

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação de Parâmetros Geoquímicos (Biomarcadores e Diamantóides) na caracterização de óleos da Bacia Llanos Orientales, Colômbia.

AUTORES:

Márcia Val Springer¹, Débora de Almeida Azevedo², Luiz Landau¹

¹COPPE/UFRJ – ²UFRJ/IQ

INSTITUIÇÃO:

PEC / COPPE / UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as

Aplicação de Parâmetros Geoquímicos (Biomarcadores e Diamantóides) na Caracterização de Óleos da Bacia Llanos Orientales, Colômbia.

Abstract

Diamondoids are rigid, fused ring alkanes with a diamond-like structure and high stability. Due to this stability, diamondoids are more resistant to thermal and biological destruction than other hydrocarbons and have been progressively more used to assess the thermal maturity of light oils and condensates. Combined with biomarker data, diamondoids have been also applied to characterize mixtures of oils from distinct migration pulses with contrasting maturity levels in a single petroleum accumulation. In this study, 22 oil samples from Colombia sedimentary basin were analysed by gas chromatography coupled to mass spectrometry, to identify and characterize the biomarker and diamondoid distribution. Diamondoids and biomarker ratios led to a more refined maturity and depositional environment assessment of the oils, because most of them are under biodegradation effects. The integrated interpretation of biomarker and diamondoid data allowed the recognition of different levels of thermal maturity in oils, as well as the consideration of possible mixtures of oils from distinct migration pulses. Diamondoid ratios used to evaluate the depositional environment were correlated with biomarker ratios, and allowed a better separation of depositional environment.

Introdução

Os diamantóides são compostos que ocorrem naturalmente no petróleo e são formados durante ou após a geração de óleo pelo rearranjo de hidrocarbonetos policíclicos, através do estresse térmico e com presença de um forte ácido de Lewis como catalisador.

Os diamantóides pertencem a uma classe de hidrocarbonetos policíclicos saturados que apresentam estrutura molecular semelhante ao diamante com isso são compostos mais estáveis que outros hidrocarbonetos. Devido a essa estabilidade, esses compostos estão sendo amplamente utilizados na determinação da maturação térmica dos óleos, na avaliação do nível de biodegradação dos óleos, onde a maioria dos outros compostos já foram removidos, e utilizados também para identificar as diferentes fácies orgânicas de rochas geradoras .

Por essa razão, seu estudo tem se mostrado de grande valia no refinamento da caracterização geoquímica de óleos e condensados com alto grau de evolução térmica, nos quais biomarcadores são praticamente inexistentes, auxiliando, por exemplo, no reconhecimento de misturas de óleos provenientes de pulsos de migrações diferentes e na avaliação do nível de craqueamento secundário. Devido à alta resistência dos diamantóides, pode-se, ainda, usá-los na caracterização de óleos submetidos a níveis extremos de biodegradação.

As amostras de óleos disponíveis para a realização deste estudo são provenientes da bacia sedimentar colombiana Llanos Orientales, localizada no final norte de uma longa série de bacias subandinas, estendidas desde a Argentina até a Venezuela, figura 1. A maior parte da bacia está localizada na Colômbia, cobrindo uma área de aproximadamente 200.000 Km², com uma pequena porção no sudeste da Venezuela. A bacia Llanos Orientales é cercada ao oeste pela Cordilheira Oriental; ao norte pela bacia Apure e pela Cordilheira de Mérida na Venezuela; a leste pelo escudo cratônico Guiana e ao sul pela bacia Amazônica.

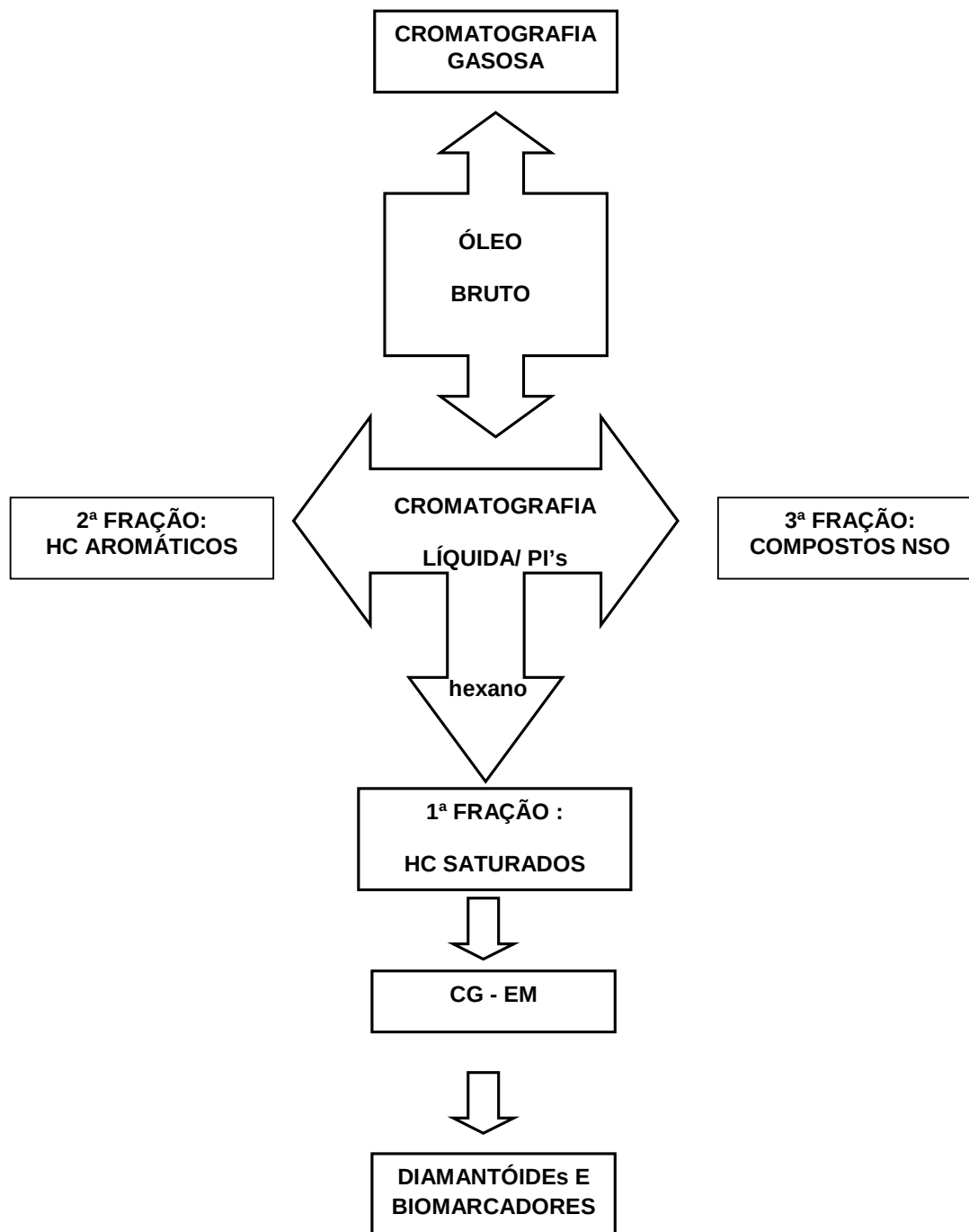


Figura 2: Esquema ilustrativo da seqüência de análises para as amostras de óleos selecionados.

Resultados e Discussão

Após uma breve análise dos resultados obtidos através da cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), figuras 3 e 4, observou-se que as amostras em estudos apresentam características distintas, principalmente quanto à biodegradação, que pode influenciar nos parâmetros de maturação térmica e origem.

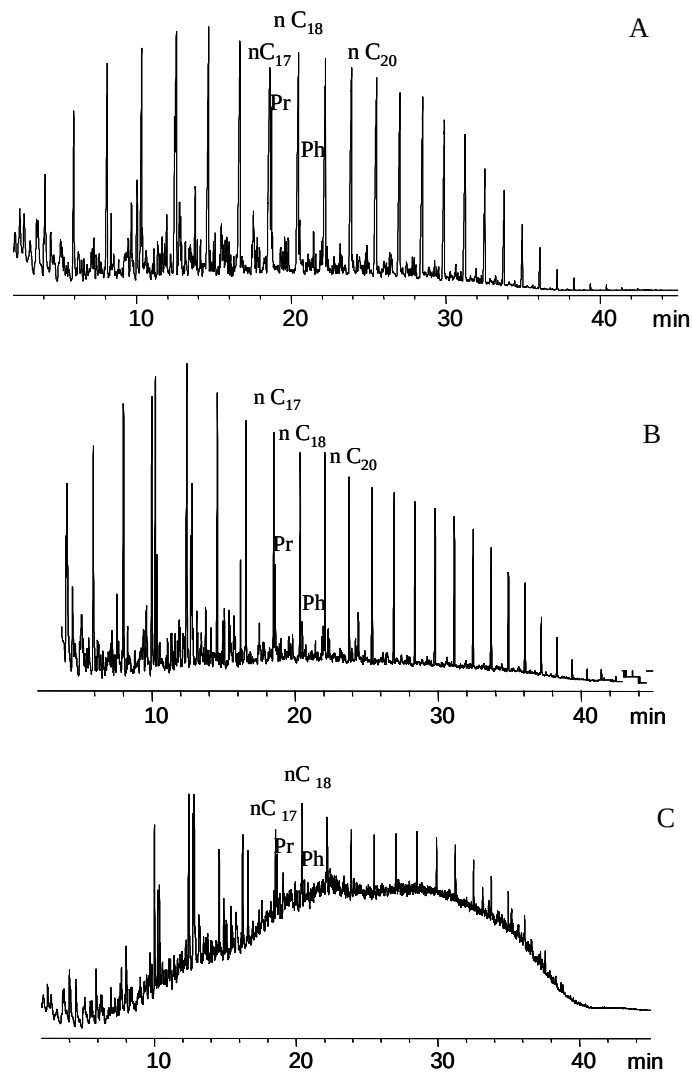


Figura 3: Cromatograma de óleo total das amostras: A – Pauto Sur (PS); B – Tocaria (To); C – La Gloria 4 (LG4).

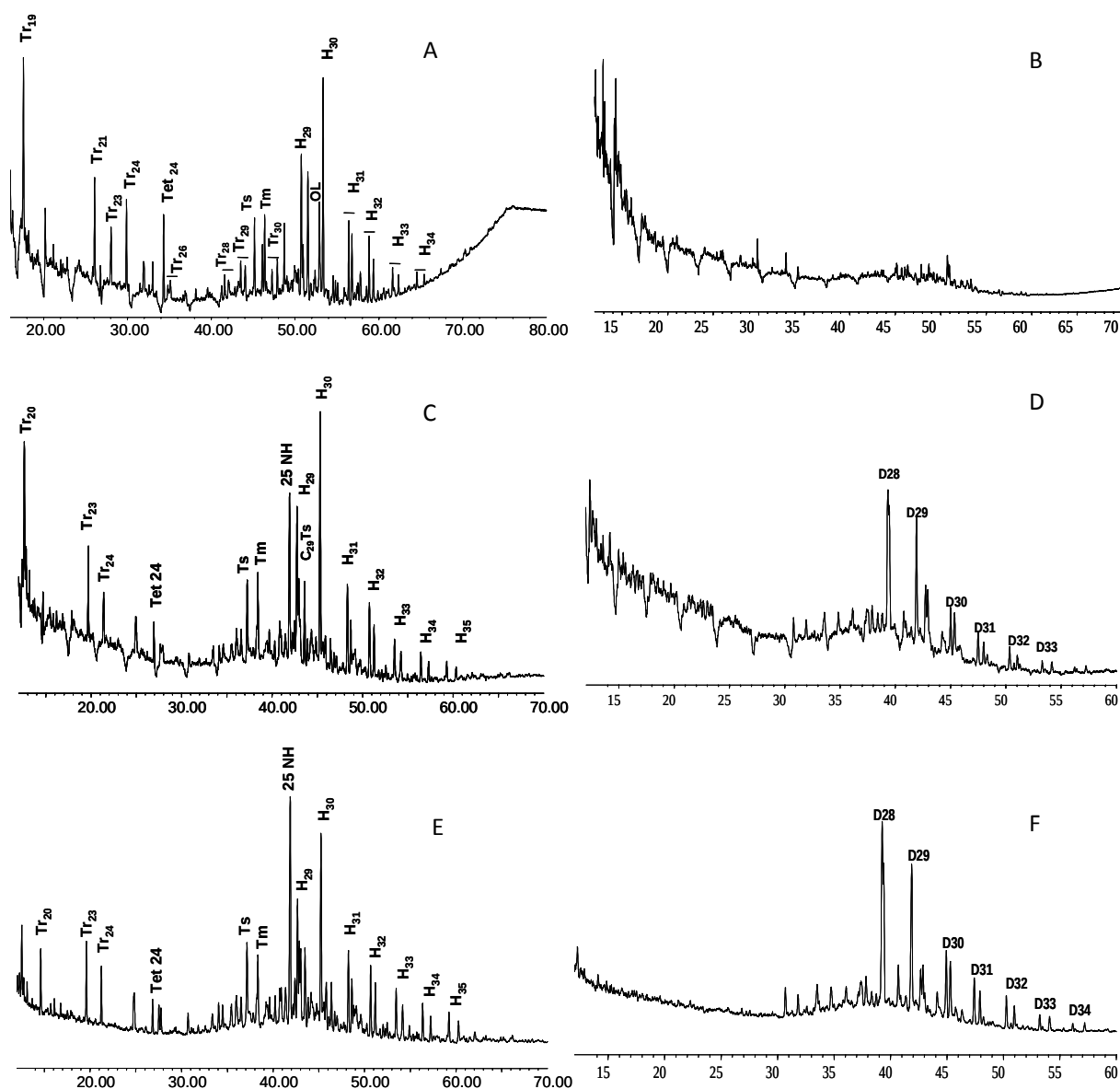


Figura 4: Cromatograma de massas dos íons 191 and m/z 177 apresentando a distribuição dos terpanos e terpanos desmetilados, respectivamente, das amostras: A e B- Pauto Sur (PS); C e D - Tocaria (To); E e F – La Gloria 4 (LG4).

A partir dos resultados das análises dos cromatogramas de óleo total (*whole oil*) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), biomarcadores (íons m/z 191 e m/z 177), observou-se que as amostras em estudo apresentam níveis diferentes de biodegradação, sendo a maioria considerada misturas de óleos não-biodegradados e biodegradados. Três grupos de óleos com distintos grau de biodegradação foram definidos: o primeiro grupo (PS, Fl, Cp, Li, CG, Tr, LA, S2), o cromatograma de óleo total foi caracterizado por abundante n-alcane e os íons m/z 191 e m/z 177 foram caractrizados pela ausência do composto 25- norhopano (característico de óleos biodegradados), indicando que esses óleos não foram afetados pela biodegradação.; o segundo grupo

(To, C1, C7, RCh, BA18, BA39, J1, Co) foi caracterizado pela presença abundante de n-alcenos junto com o composto 25-norhopano (m/z 191 and m/z 177), caracterizando uma mistura de óleos biodegradados e não biodegradados. O terceiro grupo (EP, LG-3, LG13P, LG4) foi caracterizado como óleos biodegradados, devido à presença do composto 25-norhopano (m/z 191 e 177) e da UCM (unresolved compound mixture), típico de óleos biodegradados.

A fim de avaliar o grau de evolução térmica das amostras em estudo, correlacionou-se as razões $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C29 esteranos versus $20S/(20S+20R)$ C29 esteranos, figura 5. Os resultados mostraram que os valores de equilíbrio para ambas as razões foram alcançados para um grupo de amostras. Os óleos BA39, BA18, C1 apresentaram valores acima da faixa de equilíbrio para a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C29, e os óleos LA, S2, C7 e LG3 encontram-se na faixa de equilíbrio para a razão $20S/(20S+20R)$ C29 esteranos. A maioria das amostras apresentou valores abaixo da faixa de equilíbrio para ambas as razões.

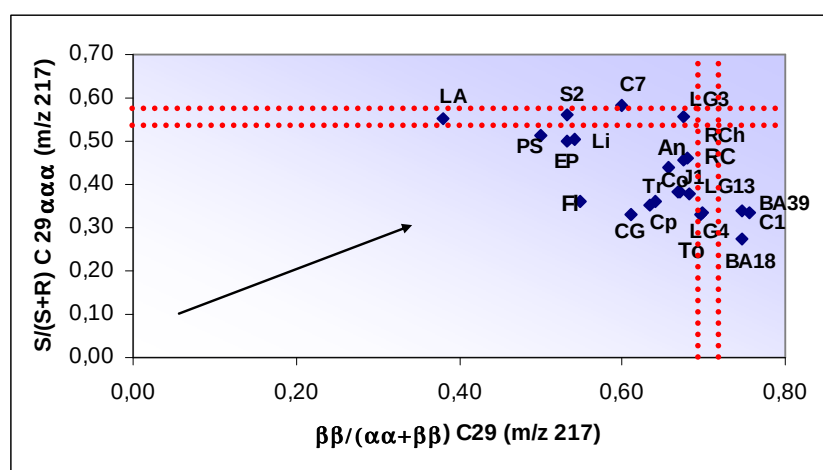


Figura 5: Correlação entre os parâmetros de maturação térmica $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C29 (m/z 217) e $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para os óleos em estudo.

Na figura 6, correlacionou-se os parâmetros $Ts/(Ts+Tm)$ versus $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ esteranos. A razão $Ts/(Ts+Tm)$ aumenta de zero a 1 com o aumento da maturação térmica, alcançando seu valor final em torno do final da janela de óleo (WASEDA & NISHITA, 1998; PETERS & MOLDOWAN, 1993). Já a razão $20S/(20S+20R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$, permanece constante após o pico da janela de geração. Para as amostras em estudo, nenhuma atingiu o valor máximo para a razão $Ts/(Ts+Tm)$, sendo o valor máximo de 0,57 para a amostra S2. Para a razão $20S/(20S+20R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$, as amostras S2, LA, LG3 e C7 atingiram ou ultrapassaram a faixa de equilíbrio.

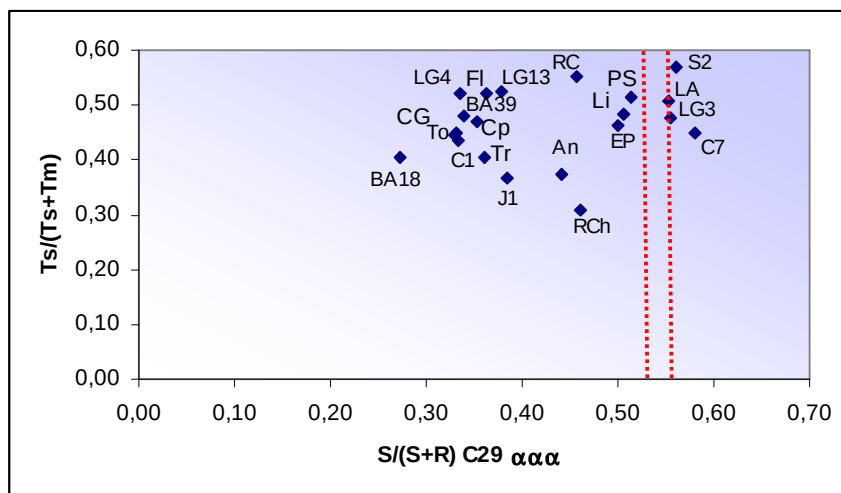


Figura 6: Correlação entre os parâmetros de maturação térmica $T_s/(T_s+T_m)$ (m/z 191) e $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217).

Utilizando-se apenas parâmetros de biomarcadores não se obtém uma definição clara da maturação térmica dos óleos em estudo. Como a maior parte das amostras está sob influência da biodegradação e esta, normalmente afeta os parâmetros de maturação envolvendo os biomarcadores, utiliza-se os diamantóides para obter uma melhor interpretação da evolução térmica, visto que estes compostos são mais resistentes.

DHAL *et al.* (1999) propuseram a correlação entre biomarcadores e diamantóides a fim de avaliar a maturação térmica. A resistência à biodegradação e à estabilidade térmica dos diamantóides acarreta a um aumento da sua concentração durante o craqueamento do óleo, enquanto a concentração dos biomarcadores diminui. Com o aumento da evolução térmica, os biomarcadores são degradados e monitorados pela diminuição da concentração do estigmastano (5, 14, 17 (H)-24-etil-colestano 20 R). Por outro lado, ocorre um enriquecimento da concentração de diamantóides. Na figura 7, correlacionam-se estigmastano *versus* diamantóides (3-+4- metildiamantóides) para as amostras em estudo.

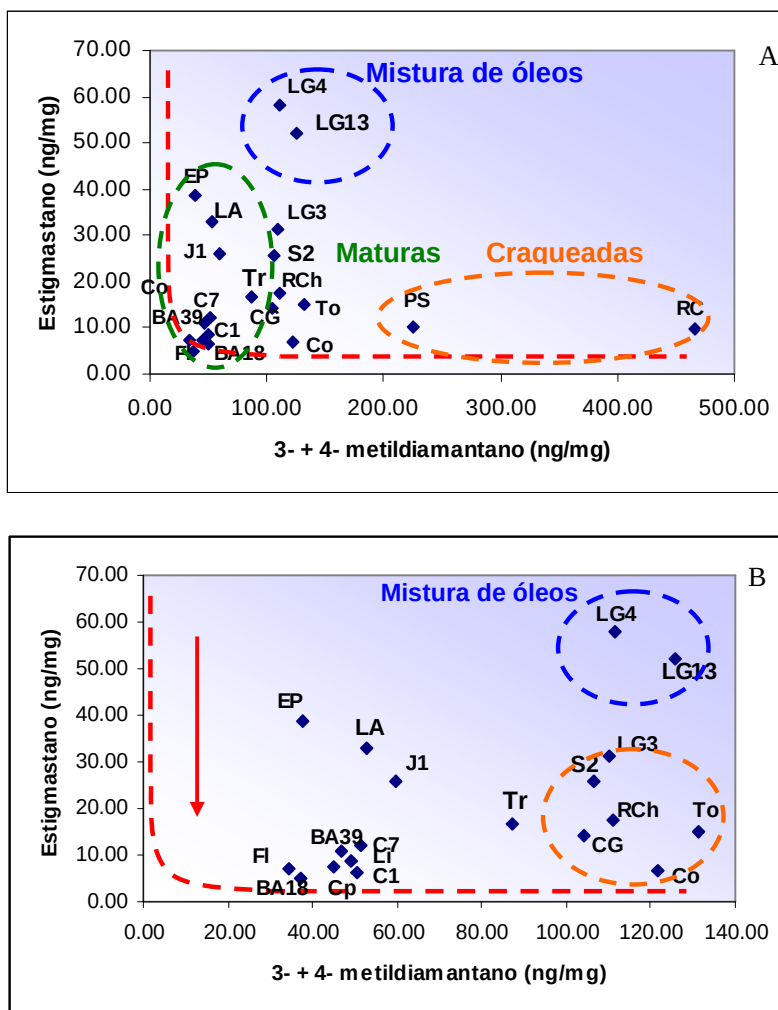


Figura 7: Correlação entre parâmetros de biomarcadores e diamantóides: 3-+ 4-metildiadamantano (ng/mg) versus estigmastano (ng/mg) para as amostras em estudo: (A) todas as amostras; (B) exceto as amostras PS e RC.

Analisando a figura 7A e 7B, observa-se que as amostras destacadas pelo círculo laranja (PS, RC, To, Co, S2, CG, RCh) encontram-se na zona de craqueamento. As amostras destacadas com círculo verde encontram-se em um estágio de alta maturação térmica. Os óleos LG4, LG13 sugerem ser uma mistura de óleos altamente maturados-craqueados com óleos de baixa maturação e não-craqueados.

O resultado do gráfico proposto por DAHL *et al.* (1999), para as amostras em estudo, proporciona um melhor entendimento do comportamento da maturação térmica dos óleos da bacia em estudo, visto que a maioria das amostras sofre influência da biodegradação, que afeta principalmente os biomarcadores. Portanto, a maioria dos óleos possui características maduras, sendo que alguns apresentam evidências de misturas e outros se encontram na zona de craqueamento térmico.

Conclusões

Com base na análise dos cromatogramas de óleo total (*whole oil*) e nos cromatogramas de massas (m/z 191 e 177), foi possível observar que a maioria das amostras estava sob influência da

biodegradação, sendo que algumas apresentavam características de misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados.

As correlações de parâmetros geoquímicos envolvendo biomarcadores para a avaliação da evolução térmica das amostras em estudo, não apresentaram resultados satisfatórios, visto que os óleos estudados sofrem influência da biodegradação, afetando os resultados desses parâmetros.

Sendo assim, correlações envolvendo biomarcadores e diamantóides proporcionaram resultados mais consistentes. A correlação proposta por DAHL *et al.* (1999), ou melhor, correlação entre as concentrações do biomarcador estigmastano e dos diamantóides metiladamantanos, mostra que as amostras estudadas apresentam diferentes níveis de maturação térmica, apresentando alguns óleos no início da zona de craqueamento térmico, e outros sugerem ser uma mistura de óleos altamente maduros-craqueados com óleos de baixa maturação e não-craqueados.

Agradecimento

PEC – LAMCE – COPPE - UFRJ - ANP

Referências Bibliográficas

- Chen, J.H., Fu, J.M., Sheng, G.Y., Liu, D.H., Zhang, J.J., 1995. The Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for over-mature crude oils. In: Grimalt J, Dorronsor C., (Eds.), Organic Geochemistry: Development and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History. pp. 407-409.
- Dahl, J., Moldowan, M., Peters, K., Claypool, G., Rooney, M., Michael, G., Mellos, M., Kohnen, M., 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicator of natural cracking. *Nature* 399, 54-56.
- Dzou, L. I., Holba, A. G., Ramón, J. C., Moldowan, J. M., Zinniker, D., 1999. Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia. *Organic geochemistry* 30, 515-534.
- Farrimond, P., Taylor, A., Telnaes, N., 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry* 29, 1181-1197.
- Gonçalves, F. T. T.; Mora, C. A.; Córdoba, F.; Kairuz, E. C.; Giraldo, B. N., 2002. Petroleum generation and migration in the Putumayo Basin, Colombia: insights from an organic geochemistry and basin modeling study in the foothills. *Marine and Petroleum Geology* 19, 711-725.
- Grice, K., Alexander, R., Kagi, R.I., 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Organic Geochemistry* 31, 67-73.
- Mackenzie, A.S., Quirke, J.M.E., Maxwell, J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Martinez, J. A., 2006. Structural evolution of the Llanos foothills, Eastern Cordillera, Colombia. *Journal of South American earth Science* 21, 510-520.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- Palmer, S.E., Russel, J.A., 1988. The five oil families of the Llanos basin. III Simposio Bolivariano de Exploracion Petrolera de las Cuencas Subandinas, 724-754.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Petrov, A.A., Arefjef, O.A., Yakubson, Z.V., 1974. Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenesis process. In Tissot, B., Bienner, F. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1973. Editions Technip, Paris, France, pp. 517-522.
- Ramón, J.C., Dzoul, L.I., 1996. Oil geochemistry of the northern Llanos Basin, A model for oil migration. In: American Association of Petroleum geologists Annual Meeting in San Diego, May 19-22, pp.117.
- Ramón, J.C., Dzoul, L.I., 1999. Petroleum geochemistry of Middle Magdalena Valley, Colombia. Organic Geochemistry 30, 249-266.
- Sanchez, C., Permanyer, A., 2006. Origin and alteration of oils and oil seeps from the Sinu-San Jacinto Basin, Colombia. Organic Geochemistry 37, 1831-1845.
- Sarmiento, L. F.; Rangel, A., 2004. Petroleum systems of the Upper Magdalena Valley, Colombia. Marine and Petroleum Geology 21, 373-391.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (Eds), Methods in Geochemistry and Geophysics, 24, Elsevier, Amsterdam, 261-290.
- Wei, Z., Moldowan, J. M., Peters, K. E., Wang, Y., Xiang, W., 2007. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs. Organic Geochemistry 38, 1910-1926.
- Williams J. A., Bjoroy M., Dolcater D. L. and Winters J. C., 1986. Biodegradation in South Texas Eocene oil-effects on aromatics and biomarkers. Organic Geochemistry 10, 451-462.
- Wingert, W.S., 1992. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover Petroleum. Fuel 71, 37-43.