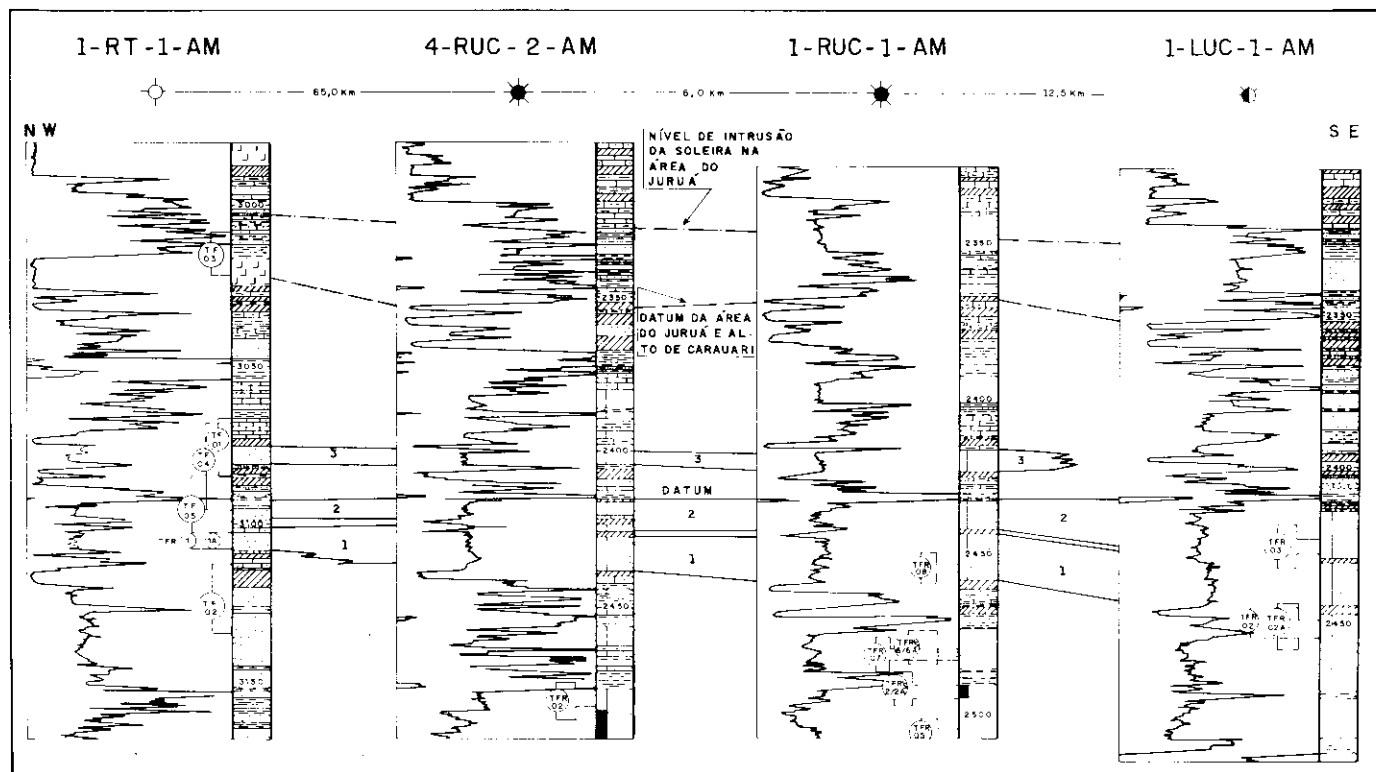


Fig. 7 - Correlação estratigráfica na área do Rio Urucu e com o poço 1-RT-1-AM. Notar a variação lateral do reservatório n° 3, assim como a presença de anidrita em contato com os reservatórios n°s 1 e 2. Não foi encontrado H_2S em nenhum reservatório, nem constatou-se a presença de diabásio nas proximidades.

Fig. 7 - Stratigraphic correlations for Urucu River area and with well 1-RT-1-AM. Note lateral variation of reservoir n° 3, as well as presence of anhydrite in direct contact with reservoirs n°s 1 and 2. No H_2S was found in any reservoir, nor was diabase noted in the vicinity.

térmicos das intrusivas jurotriássicas, de modo a alterar seu estágio diagenético ou mesmo craquear os hidrocarbonetos já gerados e migrados para os reservatórios.

Na área do Rio Urucu, a constatação da ausência da 3ª soleira de diabásio nas proximidades dos reservatórios portadores de hidrocarbonetos – óleo, gás, condensado – e da rocha geradora principal (Formação Uerê) permitiu, pela primeira vez na bacia, uma análise sistemática e conclusiva quanto ao efeito térmico destrutivo causado pela intrusão (fig. 8).

Através do índice de coloração dos esporos – ICE observou-se que o efetivo craqueamento termal da in-

trusiva estabeleceu valores compatíveis com a zona senil de maturação para a matéria orgânica. O mesmo comportamento é obtido a partir de medidas de reflectância da vitrinita (R_o), com valor máximo de 1,45, onde o efeito estende-se até aproximadamente 600 m abaixo da soleira (fig. 8). Tanto o ICE como o R_o apresentam boa correspondência com os valores obtidos pelas medidas de dispersão de gases leves (C_1).

Nesta área, envolvendo os poços de prefixo RUC e LUC, o posicionamento estratigráfico da geradora – fora da zona de influência térmica da soleira – sugere que a maturação termal de matéria orgânica decorreu do efeito normal do au-

mento da temperatura com o soterramento, posicionando-a na zona de catagênese, no final da janela de geração de óleo.

A partir do modelo geoquímico estabelecido na área do Urucu conclui-se que os principais reservatórios de hidrocarbonetos e rochas geradoras, ao longo do Trend do Juruá e área do Alto de Carauari, encontram-se totalmente sob a influência térmica da 3ª soleira de diabásio, sendo plenamente admissível a hipótese de craqueamento térmico de óleo para gás e condensado, nas condições de reservatório, e elevação do estágio de maturação das rochas geradoras por influência térmica das intrusivas básicas. A figura 8 também

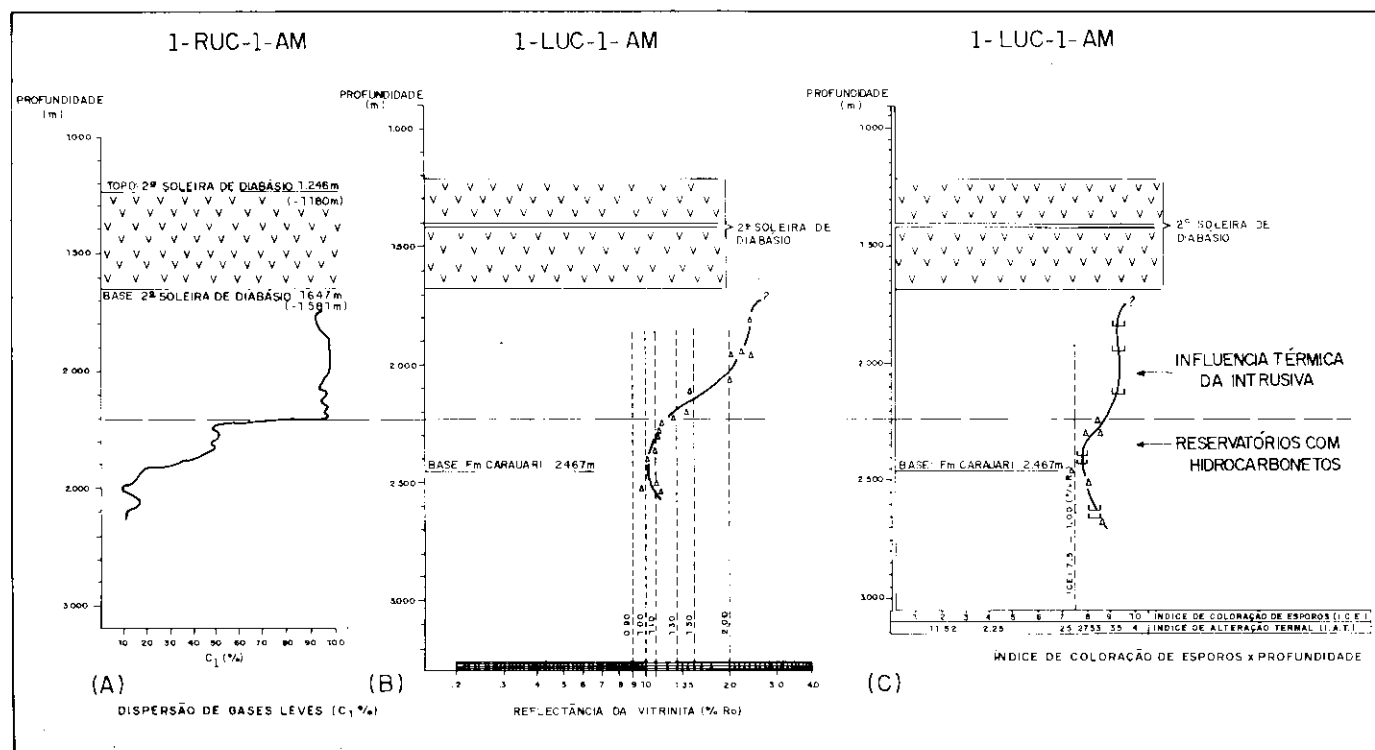


Fig. 8 - Efeito térmico causado pela intrusão da soleira de diabásio. (A): Medida de dispersão de metano (C_1) - na zona de craqueamento térmico predomina C_1 ; (B): Índice de reflectância da vitrinita (R_o) - senilização ($R_o = 1,35$) nos 550 m abaixo da soleira; (C): Índice de coloração dos esporos (ICE) - confirma o efeito térmico da soleira de diabásio. (Fonte: PETROBRÁS/CENPES/DIVEX/SEGEQ.).

Fig. 8 - Thermal effect prompted by intrusion of diabase sill. (A): methane dispersion (C_1) - C_1 predominates in thermal cracking zone; (B): vitrinite reflectance index (R_o) - overmaturation ($R_o = 1,35$) at 550 m below sill; (C): spore color index (ICE) confirms thermal effect of diabase sill (PETROBRÁS/CENPES/DIVEX/SEGEQ.).

TABELA II/TABLE II
QUANTIDADE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS (PPM) PRESENTES NAS ÁGUAS DE
FORMAÇÃO DOS POÇOS DAS ÁREAS DO JURUÁ E ALTO DE CARAUARI
QUANTITY OF CHEMICAL ELEMENTS (PPM) IN SAMPLES OF FORMATION WATERS
FROM WELLS IN JURUÁ AND CARAUARI HIGH AREAS

POÇOS COMPONENTES	1-MV-3-AM	1-MR-1A-AM	1-IT-1-AM	1-NEJ-3-AM	1-UE-1-AM	1-PX-1A-AM	1-IMR-1-AM	
C	Na ⁺	69 200	115 000	93 000	104 700	82 000	19 700	74 000
A	K ⁺	2 760	630	3 000	635	3 370	545	18 000
T	Ca ⁺	18 200	900	19 526	1 500	17 500	2 410	8 300
I	Mg ⁺²	1 010	19	1 342	108	1 220	445	430
O	Fe ⁺²	>10	1	1	40	28	> 10	4
N	Bo ⁺²	>10	>10	5	> 10	> 10	> 10	4
S	Sr ⁺²	647	42	640	108	800	72	180
A	Cl ⁻	183 178	164 655	183 178	154 437	151 000	37 900	125 000
	I ⁻	—	> 1	22	> 1	8	> 1	> 1
N	Br ⁻	—	> 1	> 1	> 1	320	53	ND
I	SO ₄ ⁻²	> 1	5 949	836	7 419	3	1	1 020
O	OH ⁻	—	0	> 1	A	A	A	A
	CO ₃ ⁻²	—	0	> 1	A	A	A	A
N	HCO ₃ ⁻	30	158	607	A	A	66	68
	CrO ₄ ⁻²	> 1	10	0	29	> 1	> 1	> 1
S	NO ₃ ⁻	—	ND	7	9	4	2	27
	BrO ₇ ⁻²	140	10	1 339	75	129	90	50

ND - Não determinado

A - Ausente

— - Quantidade não quantificável

mostra os dados de C1 para o poço 1-RUC-1-AM.

8 - FONTES DE ENXOFRE

Existe um grande espectro de fontes de enxofre para a geração de H₂S na Bacia do Solimões, porém a análise sistemática dos dados disponíveis nos levam às seguintes conclusões:

a) a não constatação de gás sulfídrico ao nível dos reservatórios da Formação Juruá, mesmo em áreas onde a geradora encontra-se na fase senil de maturação, sugere que a rocha geradora não apresenta compostos sulfurosos com condições de formar acumulações efetivas de hidrocarbonetos associados a H₂S (fase de catagênese), tal como observado na Bacia de Aquitaine (França);

b) admitindo que a principal fase de geração e migração de óleo para os reservatórios tenha ocorrido anteriormente à intrusão da soleira de diabásio (Rodrigues *et al.* 1987), o processo de craqueamento térmico do óleo, em condições de reservatórios, não levou, ao nível da Formação Juruá, à formação de H₂S, indicando que o óleo acumulado apresentava-se originalmente com baixo teor de compostos sulfurosos. Como é admitida uma origem comum - mesma geradora, tanto para os hidrocarbonetos acumulados da Formação Juruá como para aqueles da Formação Carauari -, a presença de gás sulfídrico nos hidrocarbonetos desta última formação denota um caráter genético essencialmente posterior à acumulação, condicionada ao efeito da intrusiva e das reações entre os hidrocarbonetos e as anidritas e carbonatos da seção car-

bonático-evaporítica da Formação Carauari;

c) a concentração média dos ânions SO₄²⁻ nas águas de formação recuperadas, ao nível dos reservatórios portadores de gás sulfídrico (tabela II), não apresenta valores expressivos que permitam considerá-la como fonte principal de enxofre para a geração de H₂S, muito embora não existam, até o momento, análises isotópicas de enxofre no íon sulfato das águas de formação e no gás sulfídrico, de modo a estabelecer comparações e descartá-la como fonte;

d) as camadas de anidrita imediatamente em contato com os arenitos-reservatório, ou interdigitando-lhes lateralmente, parecem ser a mais provável fonte de enxofre para a geração do H₂S. Análises experimentais de Stoessel (1978) (In: Le Trank, 1984) indicam que as reações químicas envolvendo hidrocarbonetos com anidritas geram quantidades crescentes de H₂S,

sendo a mesma catalisada pela presença de carbonatos, Hunt (1979) cita experimentos de Orr (1972), em que a geração de H₂S foi controlada pelas reações do hidrocarboneto com o ânion SO₄²⁻.

9 - HIDROCARBONETOS

Na área do Rio Urucu, a distribuição vertical dos hidrocarbonetos está diretamente relacionada com a distância dos reservatórios às geradoras. Os reservatórios adjacentes à geradora principal (Formação Uerê) apresentam maior enriquecimento em parafinas, com maior número de carbono na estrutura, assim como valores isotópicos mais negativos, maior viscosidade e menor grau API do óleo.

Em reservatórios mais afastados, o hidrocarboneto se torna mais rico em parafinas de cadeias curtas e mais positivo o isótopo de carbono, assim como diminui a viscosidade e aumenta o grau API. As análises

de cromatografia líquida indicam que o óleo é composto predominantemente por parafinas e aromáticos, com baixos teores de resinas e asfaltenos (menos que 10%), onde se concentrariam os compostos sulfurosos.

A presença de anidrita (CaSO_4), sob a forma de rosetas, ao longo das estratificações de alguns reservatórios portadores de hidrocarbonetos (foto 1) e a sua não associação a gás sulfídrico sugere que o fator temperatura (influência térmica do diabásio) foi o principal controlador das reações termoquímicas entre os hidrocarbonetos e a fonte de sulfato (anidrita), como observado na área do Juruá, onde se constata a existência desse gás ácido.

Nas áreas do Juruá e Alto de Caruaru, por conseguinte, não se constata o processo de anidritização, seja como rosetas, nódulos ou disseminações nas estratificações dos arenitos-reservatório da Formação Caruaru (foto 2), suportando a assertiva de que aquela fonte de sulfato contribuiu decisivamente para a geração de gás sulfídrico.

10 – MODELO GEOLÓGICO DE GERAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO

A partir dos dados apresentados, o modelo geológico proposto para a geração de H_2S nos arenitos-reservatório da Bacia do Solimões envolve situações específicas, permitindo prever áreas potencialmente portadoras deste tipo de gás. Desta maneira, os fatores controladores básicos são:

a) reservatórios portadores de hidrocarbonetos posicionados estra-



Foto 1 - Processo de anidritização eodiagenética nos reservatórios arenosos R-7B no poço 1 RUC 1 AM (testemunho n.º 2 - prof. 2 444,0 m).
 Photo 1 - Eodiagenetic anhydritization in sandy reservoirs of well 1 RUC 1 AM (core sample n.º 2; depth 2444.0 m).



Foto 2 - Ausência de anidritização em reservatórios arenosos R-7B poço 1-IPC AM (Testemunho n.º 1 - prof. 1 714 m).
 Photo 2 - Absence of anhydritization in sandy reservoirs of well 1 IPC AM (core sample n.º 1; depth 1 714 m).

tigraficamente dentro da zona de craqueamento térmico das intrusivas básicas;

b) presença de anidritas, em contato ou nas proximidades dos reservatórios, como fonte de enxofre. Os carbonatos atuam como catalisadores das reações de redução do sulfato e oxidação dos hidrocarbonetos;

c) evento térmico, no caso magmatismo básico, que propicia temperaturas de 130 °C a 150 ° ao nível dos reservatórios. Dados de ICE (10) e Ro (1,35) asseguram que estas temperaturas foram alcançadas nas zonas alteradas termicamente pelas intrusivas básicas (fig. 8);

O modelo geológico, em termos de cronologia de eventos, corresponde às seguintes etapas:

– geração e migração de hidrocarbonetos líquidos para os principais reservatórios arenosos das formações Juruá e Caruari;

– evento magmático e craqueamento térmico dos hidrocarbonetos nas condições de reservatório (gás). Geração de H₂S nos reservatórios da Formação Caruari em contato com camadas de anidrita. Reservatórios isolados por folhelhos não apresentam H₂S associado (intervalo 1 879 / 1 883 m do poço 1-RBB-1-AM);

– acumulação de hidrocarbonetos líquidos em níveis estratigráficos não afetados pelo efeito das intrusivas (área do Rio Urucu).

Conclusivamente, as acumulações de H₂S na Bacia do Solimões são de origem secundária, não relacionadas às rochas geradoras, sendo posteriores à fase principal de geração e migração dos hidrocarbo-

netos para os reservatórios. São conseqüentes do evento térmico a que a bacia esteve submetida (magmatismo jurotriássico).

11 – IMPLICAÇÕES OPERACIONAIS E ECONÔMICAS

A presença de gás sulfídrico em superfície é extremamente preocupante, indesejável, problemática e onerosa na indústria do petróleo. Sob o ponto de vista humano, a depender de sua toxicidade, atua desde a perda do olfato (100 ppm) até tornar-se letal (300 ppm), passando por sérios problemas respiratórios. Os danos causados pelo gás sulfídrico aos equipamentos metálicos – por ser altamente corrosivo em elevadas pressões e temperaturas – constitui um grande desafio para a indústria do petróleo.

Acidentes de grandes proporções foram registrados na literatura, principalmente nos campos de Pincher Creek (Canadá, 1948) e de Lack (França, 1951), constituindo-se em verdadeiras catástrofes (Saliés, Medeiros, 1989).

O H₂S, entrando em contato com equipamentos metálicos, poderá causar efeitos danosos como fendilhamento por tensão e corrosão, fragilidade e colapso, comprovando que os metais empregados em ambientes de ácido sulfídrico tornam-se mais fracos. Para impedir ou evitar a ocorrência desses problemas, o equipamento deve ser fabricado com material cujas propriedades metalúrgicas incluam qualidade do aço e processamento especial, como laminação, endurecimento e/ou têmpera, o que acarreta elevação significativa dos custos de sua produção comercial. A PETROBRÁS adota as especificações da norma técnica NACE

MR-01-75 (*National Association of Corrosion Engineers – Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment*).

As empresas que alocam sondas de perfuração para a PETROBRÁS, quando solicitadas a dispor de equipamentos especiais resistentes ao H₂S, repassam nos seus contratos os custos adicionais de colunas de perfuração, equipamentos de segurança, prevenção, cabeça de poço, etc., tornando os poços mais onerosos do que os convencionais.

O mesmo ocorre com revestimentos, igualmente especiais e importados. O fluido de perfuração (lama) requer tratamento químico específico, com a adição de materiais pouco usuais no mercado e de alto custo.

Considerando-se a logística de operação da PETROBRÁS na Amazônia Ocidental – especificamente na área do Urucu, onde os deslocamentos dos equipamentos e materiais são feitos principalmente por helicópteros possantes e de elevado custo operacional –, os investimentos nas campanhas exploratórias são vultosos, agravando ainda mais se houver necessidade de deslocar os equipamentos adicionais mencionados anteriormente.

No poço 1-JB-1-AM (Juburi nº 1), após a confirmação da ocorrência de H₂S e pressões anormalmente altas através de testes de formação a poço aberto na Formação Caruari, houve a necessidade de antecipar-se a descida de *liner* (7") adequado para este tipo de situação, para se evitar a possibilidade de acidentes no poço.

Para a exploração dos hidrocarbonetos existentes nas estruturas dos poços RUC e LUC, o Projeto de Produção Antecipada do Urucu – Fase I, que compreende a produção dos poços RUC – 2/6/8, a partir de julho/88, tornar-se-ia cerca de 75% a 100% mais caro, se fosse levada em consideração a necessidade de utilização de materiais e equipamentos resistentes a ambientes de gás sulfídrico. Neste trabalho, objetivamos fornecer subsídios para que as operações da PETROBRÁS nesta bacia se processem com segurança e economicidade.

12 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O conjunto de dados disponíveis sobre a ocorrência de gás sulfídrico na Bacia do Solimões permite-nos interpretar, conclusivamente, que a geração deste tipo de gás associado aos hidrocarbonetos é de origem secundária, ocorrida após a fase principal de geração e acumulação de óleo nos reservatórios, e posterior ao processo magmático intrusivo Juro-Triássico, que possibilitou craquear o óleo nas condições de reservatório e gerar gás sulfídrico.

O modelo geológico proposto para o contexto global da Bacia do Solimões restringe a ocorrência de H₂S às porções centrais da Sub-bacia do Juruá (*Trend* do Juruá) e Alto de Carauari), assim como preconiza a ausência deste tipo de gás nas áreas onde as soleiras de diabásio não tenham influenciado termicamente os reservatórios com hidrocarbonetos (área do Urucu). A fonte de enxofre para o H₂S foram as anidritas em contato ou nas proximidades dos reservatórios portadores de hidrocarbonetos.

Torna-se fundamental, neste tipo de estudo, análises isotópicas do enxofre, tanto no gás sulfídrico e anidritas, como nos ânions sulfatos das águas das formações Juruá e Carauari, de modo a confirmar a origem e dar maior embasamento experimental ao modelo. Recomendam-se, portanto, que sejam efetuadas tais análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIRES, J.R. *Estudo do vulcanismo básico da Bacia do Amazonas*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES, 1982. (Relatório interno).
- AKSTINAT, M.H. Gas evolution and change of oil composition during steam flooding of oil reservoirs. *Journal of Petroleum Geology*, v.5, n.4, p.363-388, 1983.
- BAILEY, N.J.L. Hydrocarbon and hydrogen sulphide generation in early diagenesis and by thermal maturation. In: IMPERIAL COLL. *et al. Oil & Ore Sediments*. Londres: Forum, 1977. p.93-108.
- CAPUTO, M.V. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of norther basins of Brazil*. Santa Barbara: University of Califórnia, 1984. (Tese de doutorado).
- CAROZZI, A.V., ALVES, R.J., CASTRO, J.C. Controle tectônico sedimentar dos carbonatos permo-carboníferos das formações Itaituba e Nova Olinda da Bacia do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26, 1972, Belém. *Anais...* Belém: SBG, 1972. V.1, p.47-64.
- CUNHA, P.R.C. *Estágio atual da exploração petrolífera na Bacia do Alto Amazonas (descoberta de petróleo no 1-RUC-1-AM)*. Manaus. Rio de Janeiro: PETROBRÁS / DEPEX / DENOC, 1987. (Relatório interno).
- ELIUK, L.S. A hipotesis for origen of hydrogen sulphide in Devonian Crasfield Member Dolomite, Wabamum Formation. In: CAN. SOC. PETROL. GEOL. CARBONATES IN SUBSURFACE & OUTCROP CORE CONFERENCE, 1984. *Proceedings...* [s.l.]: [s.n.], 1984. p.245-289.
- ESTEVES, F.R. Exploração na área do Juruá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETROL., 2, 1983, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: [s.n.], 1983. V.23, p.46.
- HUNT, J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: N.H. Freeman and Co., 1979.
- LE TRANK, K., CONNAN, J., VAN DER WEIDE, B. Diagenesis of hydrocarbon and hydrogen sulphide in the southwestern of Aquitaine Basin (France). *Bull. Centre Rech. PAU.*, v.8, n.1, p.111-137, 1984.
- ORR, W.L. Changes in sulfur content and isotopic rations of sulfur during petroleum maturation: study of Big Horn paleozoic oils. *AAPG*, v.58, p.2295-2318, 1974.
- Geological and geochemical controls on the distributions of hydrogen sulfide in natural gas. In: EMP. NAC. ADARO INVESTIGACIONES MINERAIS. *Advances in organic geochemistry*. Madrid, 1977. p.571-597.

- RODRIGUES, R., TAKAKI, T., STAMATO, M. *Avaliação geoquímica da Bacia do Alto Amazonas*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES/DIVEX, 1984. (Relatório interno).
- SALIES, J.B., MEDEIROS, F.A. O que você deve saber sobre H₂S para dimensionar seu revestimento. In: SEMINÁRIO REV. CIMENTAÇÃO, 3, 1989, Rio de Janeiro. *Anais*. . . Rio de Janeiro. [s.n.], 1989. V.1, p.1-13.
- SILVA, O.B. *Análise da Bacia do Solimões (Revisão litostratigráfica, magmatismo e geoquímica)*. Ouro Preto: UFOP, 1987. (Tese de mestrado).
- SZATMARI, P., SIMÕES, I.A., CARVALHO, R.S. *Evaporitos da Bacia do Amazonas*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/DEPEX, 1975. (Relatório interno).
- TISSOT, B.T., WELTE, D.H. *Petroleum formation and occurrence*. 2. ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- ZHABREV, I.P., AMURSKY, G.I., MAXIMOV, S.P. Prediction of hydrogen sulphide distribution in natural gases. In: WORLD PETROL. CONGRESS, 10, 1980, Bucharest. *Proceedings*. . . Bucharest: [s.n.], 1980, V.4, p.55.

EXPANDED ABSTRACT

The presence of hydrogen sulfide in Brazilian paleozoic basins has rarely been mentioned in the geological literature. Because of its highly lethal and corrosive properties, its presence in the Solimões Basin has had serious economic and operational implications and has substantially increased drilling and exploitation costs in this region of the Amazon jungle.

Information used in the present study came mainly from conclusive DSTs (data on flow); chromatographic analyses of the liquid oil phase, condensate, and recoverable gas; stratigraphic sections; studies of electrical, radioactive, and acoustic logs; and interpretations of spore color indices, vitrinite reflectance, and dispersion of light gases in selected wells.

The Paleozoic Solimões Basin, formerly known as the Alto Amazonas, is located in northern Brazil, between 2° and 8° S latitudes and 62° and 72° W longitudes, and covers an area of 600 000 km², half of which contains hydrocarbons. It is bordered to the north by the Guyana shield, to the south by the Brazilian shield, to the east by the Purus Arch, and to the west by the Iquitos Arch. Structurally speaking, three mega-features are recognized: the Juruá Subbasin, the Carauari High, and the Jandiutaba Subbasin.

In this basin, the presence of hydrogen sulfide associated with hydrocarbons is detected only in the Juruá Subbasin and the region of the Carauari High and is geologically confined to sandy reservoirs stratigraphically located within the evaporite section of Permian-Carboniferous age (base portion of the Carauari Formation and spatially located within the thermal cracking zone of the basic intrusive rock of Jurassic-Triassic age (diabase). We propose that the anhydrite layers in direct contact with or adjacent to the reservoir and containing H₂S were the main source of SO₄²⁻ and, further, that the thermal effect caused by the presence of a diabase sill was the catalyst both of oxidation reactions involving hydrocarbons and of the generation of sulfur compounds.

In comparison, the reservoirs containing hydrocarbons in the Urucu River area, where PETROBRÁS currently concentrates its western Amazon exploration activities, occur at the same stratigraphic level as the Juruá Basin and the region of the Carauari High. Although the latter are in contact with anhydrite layers, they do not reveal any association with hydrogen sulfide, thereby emphasizing the fact that these reservoirs lie outside the zone of thermal influence of the intrusive rock.

In the Urucu River area, the unique absence of

the third diabase sill near hydrocarbon-bearing reservoirs (oil, gas, and condensate) and main source rocks (Devonian Ueré Formation) makes it possible, for the first time in this basin, to undertake a systematic and conclusive analysis of the destructive thermal effect of the basic igneous rock. The good correlation found between different geochemical studies performed at the Petrobrás R&D Center (spore color index, vitrinite reflectance, and the dispersion of light gases) proves that in this area the thermal maturation of organic matter was a result only of the normal temperature rise that occurs with burial and which placed the maturation of this organic matter in the catagenesis zone, at the base of the oil-generating window.

The opposite transpired in other areas of the basin, where the third intrusive body is located near hydrocarbon reservoirs and source rocks, on the average 200 m higher. Here the thermal cracking of oil to gas and condensate in the reservoirs and elevation of the maturation state of the source rocks were caused by the thermal influence of the diabase.

The resulting geological picture can help to guide prospecting activities in the Solimões Basin, particularly by pointing to proper criteria regarding safety and financial concerns.

