



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE PETRÓLEOS CUBANOS: CLASSIFICAÇÃO BASEADA EM BIOMARCADORES SATURADOS

Zulema Dominguez Sardiñas¹, José Orlando López Quintero²

¹ Centro de pesquisas de petróleo (CEINPET)/ Universidade Federal de Rio de Janeiro (UFRJ), Washington #169 esq. A Churruca. Havana, Cuba/ Cidade Universitária Ilha de Fundão, Rio de Janeiro, Brasil. zulemads@lamce.ufrj.br

² Centro de Pesquisas de petróleo (CEINPET), Washington #169 esq. A Churruca. Habana, Cuba, j.orlando@ceinpet.cupet.cu

Resumo – Foram examinadas geoquimicamente mais de 40 amostras provenientes de diferentes jazidas petrolíferas cubanas. As características moleculares dos óleos, ou seja, as diferenças entre as respectivas distribuições dos biomarcadores (ausência, presença e abundância relativa de moléculas específicas) foram observadas individualmente e em grupo, através de gráficos e da análise de agrupamentos, utilizados como critério fundamental na proposição das correlações óleo-óleo. A interpretação final considerou a análise individual de cada óleo segundo as suas características composicionais gerais e composições isotópicas e moleculares (estudo de biomarcadores da fração saturada). O estudo levou ao reconhecimento de características distintivas e estabelecimento de três grupos principais de petróleos em Cuba.

Palavras-Chave: Biomarcadores, Óleo, Correlação, Origem.

Abstract – More than 40 oil samples representing different Cuban petroleum fields and reservoirs were analyzed with geochemical interest. Molecular oil properties, as variations among biomarker distributions (absence, presence and relative abundance of specific molecules), were observed individually and in group, from graphs and cluster analysis, and used as fundamental criteria to access oil-oil correlations. The final interpretation considered individual analyses, compositional characteristics, and the isotopic and molecular interpretation (study of saturated fraction of biomarker). The oils could be grouped into three groups of petroleum, with distinguishing characteristics for each of them.

Keywords: Biomarker, Oil, Correlation, Origin.

1. Introdução

É conhecido que uma vez alcançadas as condições requisitadas, os petróleos são expulsos das rochas geradoras e se movimentam até as trapas aonde vão se alojar. Na sua migração, durante e após do trapeamento, estes petróleos podem sofrer alterações (processos secundários) que mudam as suas características e afetam sua qualidade comercial.

Em Cuba, constata-se a existência de processos de biodegradação severa em subsuperfície, produzindo marcada piora da qualidade dos petróleos. A biodegradação severa também afeta os principais indicadores de origem e evolução térmica de petróleos: os biomarcadores. Por tal motivo este estudo analisou petróleos não-biodegradados ou apenas pouco biodegradados, evitando a utilização de resultados analíticos que possam estar influenciados por este fenômeno.

Embora menos estudados, hoje se conhece que outros processos secundários também afetam a qualidade dos petróleos cubanos (fracionamento evaporativo, lavagem por água, desasfaltenização etc.). Todos estes fatores fazem com que o estabelecimento de grupos de petróleos com base em suas respectivas composições moleculares seja uma tarefa bastante complexa.

A partir de 1992 realizaram-se as primeiras aproximações para estabelecer uma classificação dos petróleos cubanos, a primeira das quais foi publicada em 1994 (Navarrete *et. al.* 1996). Posteriormente essas classificações foram aperfeiçoadas na medida que foram acrescentados novos dados e obtido um maior número de informações (López *et al.*, 1996; Navarrete e Lafargue, 1996; López *et. al.*, 1997, López *et. al.*, 1999., Pascual *et al.* 2003).

No presente estudo são utilizados petróleos não biodegradados pertencentes a diferentes jazidas petrolíferas cubanas com o objetivo de identificar a origem, evolução térmica e correlações dos óleos amostrados.

2. Materiais e Métodos de análise.

Foram consideradas as características composicionais gerais, como porcentagem de enxofre (via Gost 1437), a densidade API, (método IP-160), os percentuais de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos heteroatômicos (mediante cromatografia líquida em coluna gravimétrica), e as composições isotópicas e moleculares (análise dos biomarcadores, GC-MS).

As características moleculares dos óleos, ou seja, as diferenças entre as respectivas distribuições dos biomarcadores (ausência, presença e abundância relativa de moléculas específicas) foram observadas individualmente e em grupo, através de gráficos e da análise de agrupamentos, e utilizadas como critério fundamental na proposição das correlações óleo-óleo.

As inferências relativas aos ambientes deposicionais consideraram as composições moleculares e isotópicas dos óleos e extratos orgânicos, e baseiam-se na experiência e na literatura específica sobre o tema.

Do mesmo modo, as inferências sobre evolução térmica dos óleos basearam-se principalmente em parâmetros moleculares específicos, complementados pelas características físico-químicas como densidade API e % de hidrocarbonetos saturados, e dados obtidos pela cromatografia gasosa (traço do perfil e razões Pristano/nC17 e Fitano/nC18).

3. Resultados e Discussão.

A análise das características individuais permitiu agrupar os petróleos cubanos em três famílias

Família I: Petróleos originados a partir de matéria orgânica tipo II, IIs; depositada em ambiente marinho restrito anóxico, e de elevada salinidade. Esta família engloba a maioria dos petróleos com baixos valores de densidade API (entre 10 e 25°), além de altos conteúdos de enxofre, entre 1,68 e 7,44% (figura.1). Em todos os óleos, a relação Pr / Ft é inferior a 1,5 e com predomínio de esteranos C₂₇ sobre C₂₈ e C₂₉ segundo mostra o diagrama ternário, fig. 2. Estes resultados indicam origem de matéria orgânica do tipo algal, depositada em um ambiente redutor (Sofer, 1984; Lewan, 1984; Moldowan *et al.*, 1985 e Volkman, 1986). Os valores da composição isotópica do carbono da maioria dos petróleos são geralmente > -27‰ (figura 4), apresentando baixos conteúdos em terpanos tricíclicos e diasteranos, médias proporções relativas de hopanos em C29 (H29/H30 geralmente entre 0.5 e 1.0) e altas proporções de C35 homopanos (H35/H34 geralmente entre 0.9 e 1.4). O índice de gamacerano (relação gamacerano/hopanoC₃₀), está quase sempre abaixo de 0.5, sendo considerados valores medianos (Mello 1988), embora estes valores sejam os mais altos dentre os petróleos cubanos. A maioria dos óleos estudados nesta família encontra-se em condições de baixa evolução térmica.

Família II: Petróleos originados a partir de matéria orgânica tipo II, compartilham várias características composicionais presentes em óleos da Família I, e correspondem a óleos também gerados a partir de rochas carbonáticas, porém depositadas em ambiente marinho anóxico menos restrito (plataforma), como sugerido pelas composições isotópicas relativamente mais leves (geralmente mais leves que -26.5‰, figura 4), mais baixos índices de gamacerano (Gam/H30 < 0.2). Apresentam valores médios de diasteranos/esteranos regulares e leve predomínio de C29 esteranos, o que poderia indicar um maior aporte de material terrestre em relação à Família I.

É típico destes óleos crus da Família II ter as mais altas razões H29/H30. Os petróleos desta família têm as mais altas gravidades API e mais baixos teores de enxofre.

Família III: Corresponde a óleos gerados a partir de rochas depositadas em ambiente marinho subóxico, com influência de aporte siliciclástico e matéria orgânica terrestre, como sugerem as mais altas razões Pristano/Fitano (geralmente >2 em amostras bem preservadas), mais baixas razões H35/H34 e razão H29/H30 (geralmente < 0.7), mais baixos índices de gamacerano ($G_{am}/H_{30} < 0.1$), mais altos índices de diasteranos (geralmente > 1), forte predomínio de C29 esteranos e composições isotópicas mais leves (geralmente mais leves que -27‰, figura 4). Esta família apresenta também os mais baixos teores de enxofre, figura 1.

As figuras, 1-5 mostram graficamente a distribuição dos óleos baseados nestes parâmetros.

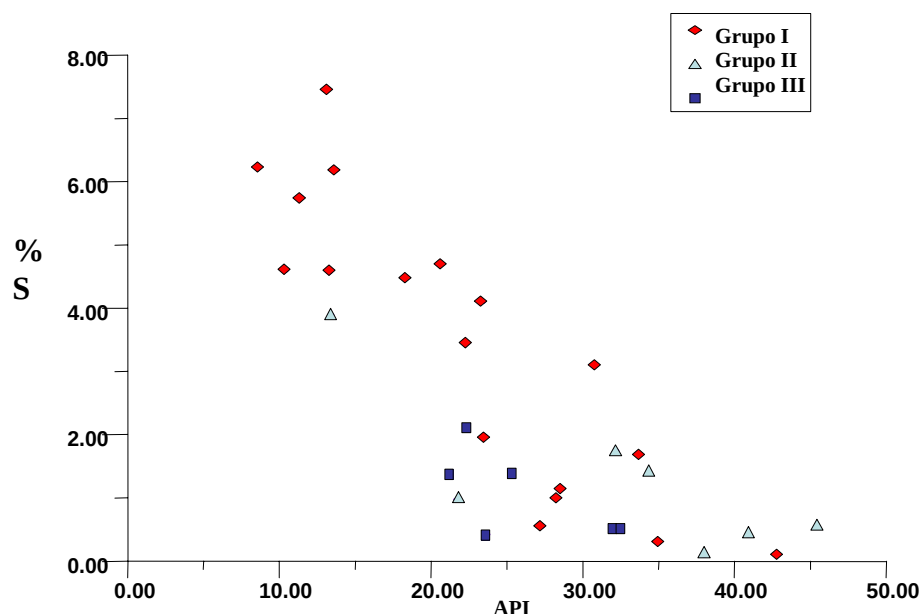


Figura 1. Classificação segundo parâmetros físico – químicos (% Enxofre vs API)

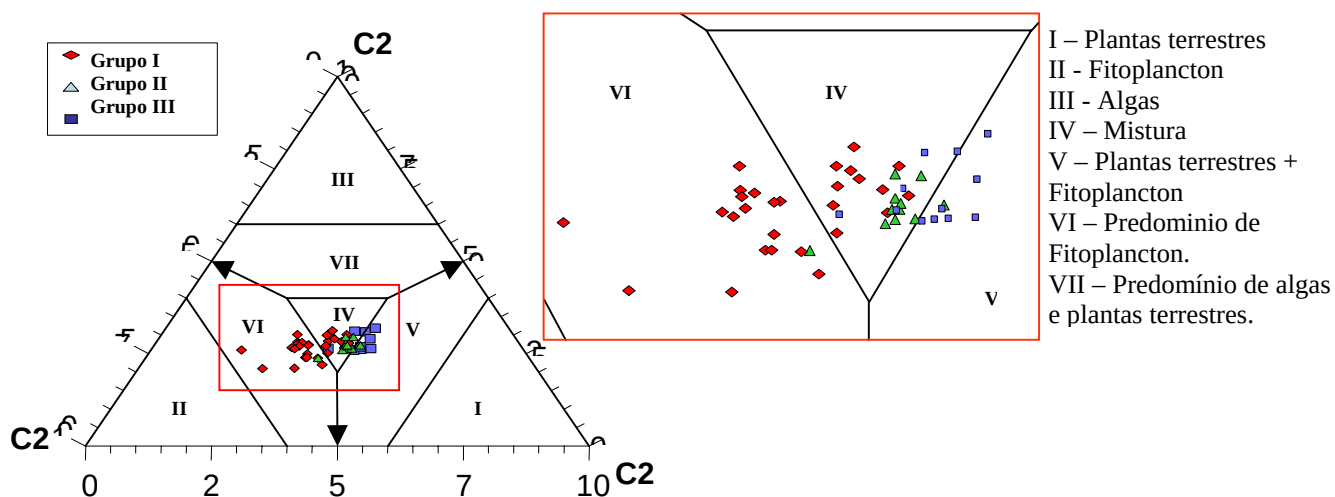


Figura 2. Diagrama ternário. Distribuição de esteranos

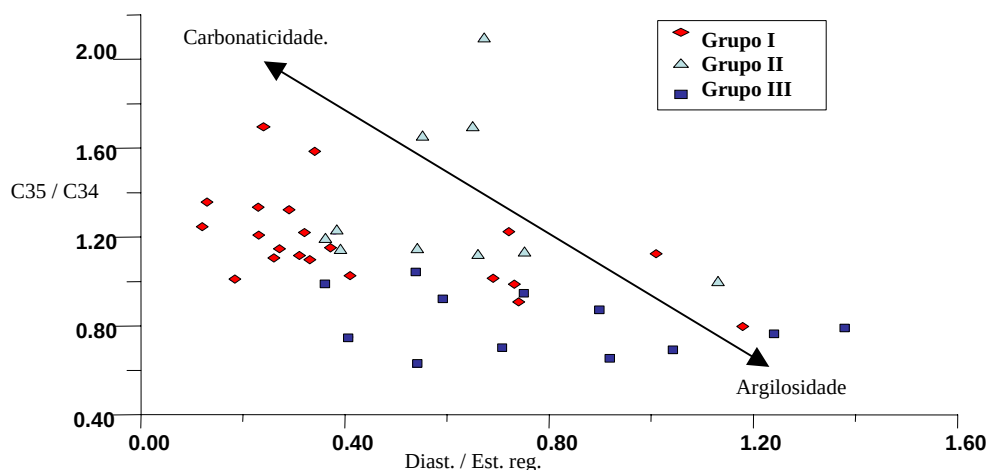


Figura 3. Indicadores litológicos: C35 / C34 terpanos pentacíclicos vs Diasteranos / Esteranos regulares

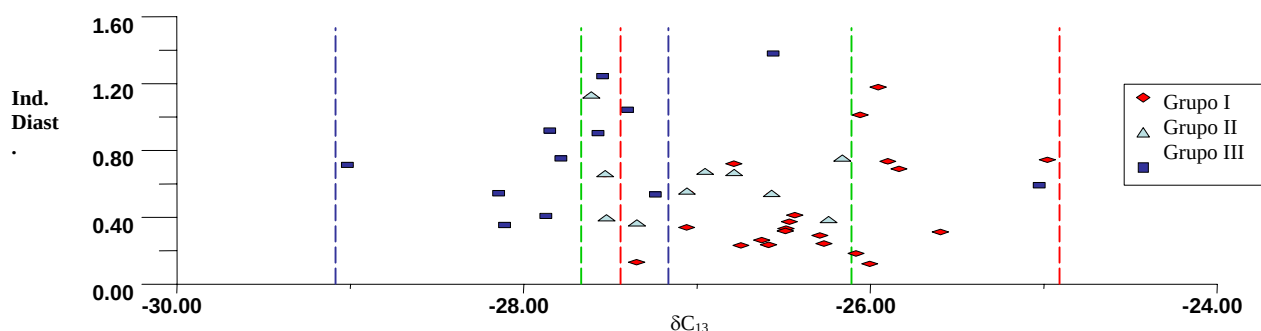


Figura 4. Classificação segundo Isótopos de Carbono do óleo total (δC_{13}) e Índice de Diasteranos.

Na tabela 1 resumem-se os valores característicos dos principais parâmetros utilizados na caracterização e classificação dos petróleos. Na mesma podem-se observar os valores de densidade API, teores de enxofre, porcentagem de compostos saturados, aromáticos e NSO, assim como a sobreposição destes resultados entre as diferentes famílias.

Tabela 1. Características gerais dos petróleos cubanos para cada família.

	Família I	Família II	Família III
API	8,6 - 28	21,70 - 45,40	21,20 - 32,5
Enxofre	3,1 - 7,8	0,09 - 1,62	0,27 - 0,54
Saturados	9,3 - 50	50,64 - 69,98	28,0 - 62,98
Aromáticos	7,84 - 37,1	9,16 - 31,53	20,0 - 30,0
NSO	4,91 - 53,28	5,13 - 17,83	16,32 - 52,00
C29 / C30	<1	>1	<1
C35 / C34	>1	>1	<1
Pr / Ft	0,71 - 1,43	1,10 - 1,76	2,09 - 2,78
δC_{13}	-26,60 - -27,35	-26,06 - -27,61	-29,01 - -26,56
Diaster. / Est. Reg.	0,13 - 0,69	0,38 - 1,13	0,54 - 1,38
C27 / C29 Est.	C27 > C29	C27 < C29	C27 < C29
Gamm. / C30	0,18 - 0,53	0,06 - 0,18	0,03 - 0,10

3.1. Estudos de Maturidade Térmica

Os estudos de maturidade estão baseados fundamentalmente na variação das proporções relativas das configurações biológicas (instáveis) e geológicas (estáveis) dos esteranos. De acordo com os valores dos isômeros de esteranos C_{29} 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, nenhum dos petróleos analisados alcança as relações de equilíbrio (figura 5), pelo que não podem se considerar como óleos evoluídos (Peters e Moldowan, 1993). Porém são observados petróleos que apresentam altas densidades API, teores de enxofre relativamente baixos, alta porcentagem de compostos saturados, o que seria típico de óleos maduros.

Segundo Grantham (1986), petróleos gerados após do Terciário, dificilmente podem alcançar as condições de equilíbrio nas relações de isomerização dos esteranos. Isto quer dizer que os petróleos cubanos, apenas a partir dos dados de biomarcadores, não seriam considerados “maduros”. A razão deste fenômeno parece ser a insuficiência de tempo geológico para completar a isomerização dos esteranos em óleos gerados no Terciário.

Os petróleos cubanos, de acordo com sua origem podem se considerar como “velhos”, pois são gerados por rochas geradoras de idades anteriores ao Terciário, mas, essas rochas geradoras começaram a gerar e expulsar só no Paleoceno – Eoceno Médio. Por isso, em relação aos parâmetros de maturidade são óleos “jovens” ou “terciários”, como sugerido por Grantham (1986).

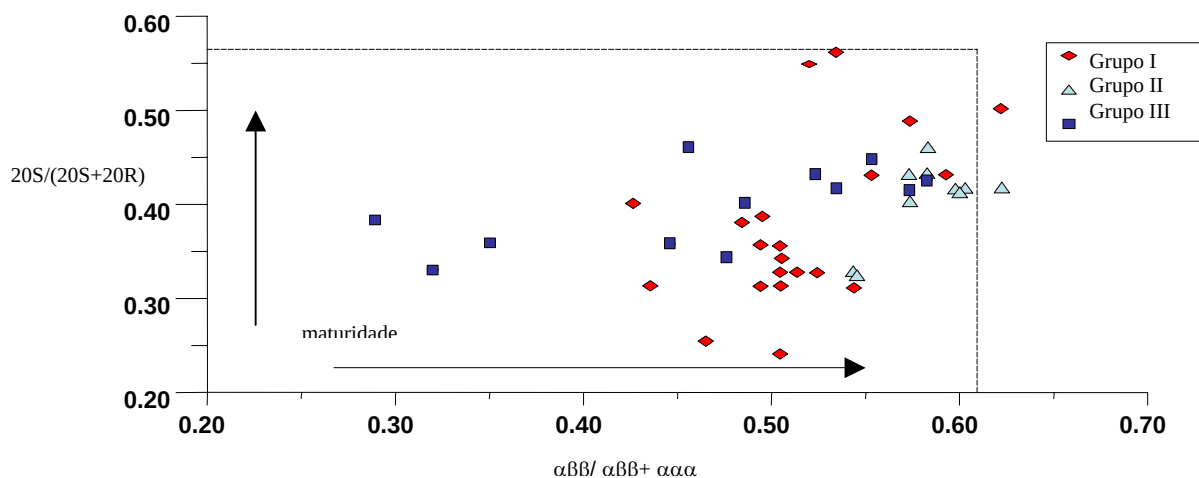


Figura 5. Maturidade. $20S/(20S+20R)$ vs $\beta\beta\alpha/\beta\beta\alpha+\alpha\alpha\alpha$

Baseado nos dados explicitados, pode-se dizer que para a determinação do nível de maturação dos óleos cubanos amostrados (figura 6) não é suficiente considerar-se apenas os parâmetros tradicionais de avaliação. Deve-se conhecer também o modelo geológico, assim como a evolução geodinâmica da bacia, que condiciona o processo de maturidade da matéria orgânica, geração e expulsão de petróleo. Considera-se que a maturidade constitui o fator principal que define a qualidade comercial dos petróleos, acima de sua origem. Esta afirmação parte do fato de que, independentemente de qual das três famílias pertençam os óleos, quando seu nível de maturação é alto, as propriedades relativas à produção e refino melhoram consideravelmente.



Figura 6. Mapa de localização dos óleos amostrados

4. Conclusões.

Após a análise das propriedades físico-químicas, das composições isotópicas e de biomarcadores apresentadas pelos óleos, foi possível fazer agrupamentos entre os óleos analisados nas três famílias de óleos cubanos e correlacionar os mesmos em quanto à origem e grau de maturidade térmica. Estes agrupamentos contribuem de maneira importante na delimitação dos sistemas petrolíferos cubanos.

5. Referências.

- GRANTHAN, P.J.: Sterane isomerization and moretane/hopane ratios in crude oils derived from tertiary Source Rocks. Organic geochemistry. Vol 9, p. 293 – 304, 1986.
- GRANTHAN, P.J. The Occurrence of unusual C27 – C29 sterane, predominances in two types of Onian Crude Oil. Organic Geochemistry. Vol 9, p. 293 – 304, 1986.
- GUZZO J.V., J.O. LÓPEZ e J.G. LÓPEZ.: Caracterização e Correlação Geoquímica de Petróleos, Asfaltitas e Extratos Orgânicos de Cuba, 2002.
- KENNETH E. P., J. M. MOLDOWAN: The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient sediments. Pentice-hall, Inc. A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs. New Jersey 07632, 1993.
- LÓPEZ J.G. E OUTROS: La geología de los Sistemas Petrolíferos de Cuba. Monografía. Relatorio Interno do Ceinpet. 1995.
- LÓPEZ J.G. E OUTROS: Escenarios y Sistemas Petrolíferos para a Exploración en Cuba. Relatorio Interno do Ceinpet, 1997.
- LÓPEZ J.G. E OUTROS Actualización del potencial de Hidrocarburos de la República de Cuba. Actualización para el Período 1998 – 2002, 2003.
- LÓPEZ J.O. E OUTROS: Actualización del potencial de Hidrocarburos de la República de Cuba. Calidad de los petróleos em los yacimientos de Cuba, 1997.
- MAGNIER, C., e OUTROS: The Geochemistry of carbonate Petroleum system North . Cuba IFP- CEINPET: Relatorio Interno do Ceinpet, 2002.
- MELLO, M.R. : Biomarcadores e Sistemas Petrolíferos aplicados à Exploração de Petróleos, Relatorio Interno do Ceinpet, 1998.
- NAVARRETE, E.: Application of the Geochimie Organique in exploration et production tese de Master em Ciências The Geochimie Organique Relatorio Interno do Ceinpet. 1996.
- ODÍN, J.L.: Geoquímica de Petróleos de Cuba. Total, Relatorio Interno do Ceinpet , 1991.
- PASCUAL, J.O. LÓPEZ, Z.DOMÍNGUEZ, O. DELGADO: Calidad de los petróleos em los yacimientos cubanos, Relatorio Interno do Ceinpet, 2001.
- PASCUAL, O. J.O. LÓPEZ, Z.DOMÍNGUEZ, O. DELGADO: Actualización de la Información Geoquímica e del Potencial de Hidrocarburos, Relatorio Interno do Ceinpet, 2002.
- PENTEADO, H.L.B.: Avaliação Geoquímica de amostras de Petróleo e Rochas da Depressão Marginal Norte Cubana. Petrobrás-Ceinpet, Relatorio Interno do Ceinpet, 1991.
- TISSOT, B.P. AND D.H. WELTE: Petroleum Formation and Occurrence. Second edition. Springer – Verlag. New York. 699p, 1984.