
BREVES COMUNICAÇÕES, DEBATES, ANÁLISES, REFLEXÕES

NOTES, DISCUSSION, ANALYSIS, REFLECTIONS

Esta seção destina-se à reflexão, ao pensamento geocientífico da PETROBRÁS, a breves comunicações. É o espaço reservado para a discussão menos formal de matéria geológica e geofísica. Nela, os técnicos poderão expor seus pontos de vista a respeito de temas polêmicos, estimulando o salutar debate científico na Companhia; noticiar, através de breve comunicação, resultados relevantes obtidos em trabalhos ou pesquisas em desenvolvimento; analisar algum importante artigo surgido na literatura; apresentar retrospectivas históricas e reflexões em torno de matéria específica; analisar algum livro recém-editado e julgado interessante para a área exploratória; comentar eventos de interesse, ocorridos no Brasil ou no exterior; discutir, do ponto de vista geocientífico, as atuais e futuras tendências da exploração petrolífera no mundo.

BIOGENICALLY FORMED PETROLEUM SHOULD BE CONSIDERED, DE JAMES W. ROACH: UMA ANÁLISE

BIOGENICALLY FORMED PETROLEUM SHOULD BE CONSIDERED, BY JAMES W. ROACH: AN ANALYSIS

Paulo César Gaglianone⁽¹⁾

Segundo a vasta maioria de geoquímicos de petróleo, este é gerado a partir da transformação térmica da matéria orgânica preservada nas rochas sedimentares. Entretanto, alguns poucos especialistas ainda acreditam nas origens inorgânica, cósmica, biológica, orgânico-inorgânica, entre outras, para o gás natural e o petróleo. Dentre estes, encontram-se GOLD & SOTER (1980), PORFIR'EV (1974), HAWKES (1972) e YI-GANG (1981). Apesar dos argumentos utilizados por esses autores, continuam a predominar as evidências da origem orgânica para a quase totalidade das acumulações de óleo e gás natural.

Tiveram importante papel no desenvolvimento da teoria da origem orgânica do petróleo a ocorrência de compostos orgânicos de inquestionável afinidade biológica (TREIBS, 1936), os estudos de laboratório sobre a transformação térmica da matéria orgânica em petróleo (LYJMBACH, 1975), estudos empí-

ricos sobre as profundidades e temperaturas x mudanças na composição da matéria orgânica (PHILIPPI, 1965; TEICHMÜLLER, 1974; DOW, 1977) e a habilidade dos modelos que abrangem os parâmetros tempo-temperatura na geração térmica de óleo e gás (LOPATIN, 1971; WAPLES, 1980).

O trabalho de ROACH aqui discutido baseia-se na teoria da geração de óleo e gás a partir da atividade biológica a pequenas profundidades. De acordo com esse autor (p. 84):

"A teoria popular da maturação térmica sustenta que significantes quantidades de petróleo não podem ser geradas a temperaturas inferiores a 200 °F (93 °C), o que requer profundidades de soterramento de cerca de 3 000 m".

Prosseguindo, afirma ROACH:

"Ao contrário, evidências geológicas freqüentemente indicam que o petróleo foi gerado a poucas centenas de pés de sua ocorrência, a temperaturas significativamente menores e a profundidades mais rasas do que as sustentadas pela teoria da maturação térmica".

Além disso, prossegue o autor:

"É sabido que pelo menos algum metano (gás de pântano) pode ser derivado de fontes imaturas; estes, comumente, são chamados gases biogênicos [. . .] Portanto, a maior parte do petróleo talvez seja forma-

da a partir deste velho conceito de petróleo biogênico, ajudado, mas não limitado, pelo aquecimento do querogênio. Isto é, o petróleo é produzido pelas atividades das bactérias, que atuam sobre os materiais remanescentes das plantas e animais".

A atividade microbiológica a pequenas profundidades também foi proposta como responsável pela transformação das moléculas orgânicas em hidrocarbonetos (HAMMAR, 1934; ZOBELL, 1945).

Os dados de TRASK (1934), entretanto, indicaram ausência de hidrocarbonetos em sedimentos recentes.

SMITH (1954) identificou hidrocarbonetos autóctones pela primeira vez nos sedimentos recentes, mas essas misturas de compostos foram logo consideradas bem distintas das encontradas nos petróleos.

Posteriormente, BRAY & EVANS (1961) mostraram que, em sedimentos recentes, n-alcenos de alto peso molecular, de número ímpar de carbono, predominavam em relação aos de números pares. Este aspecto estava em contraste com as frações correspondentes de hidrocarbonetos do petróleo, que não mostravam, em geral, predominância tão acentuada quanto as encontradas nos sedimentos recentes. Além disso, os hidrocarbonetos de C₄ a C₈ estão ausentes nos sedimentos recentes, ao passo que ocorrem nos petróleos, em grandes proporções. Daí, infere-se que os sedimentos recentes contêm uma mistura relati-

vamente simples de hidrocarbonetos, e não a complexa mistura que ocorre no petróleo e nos sedimentos a maiores profundidades.

PHILIPPI (1965) demonstrou que, com o aumento da profundidade, a distribuição dos hidrocarbonetos muda bruscamente, tornando-se similar à do óleo.

DOBRYANSKY (1963), KING *et alii* (1963), LANDES (1967), ALBRECHT & OURISSON (1969) e MILNER *et alii* (1977), dentre outros, mostraram que os extratos orgânicos e os petróleos têm sua composição modificada em decorrência de reações de craqueamento térmico na subsuperfície, podendo ser destruídos em casos extremos. Em outras palavras, a formação do petróleo envolve um considerável grau de conversão a partir da matéria orgânica original.

PHILIPPI (1965) estimou que a temperatura para a geração de óleo em sedimentos miocênicos deveria situar-se acima de 115 °C. Nas pesquisas efetuadas em laboratório, o tratamento térmico de um hidrocarboneto puro (por exemplo, n-C₂₈H₅₈, a 375 °C, por centenas de horas) o converterá, quase todo, em material carbonoso e hidrogênio livre. No entanto, num menor tempo, uma percentagem de hidrocarbonetos de menor número de carbono irá persistir. Reações similares ocorrem nos sedimentos que contêm hidrocarbonetos, quando aqueles são aquecidos.

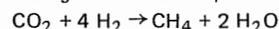
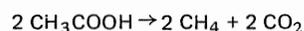
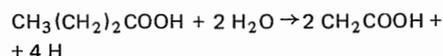
Assim, na avaliação geoquímica da Bacia do Paraná, efetuada por CERQUEIRA & SANTOS NETO (1986), do Setor de Geoquímica do Centro de Pesquisas (CENPES) da PETROBRÁS, detectou-se que uma situação que envolvesse diques de rochas ígneas cortando os folhelhos organicamente ricos da Formação Irati era suficiente para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

Ainda é mais ilustrativa a produção de hidrocarbonetos a partir do folhelho (xisto) betuminoso, aquecido a cerca de 550 °C num vaso de pirólise. Assim, por exemplo, o óleo composto produzido pela pirólise do folhelho betuminoso Irati é fluido à temperatura ambiente, de cor escura, com densidade de cerca de 19 °API, percentual de parafinas + olefinas da ordem de 30%, aromáticos em torno de 25% e resinas + asfaltenos com cerca de 45%.

Outro aspecto refere-se ao conceito que se tem do metano ("gás de pântano"),

citado por ROACH. O metano é formado biogenicamente a pequenas profundidades, podendo estar associado com uma mistura gasosa complexa de hidrogênio, carbono, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Depósitos de gás, derivados das atividades bacterianas, evidenciados pelas composições químicas e isotópicas, são conhecidos comercialmente no Canadá, Alemanha, Itália, Japão, Trinidad, Rússia e EUA.

As reações biológicas que levam à formação de CO₂ e CH₄ são:



De acordo com HUNT (1979, p. 136), pequena quantidade de hidrocarbonetos mais pesados que o metano ocorre a pequenas profundidades de soterramento, requerendo reações de muito baixa energia de ativação: "Somente com o aumento da temperatura, grandes quantidades de hidrocarbonetos são geradas". Quando a profundidade e a temperatura aumentam a um nível suficiente, as ligações heteroatômicas são progressivamente quebradas. A eliminação do oxigênio é de particular importância nessa fase e resulta na formação de CO₂ e H₂O. Uma significativa quantidade de metano pode também ser gerada, especialmente de matéria orgânica do tipo III. O produto gerado nesta fase apresenta base asfáltica, de baixo grau API, rica em componentes sulfurados, nitrogenados e oxigenados, de alto peso molecular (*protopetróleo*).

Os óleos encontrados em sedimentos mais antigos, submetidos a condições de soterramento e temperatura mais avançadas, apresentam baixo teor de compostos NSO, componentes de baixo peso molecular (incluindo as frações nobres, gasolina, querosene, óleo diesel) e elevado grau API. Portanto, os dados geoquímicos indicam uma evidência considerável de evolução progressiva dos produtos gerados pelas rochas, variando dos óleos pesados, formados primeiramente, até os óleos mais leves, parafínicos, que contêm altas proporções de compostos de baixo peso molecular, comumente encontrados a grandes profundidades ou em rochas-reservatório mais antigas.

Podem ocorrer exceções: no nordeste da Bacia do Recôncavo, por exemplo, as rochas do Cretáceo Inferior já se encon-

tram maduras a profundidades próximas a 500 m. Assim, acumulações rasas podem conter óleos maduros, autóctones. Óleos pesados podem ocorrer a profundidades superiores a 2 000 m, devido às alterações do petróleo por biodegradação e escape de componentes mais leves. Tal situação pode ser encontrada nas bacias de Campos, Espírito Santo e Rio Grande do Norte, dentre outras. A ocorrência de óleos leves, maduros, autóctones, em reservatórios relativamente rasos é mais um aspecto da capacidade dos mecanismos de migração. São conhecidas ocorrências desses óleos nas bacias sedimentares brasileiras, em Campos, Espírito Santo, Sergipe-Alagoas, Poti-guar, dentre outras.

De acordo com PHILIPPI (1965), a quantidade de óleo gerado aumenta linearmente com o tempo e exponencialmente com a temperatura absoluta a que foi submetida a rocha geradora. Por isso, não existe uma profundidade fixa para o processo de geração do óleo.

PHILIPPI (1965) estudou as bacias de Los Angeles e Ventura quanto à quantidade de geração de hidrocarbonetos a partir de folhelhos do Mioceno e Plioceno. De acordo com esse autor, tais folhelhos não expeliram muito óleo porque, no estágio inicial do processo de geração, existe grande capacidade de adsorção pela matéria orgânica do produto gerado. A matéria orgânica contém muitos grupos hidrofóbicos nos derivados dos lipídios e proteínas que podem adsorver hidrocarbonetos. Assim, o petróleo imaturo permanecerá onde é formado. Somente nos estágios posteriores do processo de geração, quando o óleo formado é suficiente para exceder a capacidade de adsorção da matéria orgânica, é que o mesmo é expelido.

PHILIPPI reportou que o conteúdo de hidrocarbonetos autóctones dos folhelhos pliocênicos das bacias de Los Angeles e Ventura é muito pequeno. Ele escreveu (p. 1042):

"[. . .] in the Los Angeles Basin the bulk of the oil generation takes place below 8,000 ft depth and [. . .] in the Ventura basin it takes place below 12,000 ft. On the basis of temperature-depth relationships [. . .], this means that [. . .] the bulk of the oil generation takes place at temperatures above 115 °C (239 °F). Therefore, petroleum generation is a process occurring in an environment which has become

sterilized because of the raised subsurface temperature. The conclusion that petroleum is formed essentially by nonbiological, thermal process is inescapable".

Outro exemplo de geração de hidrocarbonetos a partir de processos termoquímicos é a densamente explorada Bacia do Mar do Norte, entre os paralelos 55 e 62, com uma reserva estimada de 24 bilhões de barris de óleo (DEMAISON, 1984). O principal sistema de rochas geradoras, de idade jurássica (kimeridgiano-volgiana), encontra-se termalmente maturo, gerando e expelindo óleo a temperaturas superiores a 93 °C e a profundidades de cerca de 3 000 m.

No CENPES, SOLDAN *et alii* (1985), em pesquisa realizada no Setor de Geoquímica, utilizando amostragem estatística de folhelhos da Formação Candeias, Bacia do Recôncavo, concluíram que, num estágio inicial imaturo ($R_o = 2,0\%$), um folhelho com potencial gerador original de 110 kg HC/t de rocha irá gerar somente 6 kg HC/t de rocha. É importante esclarecer que os folhelhos dessa formação apresentam matéria orgânica de excelente qualidade (tipo I, algácea lacustre) para a geração de hidrocarbonetos líquidos. Somente nos estágios de maturação mais avançados é que serão geradas quantidades significativas de óleo. Enquanto na diagênese precoce são gerados ao redor de somente 6% do potencial gerador original, a diagênese propriamente dita e a catagênese contribuem com cerca de 80% desse potencial. Os dados obtidos para a Bacia do Recôncavo mostram como são importantes as condições da maturação térmica (função do tempo e da temperatura) no processo de geração de óleo e gás.

Com base nas considerações efetuadas, conclui-se que:

— O trabalho de ROACH é pouco fundamentado tecnicamente. O autor demonstra grande desconhecimento dos princípios da geoquímica orgânica ao fazer as seguintes assertivas:

- a) "querogênio é toda matéria orgânica insolúvel em água encontrada nas rochas sedimentares", p. 84 (correto: querogênio é toda matéria orgânica insolúvel em ácidos não-oxidantes, bases e solventes orgânicos);
- b) "os querogênios marinhos algáceos constituem os melhores geradores para o óleo, sendo os querogênios de outras origens, como

plantas e animais, menos importantes, mas ainda boas fontes tanto para óleo quanto para gás", p. 84 (correto: o querogênio derivado de animais, tão frequentemente citado por ROACH, representa apenas um percentual ínfimo da biomassa preservada e incorporada aos sedimentos, constituindo uma fonte desprezível para a geração de hidrocarbonetos; a matéria orgânica que apresenta o melhor potencial para a geração de hidrocarbonetos é a algácea, lacustre, do tipo I);

c) "os dados geológicos, comumente, contradizem que a migração da maioria das acumulações de óleo ocorreu a partir de fontes profundas ou lateralmente, através de grandes distâncias", p. 85 (correto: nas bacias sedimentares brasileiras e na grande maioria de outras bacias, pode-se afirmar que as migrações dos hidrocarbonetos ocorreram a partir de rochas geradoras situadas a grandes profundidades, dentro da *oil window*, com importante participação das falhas, discordâncias e meios permeáveis na distribuição de óleo e gás pelos sedimentos mais rasos, sobrejacentes);

- A opinião prevalecente é que a transformação da matéria orgânica em petróleo é governada pela cinética química e pela termodinâmica, dependendo, portanto, amplamente da temperatura e do tempo de soterramento a que as rochas foram submetidas;
- Os dados geoquímicos disponíveis mundialmente mostram que a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos do petróleo ocorre após a diagênese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, P. & OURISSON, G. Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse (Douala, Cameroun). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 138-42, 1969.

BRAY, E. E. & EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 2-15, 1961.

CERQUEIRA, J. R. & SANTOS NETO, E. V. dos. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 3, Rio de Janeiro,

1986. [Trabalhos técnicos . . .]. Rio de Janeiro, IPT/PETROBRÁS, 1986.

DEMAISON, G. *The generative basin concept: petroleum geochemistry and basin evaluation*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, 1984. 14 p. (AAPG. Memoir, 35).

DOBRYANSKY, A. F. La transformation du pétrole brut dans la nature. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 18: 41-9, 1963.

DOW, W. G. Kerogen studies and geological interpretations. *J. Geochem. Expl.*, 7: 79-99, 1977.

GOLD, T. & SOTER, S. The deep-earth gas hypothesis. *Sci. Am.*, 242: 154-61, 1980.

HAWKES, H. E. Free hydrogen in genesis of petroleum. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 56: 2268-77, 1972.

HAMMAR, H. E. In: WRATHER, W. E. & LAHEE, F. H., eds. *Problems of petroleum geology*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, 1934. p. 35-49.

HUNT, J. M. *Petroleum geochemistry and geology*. San Francisco, W. H. Freeman, 1979.

KING, L. H.; GOODSPEED, F. E.; MONTGOMERY, D. S. *Mines branch report*. Ottawa, Department of Mines Technical Survey, 1963. (Report, 114).

LANDES, K. K. Eometamorphism, and oil and gas in time and space. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 51 (6): 828-41, 1967.

LYJMBACH, G. W. M. On the origin of petroleum. In: WORLD PETROLEUM CONGRESS, 9, Tokyo, 1975. *Proceedings . . .* London, Applied Science Publishers, 1975. v. 2, p. 357-69.

LOPATIN, N. V. Temperature and geologic time as factors in coalification. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Serv. Geol.*, (3): 95-106, 1971.

MILNER, C. W. D.; ROGERS, M. A.; EVANS, C. R. Petroleum transformations in petroleum reservoirs. *J. Geochem. Expl.*, 7: 101-53, 1977.

PHILIPPI, G. T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29: 1021-49, 1965.

PORFIR'EV, V. B. Inorganic origin of petroleum. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 58: 3-33, 1974.

ROACH, J. W. Biogenically formed petroleum should be considered. *World Oil*, 204 (6): 84-91, June 1987.

SMITH JUNIOR, P. V. Studies on origin of petroleum occurrence of hydrocarbons in recent sediments. *Am.*

- Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 38: 377-404, 1954.
- SOLDAN, A. L. *et alii*. *Modelo para o comportamento do potencial gerador em função da maturação e do tipo de matéria orgânica*. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. CENPES, 1985. (Relatório CENPES, 610).
- TEICHMÜLLER, M. Inkohlung un Erdöl, *Fort. Geol. Rhein. Westf.*, 24: 36-64, 1974.
- TRASK, P. D. Deposition of organic matter in recent sediments. *In: WRATHER, W. E. & LAHEE, F. H.*, eds. *Problems of petroleum geology*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, 1934. p. 27-33.
- TREIBS, A. *In: KVENVOLDEN, K. A.*, ed. *Geochemistry of organic molecules*. Stroudsburg, Dowden, Hutchinson and Ross, 1936. p. 17-25.
- WAPLES, D. W. Time and temperature in petroleum formation; application of Lopatin's method to petroleum exploration. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 64: 916-26, 1980.
- YI-GANG, Zh. Cool shallow origin of petroleum; microbial genesis and subsequent degradation. *J. Pet. Geol.*, 3: 427-44, 1981.
- ZOBELL, C. E. The role of bacteria in the formation and transformation of petroleum hydrocarbons. *Science*, 102: 364-9, 1945.