

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências  
como requisito parcial à obtenção do título de  
Mestre em Geoengenharia de Reservatório

**CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS H<sub>2</sub>S E ÁGUA  
EM RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS**

Autor: Monica Rebelo <sup>618</sup> Rodriguez  
Orientador: Chang Hung Kiang

Este exemplar corresponde a  
redação final da tese defendida  
por Monica Rebelo Rodriguez  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em 17/12/93

  
ORIENTADOR

CAMPINAS  
Estado de São Paulo - Brasil  
Dezembro, 1993

618c

1146/RC

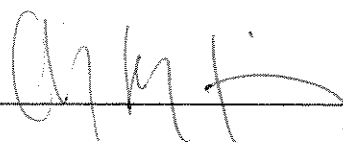
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA DE PETRÓLEO**

A dissertação "Caracterização dos Fluidos H<sub>2</sub>S e Água em Reservatórios Carbonáticos", elaborada por Monica Rebelo Rodriguez e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pela Subcomissão de Pós-graduação em Geoengenharia de Reservatório como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Geoengenharia de Reservatório.

Campinas, 20 de dezembro de 1993.

Banca Examinadora:



---

Chang Hung Kiang  
(Orientador)



---

Paulo Tibana  
(Examinador)



---

Rahoma Sadik Mohamed  
(Examinador)

"Se um homem começar com certezas,  
vai acabar com dúvidas; mas se ele  
se contentar em começar com  
dúvidas, vai acabar com certezas."

*Sir Francis Bacon*

Aos meus pais, irmãos e tia Tilda,

Ao meu marido e amigo Carlos.

## AGRADECIMENTOS

A Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRÁS - pela oportunidade oferecida.

Ao Ph.D. Chang Hung Kiang, pela excelente orientação, incentivo, empolgação e dedicação durante a elaboração desta Tese.

Ao M.Sc. Carlos Rodriguez Suarez, pelas leituras críticas, sugestões e discussões e pela paciência, necessária ao longo destes anos.

Ao Químico Aeronon Ferreira Bueno e a toda a Equipe do RPSE/SELAB pela disposição em colaborar efetivamente, através de coletas e análises dos fluidos, sem as quais esta Tese não seria viável.

Aos M.Sc. Rosely A. Marçal e M.Sc. Adali R. Spadini, pela presteza e apoio logístico oferecidos, na etapa de coleta dos dados de rocha, e ainda, pela eterna simpatia no tratamento pessoal.

Ao corpo técnico da PETROBRÁS, pelos diversos auxílios prestados, especialmente ao M.Sc. Maximiano da Silva Scuta.

Ao Ph.D. Ian Hutcheon, da Universidade de Calgary, pelas análises isotópicas de enxofre.

À Química Mara Medeiros dos Santos, do Laboratório de Geoquímica do IG/UNICAMP, pelos esclarecimentos teóricos e sugestões analíticas e experimentais.

Ao Graduando em Matemática Aplicada da UNICAMP José Fábio Ferraz de Campos, pelo apoio na elaboração da Tese.

A todos os colegas do curso de Geoengenharia pelos agradáveis momentos de descontração.

## RESUMO

Fluidos como a água e o gás sulfídrico ( $H_2S$ ) são encontrados em campos de petróleo e podem prover importantes informações sobre os reservatórios.

Os elevados teores de  $H_2S$  estão comumente associados a seqüências carbonático-evaporíticas. Como as bacias da margem continental leste brasileira são constituídas por tais seqüências, é possível encontrar acumulações deste gás. Esta associação litológica influencia a geração daquele gás, pois o sulfato a ser reduzido provém dos evaporitos e as rochas carbonáticas catalisam estas reações de redução.

A determinação da origem do  $H_2S$  é de fundamental importância para a exploração dos campos de petróleo, pois conhecendo-se o processo gerador pode-se minimizar os danos causados por este gás ácido, assim como evitar a formação de maiores quantidades.

Três mecanismos geradores deste gás são conhecidos: biogênico (BSR), termoquímico (TSR) e craqueamento da matéria orgânica.

Neste estudo determinou-se a gênese bacteriana do  $H_2S$  (BSR) para o reservatório A da Fm. Macaé (Bacia de Campos), e o craqueamento da matéria orgânica e TSR para o reservatório B da Fm. Guarujá Inferior (Bacia de Santos). O reservatório A se caracteriza por apresentar baixa temperatura ( $65^\circ C$ ), pela presença de óleo

biodegradado, influxo pretérito de água meteórica portadora de nutrientes e baixos teores de  $H_2S$  (2.000ppm, em média). O reservatório B apresenta duas populações com teores distintos. A de baixos teores (15ppm, em média) foi interpretada como resultante do craqueamento térmico da matéria orgânica, por apresentar isótopos de enxofre bastante negativos ( $\delta^{34}S$  de -21‰ CDT), por não apresentar cimento de sulfato na rocha reservatório, por conter baixos teores de sulfato nas águas e estar associado a óleo de alto API. A segunda população, com teores máximos da ordem de 8.000ppm de  $H_2S$ , foi interpretada como TSR devido à presença de minerais de barita na rocha, volumes consideráveis de metano e presença de gás condensado em temperaturas superiores a 135°C.

A amostragem das águas produzidas juntamente com o hidrocarboneto do reservatório A foi efetuada sistematicamente e com confiabilidade. Determinou-se os parâmetros físico-químicos e as concentrações de cada espécie, os quais foram introduzidos no programa de modelagem geoquímica SOLMINEQ.88. Modelagem esta que permitiu caracterizar genética e qualitativamente os fluidos do reservatório, bem como monitorar a movimentação do aquífero de fundo e o sentido preferencial do fluxo.

Reconheceu-se que o aquífero do campo A, no qual localiza-se o reservatório A, resulta da mistura natural de dois tipos de águas. Na porção oeste as águas são de origem intersticial e dividem o espaço poroso com o óleo, apresentando  $H_2S$  dissolvido e forte influência do aquífero de fundo. Na região leste há uma falha

profunda, resultante da movimentação halocinética, que atualmente serve de duto para fluidos de salinidade mais elevada.

A presença de minerais carbonáticos (dolomita e calcita), prevista na modelagem geoquímica como resultado de interações entre rocha e fluido, é corroborada pelas análises petrográficas.

Os resultados deste estudo demonstram que a modelagem geoquímica é uma ferramenta eficaz para, com baixos custos, realizar o monitoramento do comportamento do aquífero.



# FLUID CHARACTERIZATION: H<sub>2</sub>S AND WATER IN CARBONATES RESERVOIRS

(MASTER THESIS: Dec/93)

Monica Rebelo Rodriguez

Adviser: Chang Hung Kiang

Instituto de Geociências - *Curso de Geoengenharia de Reservatórios*  
*Convênio UNICAMP/PETROBRÁS*

## ABSTRACT

Reservoir fluids from two basins - Campos and Santos - of East Brazil margin have been studied. Samples from over 16 wells have been utilized in the fluid characterization.

Water and hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) are fluids with large distribution in petroleum fields and may provide important informations for reservoir studies. High H<sub>2</sub>S concentrations are normally associated with carbonates and evaporites, a typical association of the post-rift sediments of eastern Brazil continental margin.

Three mechanisms - biogenic (BSR), thermochemical (TSR) and thermal decomposition of organic matter - have been identified in the Campos and Santos basins. Bacterial genesis of H<sub>2</sub>S (BSR) is responsible for its occurrence in reservoir A of Macaé Formation (Campos Basin). Thermal decomposition and TSR are responsible for H<sub>2</sub>S occurrence in reservoir B of Lower Guarujá Formation (Santos Basin).

Reservoir A is characterized by having low temperature (65°C), presence of biodegraded oil and low H<sub>2</sub>S contents (average of 2000ppm). Reservoir B has two populations with distinct concentrations of H<sub>2</sub>S. The low H<sub>2</sub>S group (average of 15ppm) shows very negative values of sulfur isotope ( $\delta^{34}\text{S}$  of -21‰ CDT), absence of sulfate cements and waters with low sulfate, associated with high API oil. The high H<sub>2</sub>S group, with maximum concentration around 8000ppm, is interpreted as being product of TSR. Barite, considerable quantity of methane and presence of condensate gas in temperatures higher than 135°C are the main evidence of this process.

In reservoir A (Campos Basin), heterogeneous distribution of formation water, with salinities ranging from 70000 ppm to 90000 ppm, results from natural mixing of deep saline waters with those of the oilfied aquifer. The spatial distribution of chemical species indicates invasion of saline waters through major bounding faults.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS . . . . .	ii
RESUMO . . . . .	iii
ABSTRACT . . . . .	vi
SUMÁRIO . . . . .	vii
ÍNDICE DE FIGURAS . . . . .	ix
ÍNDICE DE TABELAS . . . . .	xii
ÍNDICE DE FOTOS . . . . .	xiii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO . . . . .	1
I.1 - Apresentação . . . . .	1
I.2 - Objetivos . . . . .	2
I.3 - Estado da Arte . . . . .	2
CAPÍTULO II - ASPECTOS GERAIS DOS RESERVATÓRIOS . . . . .	15
II.1 - Aspectos Geológicos . . . . .	15
II.1.1 - Reservatório A . . . . .	17
II.1.2 - Reservatório B . . . . .	18
II.2 - Aspectos Geoquímicos . . . . .	22
II.2.1 - Reservatório A . . . . .	23
II.2.2 - Reservatório B . . . . .	23
II.3 - Aspectos de Produção . . . . .	26
II.3.1 - Reservatório A . . . . .	26
II.3.2 - Reservatório B . . . . .	28
CAPÍTULO III - MÉTODOS DE TRABALHO . . . . .	29
III.1 - Amostragem . . . . .	29
III.2 - Análises de Rotina . . . . .	31
III.2.1 - Análise da água da formação . . . . .	31
III.2.2 - Análise do gás sulfídrico . . . . .	33
III.3 - Análises Isotópicas . . . . .	37
III.4 - Programas Utilizados . . . . .	43

PÍTULO IV - GÊNESE E IMPLICAÇÕES DO H <sub>2</sub> S . . . . .	47
IV.1 - Mecanismos de Geração . . . . .	47
IV.2 - Fontes de Enxofre . . . . .	61
IV.3 - Implicações do H <sub>2</sub> S no Reservatório . . . . .	78
IV.3.1 - Geração de porosidade secundária . . . . .	78
IV.3.2 - Corrosão e bloqueamento . . . . .	79
IV.3.3 - Detecção de H <sub>2</sub> S . . . . .	81
IV.4 - Discussão . . . . .	87
PÍTULO V - CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS . . . . .	91
V.1 - Apresentação dos Dados . . . . .	91
V.2 - Classificação das Águas . . . . .	95
V.3 - O Tamponamento do pH e a Alcalinidade . . . . .	100
V.4 - Movimentação dos Fluidos . . . . .	109
V.4.1 - Distribuição das Espécies . . . . .	109
V.4.2 - Influxo de Águas . . . . .	114
V.4.3 - Misturas de Águas . . . . .	119
V.4.4 - Interpretação e Discussão dos Resultados . . . . .	126
V.5 - Interação Rocha-Fluido . . . . .	131
PÍTULO VI - CONCLUSÕES . . . . .	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	143
ÍNDICE A . . . . .	152

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Seqüência de eventos de deterioração biológica do petróleo cru e resumo da interpretação ambiental	13
Figura I.2 - Representação diagramática do processo completo de formação da pirita sedimentar	09
Figura II.1 - Mapa de localização das Bacias de Campos e Santos	16
Figura II.2 - Coluna estratigráfica generalizada das bacias da margem leste brasileira	16
Figura II.3 - Gráfico de caracterização genética de gases naturais	26
Figura III.1 - Gráfico milivoltagem x volume de ácido adicionado	35
Figura III.2 - Metodologia para borbulhar gás contendo H <sub>2</sub> S	38
Figura III.3 - Diagrama da variação de $\delta^{34}\text{S}$ nos hidrocarbonetos e nos evaporitos no tempo geológico	42
Figura IV.1 - Razão de isótopos $\delta^{34}\text{S}$ de enxofre na natureza	52
Figura IV.2 - Diagrama das relações teor de H <sub>2</sub> S x Temperatura e tipo de fluido	54
Figura IV.3 - Seção esquemática do reservatório B	56
Figura IV.4 - Diagrama de variação Constante de solubilidade x Temperatura	73
Figura IV.5 - Perfis eletro-radioativos do reservatório B na zona de água	83

Figura IV.6 - Perfis eletro-radioativos do reservatório B na zona de hidrocarboneto	84
Figura IV.7 - Diagrama de fase de gás condensado	86
Figura V.1 - Gráfico total de sólidos dissolvidos x razão molar K/Na	98
Figura V.2 - Gráfico total de sólidos dissolvidos x razão molar Na/Cl	98
Figura V.3 - Gráfico das razões $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^{++}$ x $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	99
Figura V.4 - Gráfico total de sólidos dissolvidos x razão molar $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$	99
Figura V.5 - Diagramas de distribuição de frequências do pH e da alcalinidade total de carbonatos	104
Figura V.6 - Gráfico pH x log [aCl] para os reservatórios A e B	108
Figura V.7 - Gráfico pH convertido x log [aSO <sub>4</sub> ] para o reservatório A	108
Figura V.8 - Mapa de variação da salinidade (TDS) - reservatório A	111
Figura V.9 - Mapa de variação do íon Na <sup>+</sup> - reservatório A	111
Figura V.10 - Mapa de variação do íon Ca <sup>++</sup> - reservatório A	112
Figura V.11 - Mapa de variação de íons SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - reservatório A	112
Figura V.12 - Mapa de localização dos poços amostrados no reservatório A	115
Figura V.13 - Variação da salinidade em função da profundidade canhoneada	116
Figura V.14 - Seção esquemática do reservatório A	117

Figura V.15 - Mapa de contorno da razão água-óleo do reservatório A	118
Figura V.16 - Mapa de contorno do BSW - reservatório A	118
Figura V.17 - Gráfico Cl <sup>-</sup> x Na <sup>+</sup> para mistura ideal	120
Figura V.18 - Gráfico de íon Cl <sup>-</sup> x cátions - reservatório A	124
Figura V.19 - Gráfico de íon Cl <sup>-</sup> x ânions - reservatório A	124
Figura V.20 - Mapa dos teores de H <sub>2</sub> S gasoso - reservatório A	125
Figura V.21 - Gráfico da razão Cl <sup>-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> x íon Na <sup>+</sup> - reservatório A	127
Figura V.22 - Gráfico Cl <sup>-</sup> x Índice de Saturação das fases calcita, dolomita e anidrita	129
Figura V.23 - Gráfico de variação Cl <sup>-</sup> x Ca <sup>++</sup> nos reservatórios A e B	134
Figura V.24 - Gráfico de variação SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> x Ca <sup>++</sup> nos reservatórios A e B	134
Figura V.25 - Gráfico de variação SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> x Mg <sup>++</sup> nos reservatórios A e B	136
Figura V.26 - Mapa de distribuição dos íons Mg <sup>++</sup> - reservatório A	136
Figura V.27 - Diagrama de fase temperatura-atividade	138
Figura V.28 - Gráfico Teor de H <sub>2</sub> S <sub>aq</sub> x Teor de H <sub>2</sub> S <sub>gas</sub> - reservatório A	139
Figura A.1 - Diagrama Pressão x Temperatura mostrando o volume de H <sub>2</sub> S para o reservatório B	155

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Valores de temperatura e $R_o$ para BSR e TSR	5
Tabela I.2 - Bactérias sulfato redutoras dissimiladoras	7
Tabela I.3 - Agentes para redução direta do sulfato em sulfeto	12
Tabela IV.1 - Fatores relacionados ao teor de $H_2S$ do reservatório B	58
Tabela IV.2 - Razões isotópicas de $^{13}C$ , $^{18}O$ e $^{34}S$	64
Tabela IV.3 - Síntese dos resultados obtidos no APÊNDICE A	76
Tabela IV.4 - Dados de porosidade de perfis e testemunho para o reservatório B	86
Tabela V.1 - Resultados analíticos das águas do reservatório A	93
Tabela V.2 - Resultados analíticos das águas do reservatório B	94
Tabela V.3 - Resultados analíticos determinados em campo para o reservatório A	94
Tabela V.4 - Composição química de fluidos do reservatório B	133
Tabela A.1 - Dados termodinâmicos para determinação de Z	155
Tabela A.2 - Determinação dos volumes molares de cada componente do gás	157

## ÍNDICE DE FOTOS

Foto II.1 - Fotomicrografia do <i>grainstone</i> oolítico permo- poroso do reservatório A	19
Foto II.2 - Fotomicrografia de detalhe das franjas e mosaicos calcíticos do reservatório A	19
Foto II.3 - Fotomicrografia do <i>grainstone</i> oolítico, com espaço poroso e cimento de barita do reservatório B	21
Foto II.4 - Fotomicrografia do <i>grainstone</i> oolítico com grãos deformados por efeitos compactacionais	22
Foto II.5 - Fotografia de testemunho do reservatório A mostrando cavernas de dissolução	24
Foto III.1 - Método potenciométrico para H <sub>2</sub> S gasoso	36
Foto III.2 - Detalhe de um frasco lavador com solução de CdAc + AgNO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> precipitando H <sub>2</sub> S	40
Foto IV.1 - Fotomicrografia dos cimentos de dolomita, calcita e barita	69
Foto IV.2 - Fotomicrografia de barita dissolvendo mosaico de calcita tardia	69
Foto IV.3 - Fotomicrografia da borda de reação da barita com os grãos do arcabouço	70
Foto IV.4 - Fotomicrografia da dissolução da dolomita em presença de barita	70
Foto IV.5 - Fotomicrografia da dissolução da barita e da precipitação de calcita tardia	71



## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - APRESENTAÇÃO

A geoquímica é uma ferramenta que vem adquirindo um importante papel na indústria petrolífera, tanto na exploração quanto na produção de campos de petróleo. De custos relativamente baixos e de resultados rápidos e eficazes, a geoquímica tem contribuído com informações, a nível de reservatório, que facilitam o reconhecimento da evolução diagenética da rocha e do seu sistema poroso, que indicam as possíveis interações rocha-fluido causadoras de danos à formação, e que, dentre outras, monitoram o avanço da frente de águas e esclarecem sobre a diagênese artificial decorrente dos projetos de recuperação suplementar.

A presente dissertação enfoca o estudo geoquímico do sistema rocha-água-gás, a avaliação dos mecanismos de geração de sulfeto de hidrogênio, e a caracterização e o monitoramento das águas em subsuperfície. Os objetos de estudo são dois reservatórios carbonáticos A e B, portadores de hidrocarbonetos e gás sulfídrico, pertencentes às Formações Macaé (Bacia de Campos) e Guarujá Inferior (Bacia de Santos), respectivamente. Estas formações são de idade Albo-Cenomaniana e se posicionam estratigraficamente e/ou lateralmente, sobre pacotes de evaporitos de espessuras variáveis.

## I.2 - OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram: a) determinar o tipo de gênese do gás sulfídrico ( $H_2S$ ) presente nos poros das rochas reservatório carbonáticas, isto é, qual o mecanismo de redução do sulfato a sulfeto de hidrogênio e que implicações geoquímicas decorrem do processo de formação deste gás; b) caracterizar os diversos tipos de águas atualmente presentes no reservatório A, avaliando os processos de misturas, as inevitáveis interações rocha-fluido e o avanço da frente de águas através das concentrações das espécies nas soluções salinas.

## I.3 - ESTADO DA ARTE

Os estudos sobre oxi-redução de sulfatos se iniciaram pela necessidade de se compreender melhor a gênese das mineralizações econômicas de sulfetos, como por exemplo, os depósitos de chumbo e zinco tipo estratiforme e *strata-bound*, que ocorrem em todo o mundo (Ghazban *et al.*, 1990). Para tanto, realizaram-se estudos de inclusões fluidas e de dados de geoquímica orgânica (Trudinger *et al.*, 1985).

Com a evolução desses estudos, alguns autores perceberam que na maioria das bacias petrolíferas havia concentrações mínimas detectáveis ou até mesmo comerciais de sulfetos sob a forma de  $H_2S$

(mais de 90% da fase gasosa). Este gás sulfídrico pode ocorrer sob a forma de gás livre ou dissolvido na água de formação, nos campos de óleo e gás. Observaram ainda que tais acumulações tinham sérias implicações na perfuração, avaliação e produção dos hidrocarbonetos (Krouse et al., 1988, Zarpelon, 1989).

Porém, pouco se sabe sobre a gênese, migração e geoquímica do elemento enxofre, seja como sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ), sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ), enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) ou nas suas formas metaestáveis. No que tange à origem do gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), alguns mecanismos vêm sendo propostos para explicar a sua ocorrência nos mais variados tipos de ambientes naturais. São eles: o craqueamento térmico da matéria orgânica e a redução dos íons sulfato por bactérias ou por reações termoquímicas. Este último, mais recente e polêmico, versa sobre a termogênese deste gás, onde a ação de temperaturas elevadas sobre rochas sulfatadas ( $\text{CaSO}_4$ , por exemplo), poderia desencadear reações químicas de redução dos sulfatos em sulfeto de hidrogênio.

A decomposição de compostos orgânicos sulfurosos relaciona-se à maturação do óleo, betume e querogênio, sendo um processo termocatalítico (craqueamento) que degrada as moléculas complexas em menores, formando misturas de baixo peso molecular, eliminando heteroátomos (N, S, O) e gerando metano ( $\text{CH}_4$ ), compostos carbonosos e  $\text{H}_2\text{S}$ . A quantidade de gás gerada é função direta do balanço de material entre os elementos C, H e S. Logo, a quantidade de gás sulfídrico que pode ser formada a partir deste processo é

questionável (Orr, 1977). Tissot (*in*: Castro, 1992) observou que a matéria orgânica do tipo III é pobre em conteúdo sulfuroso, mas a tipo II é rica em enxofre. As de ambientes marinho ou hipersalino, principalmente, podem ter até 50% do enxofre comprometido com a formação de H<sub>2</sub>S (Zarpelon, 1989), o que não responderia por grandes acumulações de H<sub>2</sub>S. A dessulfurização do óleo durante os estágios precoces de maturação do querogênio em temperaturas elevadas, libera enxofre que evolui para H<sub>2</sub>S, precedendo extensa degradação de hidrocarbonetos para metano (geração de gás seco), formando elevados volumes de gás sulfídrico nos gases. Machel (1987) sintetizou esta evolução na Equação I.1:



Este mecanismo de geração de H<sub>2</sub>S é considerado por vários autores como sempre presente nos processos de maturação, porém formando pequenas quantidades (Machado, 1991). Este pequeno percentual de H<sub>2</sub>S gerado poderá ser posteriormente utilizado como catalisador das reações de redução do sulfato por bactérias ou por ação termoquímica (Machel, 1987).

Beijerink, em 1895 (*in*: Machel, 1987), foi o primeiro a observar a importância da atividade biológica na redução dos sulfatos em sulfetos. Por muitos anos, acreditou-se ser a bactéria redutora de sulfato (BSR) o único mecanismo responsável pela

geração de sulfetos em grandes variedades de sedimentos e de ambientes diagenéticos de baixa temperatura. No entanto, Toland (1960) observou que a redução dos sulfatos pode ocorrer a temperaturas de 175°C, inviáveis ao metabolismo bacteriano. Experimentos (Trudinger et al., 1985), cálculos termodinâmicos (Krouse et al., 1988) e evidências geológicas (Heydari et al., 1988) comprovaram a redução termoquímica dos sulfatos (TSR) nos ambientes diagenéticos de alta temperatura e hidrotermais.

Na realidade, BSR e TSR parecem ser processos mutuamente excludentes na natureza, uma vez que a indicação dos valores das composições isotópicas do gás sulfídrico sugerem diferentes níveis de temperatura e maturação térmica (Ro) para ambos (Tabela I.1) (Machel, 1987).

**TABELA I.1**

Valores de temperatura e Ro para BSR e TSR

	BSR	TSR
Temperatura	75°C a 85°C	100°C a 140°C
Reflect. da vitrinita (Ro)	0,2% a 0,3%	> 1,5%

(Sassen, 1985, in: Machel, 1987)

Apesar da incerteza que ainda envolve os possíveis mecanismos de geração do H<sub>2</sub>S, hoje em dia parece consensual que a bactéria sulfato redutora está intimamente associada à acidez dos

reservatórios petrolíferos.

A literatura aponta vários gêneros de bactérias sulfato redutoras, onde as mais citadas pertencem ao gênero *Desulfovibrio*. Elas são exclusivamente anaeróbicas, vivem em ambientes de baixas temperaturas, com salinidade e composição de águas variáveis (Machel, 1987), e apresentam limites de temperatura ótimo para atividade metabólica entre 30°C e 45°C. Orr (1974) no entanto, não encontrou evidências para a determinação do limite superior de atividade. Trudinger et al. (1985) encontraram bactérias termofílicas reduzindo sulfatos a sulfetos entre 75°C e 85°C. Acima deste limite o citoplasma das bactérias ferve, fazendo com que elas permaneçam em estado de dormência, não atuando mais como redutoras de sulfatos, a pressão de 1atm e profundidades inferiores a 3.000m. Segundo reportou ZoBell (1963, in: Ghazban et al., 1990), elas se encontram em regime de manutenção da atividade metabólica (sobrevivência) em temperaturas equivalentes a 104°C. A Tabela I.2 apresenta uma síntese das bactérias estritamente anaeróbicas.

Estas bactérias participam da decomposição da matéria orgânica, alterando a química dos fluidos existentes no espaço poroso da rocha. São tolerantes a valores de pH alcalino, mas seu crescimento pode diminuir o pH até quase a neutralidade, além de causarem mudanças na alcalinidade dos carbonatos e no potencial de oxi-redução (Eh) do meio. Logo, as bactérias sulfato-redutoras são um importante agente na sedimentação e diagênese química precoce (Birnbaum & Wireman, 1984).

TABELA I.2

Bactérias sulfato redutoras dissimiladoras

GÊNERO	HABITAT	COMENTÁRIOS
<i>Desulfovibrio</i>	lama anaeróbica de água doce e salgada e ambs. marinhos	maioria oxida comp. org. em acetatos, poucas em CO <sub>2</sub> e água
<i>Desulfobacter</i>	lama anaeróbica de água doce e salgada e ambs. marinhos	somente acetato oxidado
<i>Desulfobulbus</i>	lama anaeróbica de água doce e salgada e ambs. marinhos	oxida comp. de baixo peso molecular em acetatos
<i>Desulfococcus</i>	lama anaeróbica de água doce e salgada e ambs. marinhos	oxida comp. de baixo peso molecular em CO <sub>2</sub> e água
<i>Desulfonema</i>	lama anaeróbica de água doce e salgada ambs. marinhos e de água meteórica	oxida ács.gordurosos >C <sub>14</sub> em CO <sub>2</sub> e água, algumas sp. com crescimento autotrófico, em H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>
<i>Desulfosarcina</i>	lama anaeróbica de ambientes marinhos	oxida ács.gordurosos >C <sub>14</sub> e comp. aromát. em CO <sub>2</sub> e água, podem crescer autotrófica-mente em H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>
<i>Desulfotomaculum</i>	lama anaeróbica de habitats de água doce e algumas sp. termofílicas de regiões termais	oxidação incompleta de ácidos e álcoois de baixo peso molecular

(in: Trudinger et al., 1985)

O desenho esquemático da Figura I.1 representa a seqüência de eventos que sintetizam a associação entre degradação aeróbica do petróleo e bactérias anaeróbicas sulfato redutoras, ocorrendo sob

condições naturais (Jobson et al., 1979).

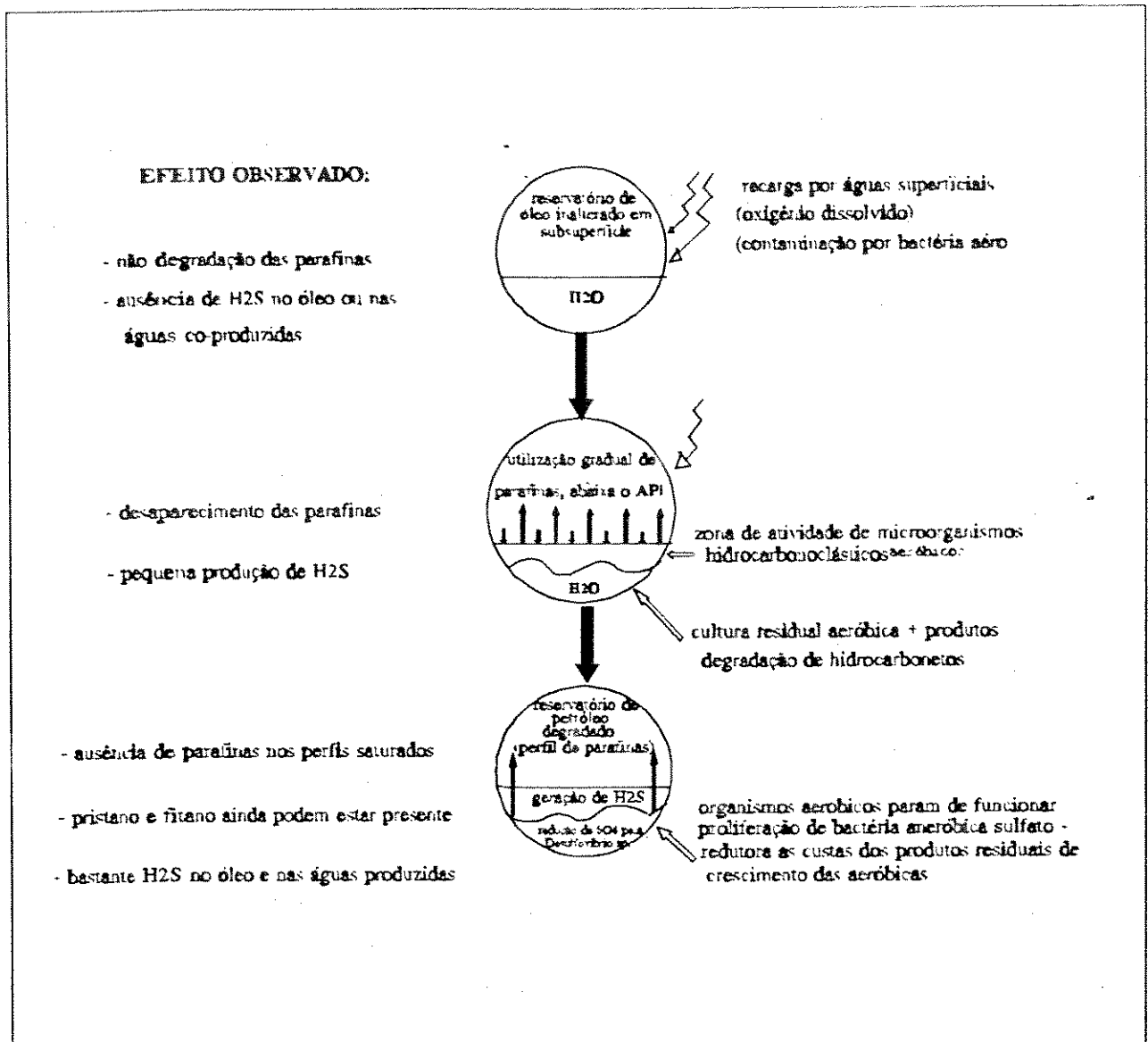


Fig. I.1 - Seqüência de eventos de deterioração biológica do petróleo cru (in: Jobson et al., 1979).

Ao contrário das bactérias aeróbicas, as anaeróbicas sulfato redutoras não podem iniciar os processos de degradação dos óleos crus, mas sim se utilizar dos seus resíduos para se desenvolver. Elas não digerem as *n*-parafinas, mas se alimentam de ácidos



orgânicos e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular.

A presença da bactéria sulfato-redutora é controlada pela disponibilidade de matéria orgânica (fonte de alimentos) e íons sulfato (fonte de oxigênio) disponíveis no sistema (Figura I.2). Desenvolvem-se em sedimentos marinhos rasos, na interface sedimento-água, onde há nutrientes e sulfato (fase aeróbica) para transformar a matéria orgânica ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), por ocorrer aí quantidade suficiente de matéria orgânica (Berner, 1984, Postgate, 1971 *in*: Trudinger *et al.*, 1985).

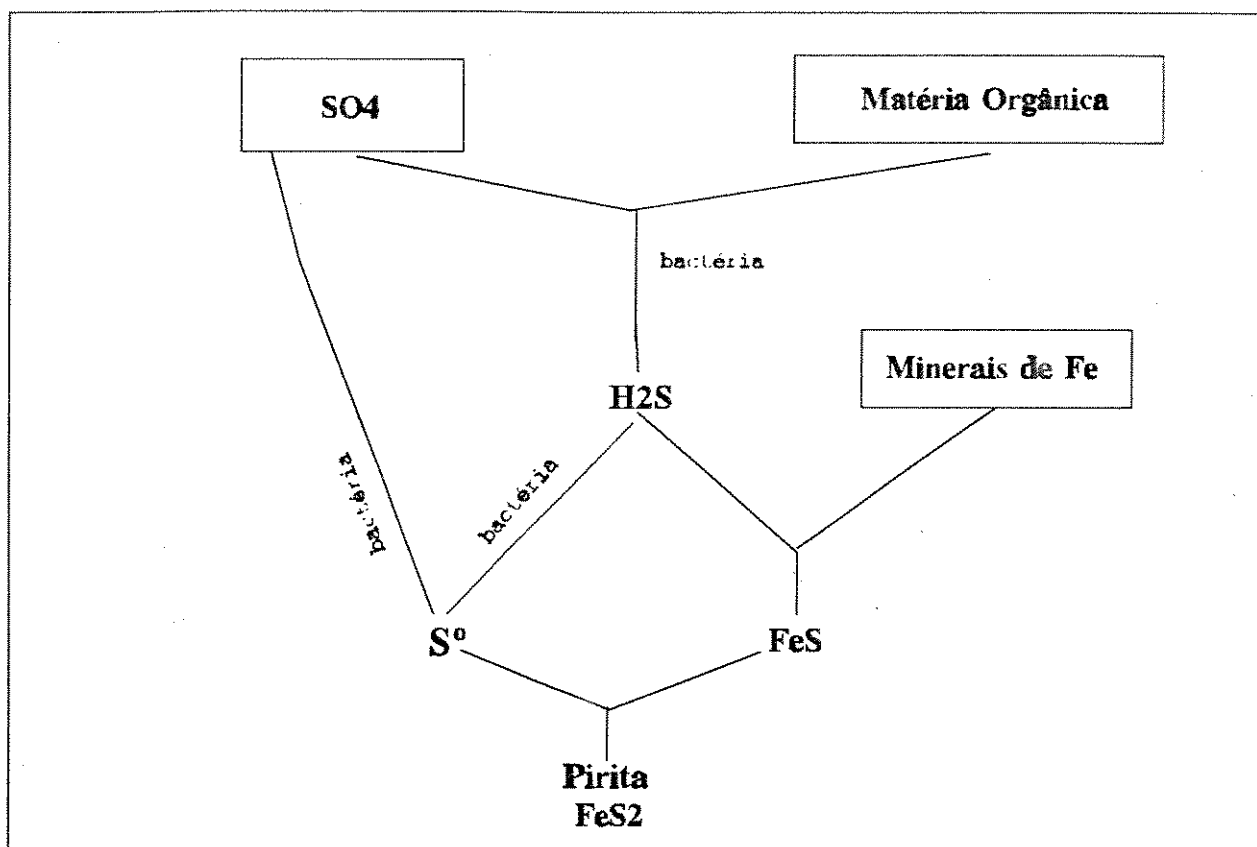
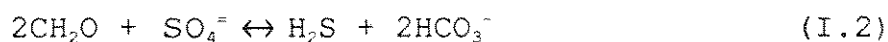


Fig. I.2 - Representação diagramática do processo completo de formação da pirita sedimentar (*in*: Berner, 1984)

Este é um processo complexo, mas que pode ser adequadamente descrito pela Equação I.2:



A produção de  $\text{H}_2\text{S}$ , por sua vez, resulta da redução dos sulfatos intersticiais dissolvidos pela bactéria que se utiliza da matéria orgânica como agente redutor e fonte de energia respiratória.

No que diz respeito à redução termoquímica do sulfato (TSR) em  $\text{H}_2\text{S}$ , pode-se afirmar que ainda há muita controvérsia, porém é crescente o número de autores que vêm reconhecendo a ocorrência deste tipo de reação química em reservatórios profundos, submetidos a temperaturas elevadas.

Em geral, as grandes concentrações econômicas de  $\text{H}_2\text{S}$  (20-80%) em várias províncias de gás no mundo são atribuídas a este tipo de gênese, com o oposto (pequenas concentrações) ocorrendo quando a origem do gás é devida a BSR (Machel, 1987, Orr, 1974).

A pesquisa sobre TSR iniciou-se em laboratório, mostrando que em temperaturas entre 175°C e 300°C o sulfato é passível de redução ao reagir com compostos orgânicos (Toland, 1960), tendo sido posteriormente comprovada na natureza por vários autores (Orr, 1974, Krouse et al., 1988). Evidências experimentais atuais sugerem condições favoráveis para a redução abiológica do sulfato em

temperaturas moderadas, baixo pH e elevadas concentrações de enxofre (Trudinger et al., 1985). Orr, em 1982 (*in*: Krouse et al., 1988), reportou que quando o  $H_2S$  estava inicialmente presente no reservatório, as reações de redução do sulfato ocorriam a temperaturas mais baixas.

Há muita polêmica em torno do intervalo de temperatura para a redução termoquímica do sulfato, pois experiências realizadas em laboratório acusavam temperaturas entre  $50^{\circ}C$  (*in*: Davis et al., 1970) e  $500^{\circ}C$ , mas Trudinger et al. (1985) conseguiram reproduzir tais reações a temperaturas próximas a  $200^{\circ}C$ , suspeitando que as reações que ocorreram a baixas temperaturas estiveram em contato com o ar atmosférico (agente oxidante). No entanto, estes autores não acreditam que tal reação possa ocorrer em taxas geologicamente significativas devido à barreiras cinéticas e à pequena quantidade de hidrocarbonetos reativos.

Porém, evidências de campo comprovaram que a redução termoquímica dos sulfatos é possível a temperaturas entre  $100^{\circ}C$  e  $150^{\circ}C$ , como por exemplo os depósitos de chumbo e zinco de Nanisivik, no Canadá, e a Fm. Smackover do sudeste da Bacia sedimentar do Mississippi. Cálculos termodinâmicos efetuados por Anisimov (*in*: Krouse et al., 1988) acusaram variações de temperatura de  $80^{\circ}C$  a  $150^{\circ}C$  para o início da TSR (Ghazban et al., 1990, Heydari & Moore, 1989).

O mecanismo de redução dos sulfatos a altas temperaturas invoca a oxidação do metano e a dehidrogenação dos compostos

orgânicos em geral, e distribuição do enxofre entre o óleo e o  $H_2S$ , devido à rápida reação do  $S^\circ$  e dos polissulfetos produzidos pela reação de  $H_2S$  e  $SO_4^{2-}$  (Orr, 1974). Segundo diferentes experiências relatadas por Trudinger et al. (1985), vários são os agentes redutores dos sulfatos em subsuperfície, sendo os mais comuns os hidrocarbonetos gasosos leves (Tabela I.3).

TABELA I.3

Agentes para redução direta do sulfato em sulfeto

REDUTOR	TEMP (°C)	OBSERVAÇÕES
$Fe^{3+}$	200-300	$H_2S$ , pirita, min.de S na interação basalto/ $H_2O$ mar
óleo cru e trimetilpentano	340-380	reduz a $CaSO_4$ catalisada pela montmorilonita
tolueno, fenol, hexano/ciclohexanol	200-300	mais que 100% de redução sob pH < 3
glucose	250-340	redução pH inicial < 1.35
hidrogênio	275-450	redução questionável @ 250°C e nenhuma @ 240°C
xileno, grafite e petróleo	≈ 300	redução somente sob condições ácidas
$Fe^\circ$	200	redução a pH 2.3 maior que a pH 5.3; não afetada por xileno ou metano

(in: Trudinger et al., 1985)

Além dos mecanismos de geração de sulfetos discutidos existem os processos de remoção dos mesmos: precipitação de sulfeto de ferro, oxidação do sulfato e manutenção dos íons dissolvidos nas soluções aquosas ou fluidos migrantes. Dentre esses três processos,

o de formação de pirita, comum em rochas siliciclásticas, se justifica, porque não são comuns elevadas concentrações de  $H_2S$  nos arenitos.

O elemento ferro é o agente redutor de sulfato responsável pela remobilização do enxofre contido nos hidrocarbonetos gasosos, precipitando pirita ( $FeS_2$ ) preferencialmente ao  $H_2S$  (Berner, 1984, Bottrell *et al.*, 1991). O ferro é encontrado em maiores quantidades nas argilas presentes em reservatórios silicilásticos. Por isso é que, em reservatórios carbonáticos que contêm baixo teor de ferro, é comum se encontrar grandes quantidades de  $H_2S$ , e nos terrígenos, arenitos por exemplo, é mais comum se observar a presença de cristais de pirita (Eliuk, 1984). Além disso, os carbonatos são catalisadores das reações de redução de sulfato e as anidritas são as rochas fornecedoras destes ânions (Orr, 1974, Machel, 1987).

Indícios deste tipo sugerem a relação geológica das seqüências deposicionais carbonático-evaporíticas com a formação de gás sulfídrico.

Atualmente, as pesquisas mundiais sobre a gênese do gás sulfídrico têm se voltado para a ciência do petróleo, dado os elevados investimentos na sua exploração e exploração. A presença de  $H_2S$  nos reservatórios petrolíferos causa a corrosão dos equipamentos de produção e riscos de vida. O combate à formação do gás só é efetiva se sua gênese for conhecida, pois do contrário os altos custos investidos podem não ter retorno.

No Brasil, as bacias costeiras da margem leste (idade Albo-

---

aptiana) apresentam a associação estratigráfica de estratos carbonáticos e evaporíticos, desejáveis à formação do gás. Portanto, desde a Bacia de Santos até Sergipe-Alagoas tem-se o potencial geológico para a geração de gás sulfídrico. Porém, poucas são as ocorrências com grandes concentrações até então descobertas.

## CAPÍTULO II

### ASPECTOS GERAIS DOS RESERVATÓRIOS

#### II.1 - ASPECTOS GEOLÓGICOS

Os campos estudados situam-se em bacias sedimentares do tipo rifte da margem continental leste do Brasil (Figura II.1), a saber, Bacias de Campos e Santos. Elas apresentam como coluna litoestratigráfica um empilhamento, sobre o embasamento ígneo, de arenitos e folhelhos lacustres e fluvio-deltaicos, subjacentes a um evento evaporítico sobre o qual se depositaram calcários de mar raso, soterrados por carbonatos de mar aberto com aportes de sedimentos siliciclásticos fluvio-deltaicos e folhelhos de água profunda (Figura II.2). Esta sequência caracteriza o evento tectono-sedimentar regional Juro-Cretáceo da separação dos continentes Brasil-África.

Os reservatórios de interesse neste estudo datam do Albo-Cenomaniano e são compostos, essencialmente, por rochas carbonáticas.

Em termos estruturais, a movimentação halocinética foi responsável pela estruturação em forma de domos destes reservatórios pós-rifte e por falhamentos lístricos que afetaram estas seqüências.

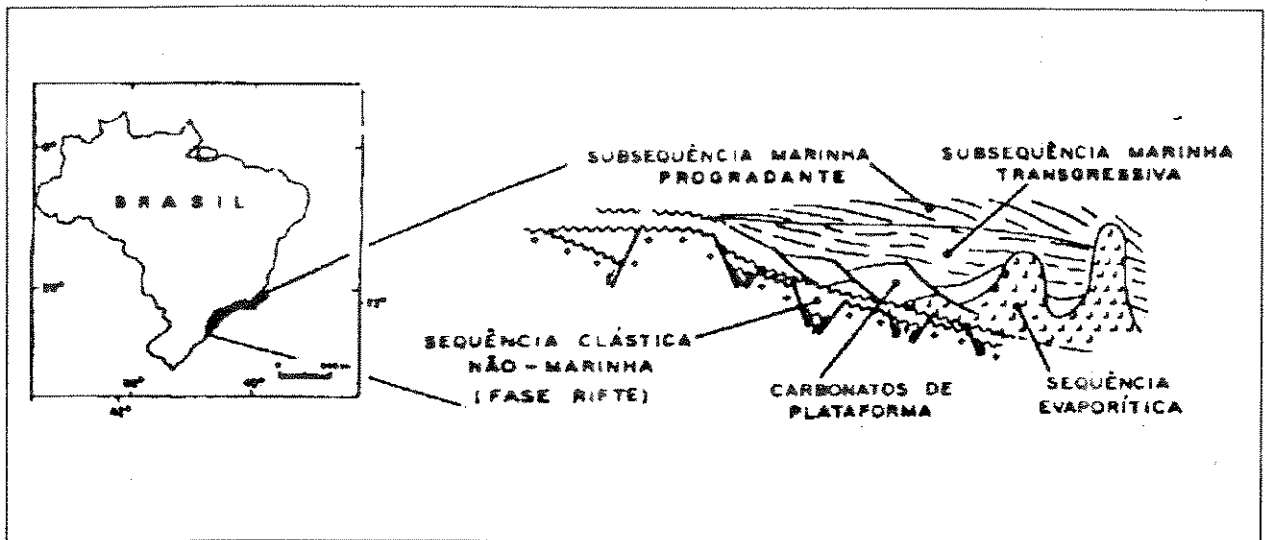


Fig. II.1 - Mapa de localização e seção esquemática das bacias da Campos e Santos (mod. Chang & Kowsmann, 1987)

IDADE	SEQÜÊNCIAS	SUB SEQÜÊNCIAS	LITOLOGIA	AMBIENTES DEPOSICIONAIS	EVOLUÇÃO TECTÔNICA
TERCIÁRIO/ ALBIANO	MARINHA	PROGRADANTE OU REGRESSIVA		LITORAL PLATAFORMA E TALUDE	BACIA COSTEIRA TIPO V
		TRANSGRESSIVA		TALUDE	
		CARBONÁTICA		PLATAFORMA MARINHA RASA	
APTIANO	EVAPORÍTICA			MARINHO RESTRITO E TRANSICIONAL	GRÁBEN OU RIFTE TIPO III
NEOCOMIANO	CLÁSTICA NÃO-MARINHA	SUPERIOR		DELTAICO LACUSTRE	
JURÁSSICO		INFERIOR		FLÚVIO-LACUSTRE	INTERIOR SIMPLIS TIPO I

Fig. II.2 - Coluna estratigráfica generalizada das bacias da margem leste brasileira (in: Chang & Kowsmann, 1987).



### II.1.1 - Reservatório A

Situada na Bacia de Campos, a Formação Macaé compõe-se de rochas carbonáticas do tipo calcarenitos oolíticos-oncolíticos, dolomitizados na parte basal, capeados por calcilutitos e margas. Devido à evidências regionais este reservatório é subdividido em parte inferior e superior. A porção basal, albiana inferior-média, é composta por carbonatos de plataforma rasa e calcáreos oncolíticos. Trata-se de uma superposição de ciclos de *shoaling upward* culminando com depósitos de calcarenito de mais alta energia, fortemente controlados pela tectônica salífera (Baumgarten & Scuta, 1988). A porção superior, albiana superior/cenomaniana, consiste em calcilutitos bacinais e sedimentos hemipelágicos associados a siliciclásticos e turbiditos carbonáticos.

A geometria externa em forma de bancos carbonáticos confere ao reservatório boa espessura, mas dimensão areal restrita.

Este reservatório apresenta-se petrograficamente bastante estudado em termos de microfácies e evolução diagenética-deposicional, envolvendo a geração de espaço poroso do reservatório, bem como a sua destruição por eventos de cimentação e dissolução por água doce vadosa-freática (Falkenhein et al., 1981). As melhores fácies reservatório apresentam porosidade predominantemente primária, em média 20%, e permeabilidades médias de 3.000mD. As demais fácies apresentam porosidade secundária e microporosidade, com baixos valores de permeabilidade. A

profundidade média deste reservatório atinge 2.100m. A Foto II.1 mostra as características do espaço permo-poroso destes carbonatos, sendo que a dissolução pode ser devida à atividade bacteriana, por analogia com estudos do recente efetuados por Smart et al. (1988).

Marçal (1993) estabeleceu a relação entre a diagênese e os ciclos de arrasamento para o topo (*shoaling upward*), caracterizando as parasequências deposicionais carbonáticas. Segundo este autor, as lentes meteóricas se implantaram no topo dos ciclos cimentando-os com franjas e mosaicos calcíticos bem formados (Foto II.2). A diagênese de subsuperfície, reconhecida pela compactação físico-química do arcabouço e pela cimentação na forma de cristais maciços e mosaicos grossos de calcita, é sutil devido à entrada precoce do óleo que inibe este efeito diagenético. Os pequenos cristais de dolomita presentes se devem à reações ocorridas na zona de mistura (*mixing zone*).

### II.1.2 - Reservatório B

Localizado na Bacia de Santos, constitui-se essencialmente de calcarenitos oolíticos. Encontra-se associado a uma rampa carbonática agradacional a transgressiva de idade Eo/Meso-Albiana da Formação Guarujá Inferior. Sua geometria externa foi condicionada pelo paleo-relêvo da camada evaporítica subjacente, bem como pela espessura do sal (Pereira & Macedo, 1989).

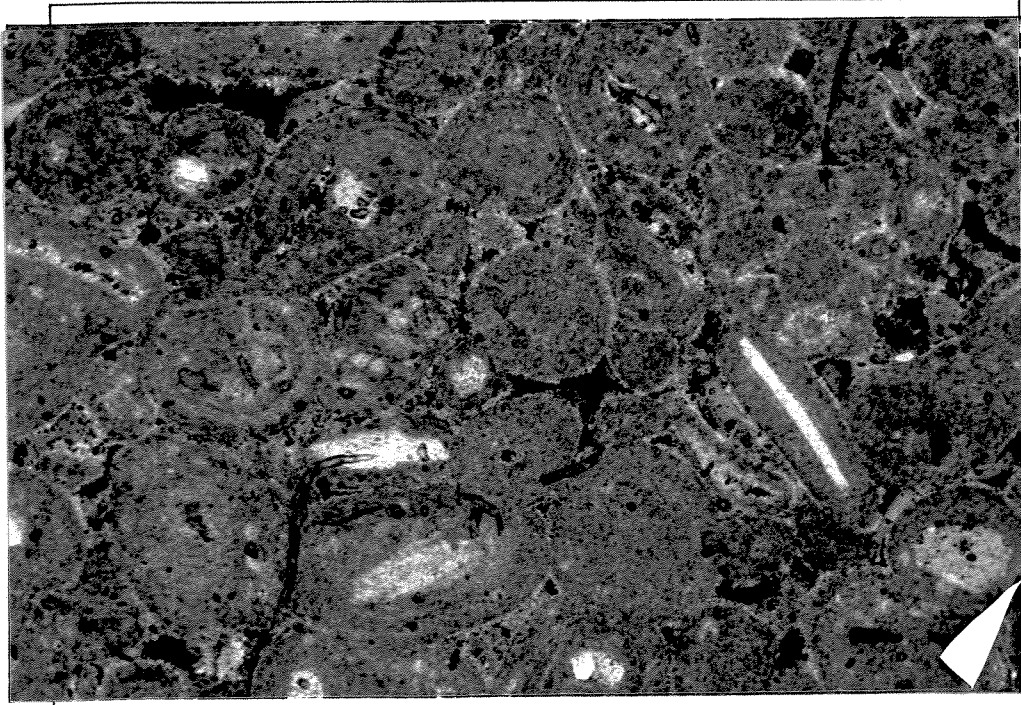


Foto II.1 - Fotomicrografia do *grainstone* oolítico permo-poroso do reservatório A (5x).

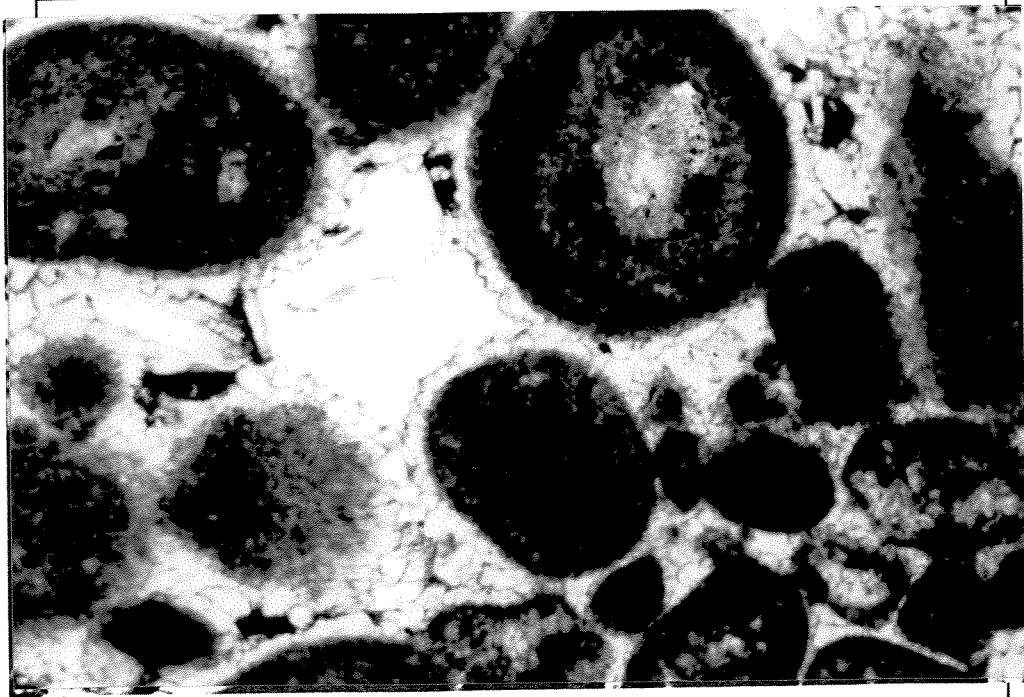


Foto II.2 - Fotomicrografia de detalhe das franjas e mosaicos calcíticos do reservatório A (20x).

Em termos deposicionais foram definidos três subambientes: "crista de barras", correspondendo a *grainstones* oolíticos/oncolíticos de alta energia, "flanco de barras", representado por *packstones* oolíticos/oncolíticos de energia moderada, e "depressões entre barras", onde formaram-se fácies *packstones* e *wackstones* peloidais de baixa energia (Carvalho et al., 1990).

Petrograficamente os *grainstones* apresentam porosidade intergranular primária de 20%, em média, responsáveis por permeabilidades de centenas de milidarcis (Foto II.3), apesar da elevada profundidade a que estão submetidos (aproximadamente 4.500m). Mostram feições de compactação física e química, tendo a porosidade sido preservada pela precoce entrada do óleo na formação, apesar de parte desta porosidade intergranular ser atribuída à dissolução em subsuperfície (Moraes Jr et al., 1989).

Os ambientes diagenéticos mais expressivos neste reservatório são o eogenético (marinho freático e meteórico freático) e o mesogenético (subsuperfície). Os processos pós-deposicionais atuantes na fácies *grainstone* são micritização, bioturbação, dissolução, cimentação e compactação mecânica e química, os quais influenciaram nas distribuições de porosidade e permeabilidade da rocha (Blauth, 1993).

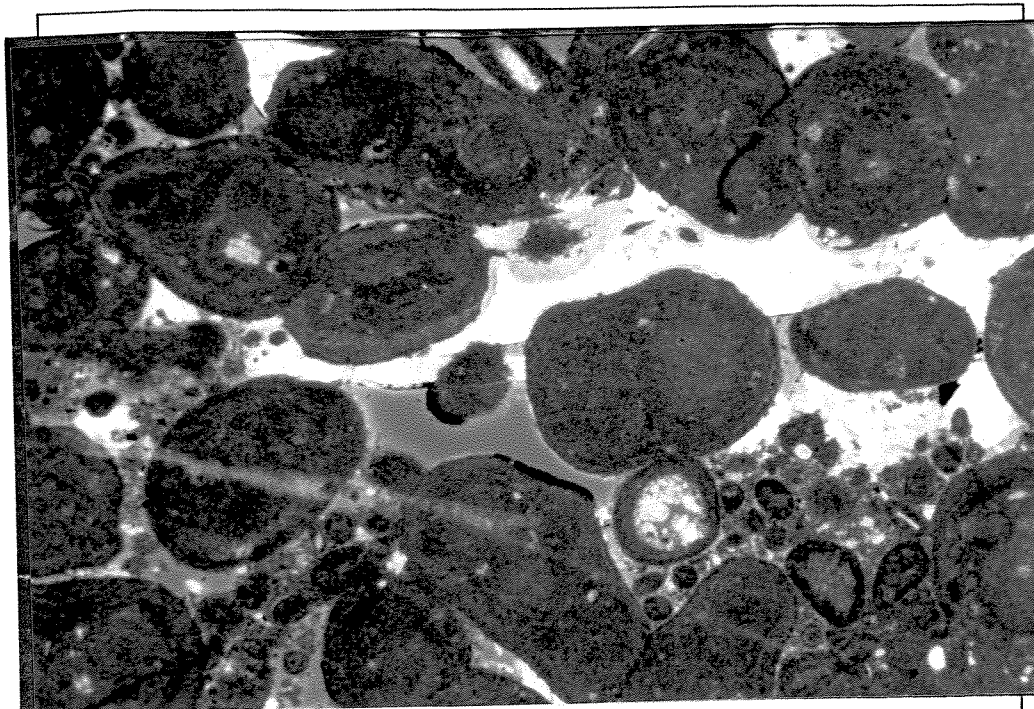


Foto II.3 - Fotomicrografia do *grainstone* oolítico mostrando as características do espaço poroso e cimento de barita do reservatório B (2.5x).

A mineralogia do cimento é basicamente calcita, que substituiu a aragonita, com raros cristais de barita e dolomita. A calcita ocorre sob a forma de franja prismática e fibrosa em torno dos grãos, antecedendo a formação de mosaico calcítico. Estes cimentos, quando presentes, suportam os grãos oolíticos fazendo com que o efeito de compactação seja minimizado. A feição deste efeito é a deformação dos grãos do arcabouço (Foto II.4).

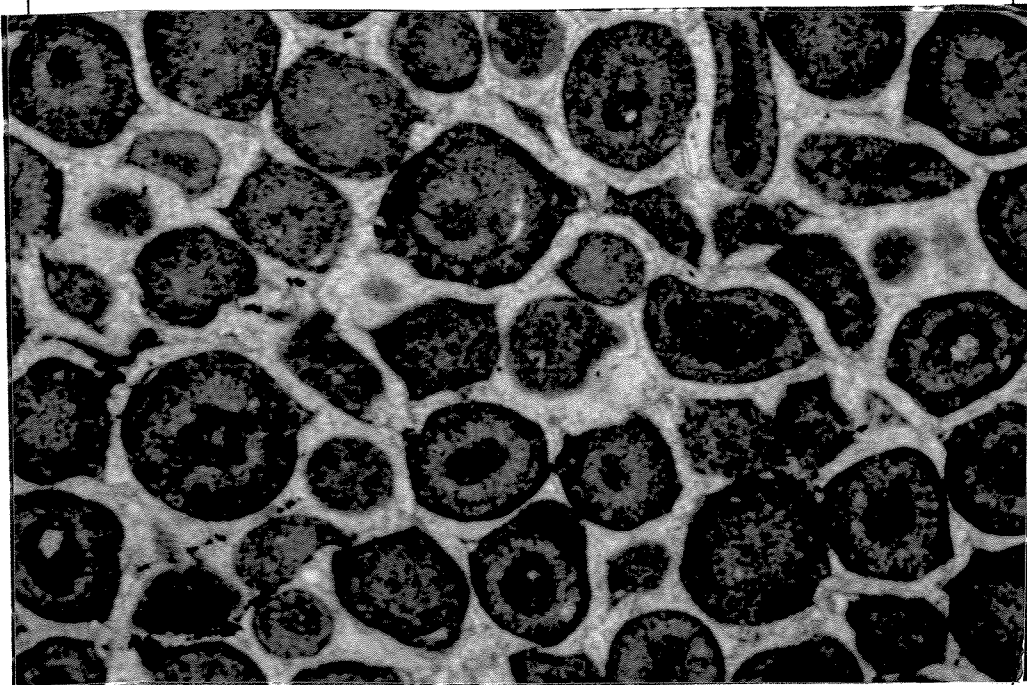


Foto II.4 - Fotomicrografia do *grainstone* oolítico com grãos deformados por efeitos compactacionais. Reservatório B (5x).

## II.2 - ASPECTOS GEOQUÍMICOS

As características geoquímicas dos fluidos que saturam os poros da rocha são complexas. Em muitos casos é possível e bastante razoável tecer considerações quanto à origem e evolução destes fluidos. Porém, só se pode determinar as suas condições físico-químicas atuais de equilíbrio com o reservatório.

### II.2.1 - Reservatório A

O óleo presente neste reservatório é oriundo de folhelhos negros calcíferos depositados em lagos sob condições salinas (origem lacustre). É biodegradado por bactérias e a análise geoquímica da sua composição cromatográfica sugere uma mistura de dois pulsos de migração de óleo, sendo o primeiro biodegradado durante a migração do óleo para o reservatório, e o segundo em quantidade insuficiente para melhorar a sua qualidade (Cerqueira et al., 1992).

Durante o Pleistoceno ocorreu um rebaixamento do nível do mar que propiciou um influxo de água doce na Bacia de Campos, o qual pode ser evidenciado, na área deste reservatório, pela presença de dolomitas (formam-se, por exemplo, em zonas de mistura de águas meteórica e marinha) e grandes cavernas de dissolução na sua porção basal (corrosão do cimento e dos grãos - Foto II.5). Cerqueira et al. (1993b), suspeitam que este influxo de água tenha trazido bactérias redutoras de sulfato para dentro do reservatório A.

### II.2.2 - Reservatório B

O estudo geoquímico dos hidrocarbonetos líquidos deste reservatório apontou dois grupos distintos quanto à idade de geração. Porém, ambos são oriundos de ambiente marinho anóxico com influência carbonática e grande aporte de matéria orgânica derivada

de vegetais superiores. Os dois óleos possuem características como baixo teor de enxofre, elevada densidade API, aumento de hidrocarbonetos saturados, acumulações de gás associadas e isótopos de carbono do metano negativos, que indicam um estágio de evolução térmica médio a alto. O influxo de água meteórica causou a biodegradação de alguns desses óleos que foram misturados a novos pulsos não biodegradados (Mello et al., 1992).

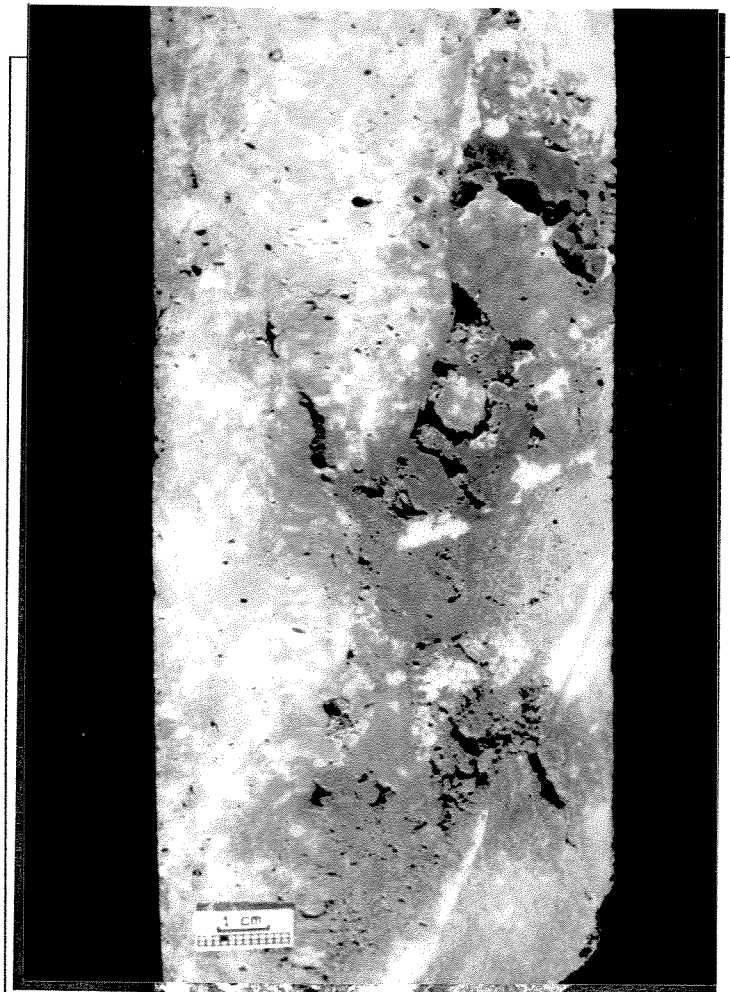


Foto II.5 - Fotografia de testemunho do reservatório A mostrando cavernas de dissolução.



Um gás pode ter origem biogênica ou termoquímica conforme o estágio de maturação ao qual a matéria orgânica geradora esteve submetida. Segundo Schoell (1983), um gás biogênico corresponde a um estágio imaturo e um gás termogênico equivale a um estágio maturo ou senil (Figura II.3). No que tange aos hidrocarbonetos gasosos presentes na Bacia de Santos, Mello e outros (*op. cit.*) classificaram-os como de origem termoquímica por apresentarem composição química e valores de isótopos de carbono do metano compatíveis com este gráfico, ou seja, menor que 99% de metano e  $\delta^{13}\text{C}$  entre -20‰ a -50‰, respectivamente. Na porção mais a norte da Bacia, onde a movimentação halocinética foi mais expressiva e a presença de gás e condensado é constatada em vários poços, os valores mostraram gases de estágio de maturação senil/fase regressiva da janela de geração de hidrocarbonetos. É nesta porção onde se encontram os teores mais elevados de gás sulfídrico da Bacia.

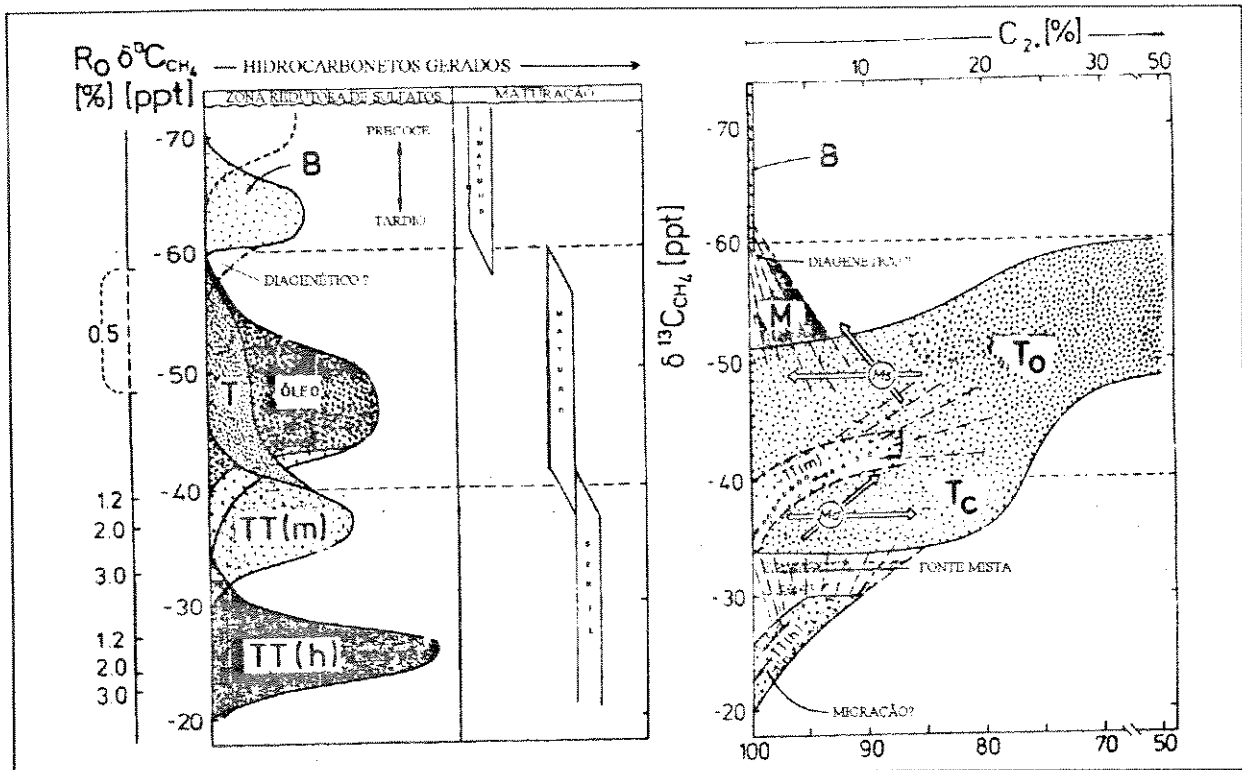


Fig. II.3 - Gráfico de caracterização genética de gases naturais (in: Schoell, 1983)

### II.3 - ASPECTOS DE PRODUÇÃO

Devido às complicações na produção de hidrocarbonetos em campos portadores de H<sub>2</sub>S, serão apresentadas informações sobre o estágio atual de exploração dos reservatórios A e B.

#### II.3.1 - Reservatório A

Em estágio avançado de desenvolvimento, o reservatório A apresenta como principal mecanismo de produção um aquífero de fundo

de dimensões consideráveis. O influxo de água que mantém as pressões em níveis desejáveis penetra pelos intervalos mais porosos da zona de óleo, deixando isolado um grande volume de óleo nos intervalos adjacentes (Mihaguti, 1991).

Dado às diferenças de permo-porosidade das fácies que compõem este reservatório, é possível mapear o avanço preferencial da frente de saturação de água através das fácies de melhor qualidade. Este é o principal problema do campo, pois faz com que os poços produzam com um elevado BSW (em média, 55%), e apresentem um baixo fator de recuperação devido a estas heterogeneidades (Guimarães *et al.*, 1993).

O reservatório encontra-se saturado por um óleo de 20°API em média, tendo sido submetido durante dois anos a um projeto de recuperação secundária por injeção de gás, visando desacelerar o crescimento do BSW. O gás injetado através de dois poços foi o próprio gás produzido da formação após sofrer dessulfurização, uma vez que o reservatório apresenta elevados teores de gás sulfídrico, em média 1.800 ppm de H<sub>2</sub>S. A injeção do gás dessulfurizado na formação era ainda vantajosa do ponto de vista da redução dos riscos de acidentes e da diminuição do poder corrosivo do gás sulfídrico (Mihaguti, 1991). No entanto, este método se mostrou ineficiente, tendo sido abandonado há cerca de quatro anos. Os poços injetores encontram-se atualmente fechados.

### II.3.2 - Reservatório B

Saturado por óleo de 45°API em média e gás de condensação retrógrada, este reservatório apresenta-se com baixos valores de BSW, alta razão gás/líquido (RGL), teores variáveis de gás sulfídrico e elevada salinidade quando saturado por água. Alguns poços apresentaram óleos ricos em asfaltenos.

Encontra-se em plena fase de exploração e com recentes estudos para a implantação de um plano de desenvolvimento. Estes estudos baseiam-se na avaliação do comportamento do reservatório através de simuladores de fluxo do tipo composicional e *black-oil*, considerando a atuação de um aquífero de fundo. Considerou-se modelos homogêneos e heterogêneos por camadas (*layers*) conforme os parâmetros petrofísicos de porosidade e permeabilidade.

Também está sendo avaliada a resposta do reservatório em relação a sua capacidade de produção (vazão, dano, depleção, etc.) através de testes de longa duração, ou seja, teste de produção com duração de um ano, aproximadamente (Leitão et al., 1993).

## CAPÍTULO III

### MÉTODOS DE TRABALHO

#### III.1 - AMOSTRAGEM

Para o estudo geoquímico dos reservatórios em questão e a determinação da origem do gás sulfídrico, coletou-se amostras de água e de gás para análises químicas de rotinas e de isótopos. Para esta última, também amostrou-se cerca de 5mg de grãos de anidrita, barita e pirita presentes em amostras de calha e/ou testemunhos. Analisou-se as lâminas delgadas, referentes aos intervalos portadores destes minerais, quanto à diagênese, paragênese e permo-porosidade.

No reservatório A coletou-se 13 amostras de água e 22 amostras de gás. O reservatório B, devido às dificuldades operacionais e ao pequeno valor de BSW dos poços, não pôde ser amostrado. Isto limitou o número e a qualidade das informações disponíveis a uma amostra de gás para isótopos e quatro de água ionicamente balanceadas, para o reservatório B.

No reservatório A a sistemática de coleta consistiu em recuperar os fluidos no primeiro estágio dos separadores de gás das plataformas de produção, poço a poço, antes da dessulfurização do mesmo, evitando ao máximo as alterações das suas propriedades físico-químicas, conforme sugerido por Lico et al. (1982).

Selecionaram-se os poços produtores com valores médios de BSW de 50%.

No caso do reservatório B, utilizou-se os dados de água e de cromatografia gasosa obtidos em testes de formação a poço revestido, realizados quando da perfuração dos poços. Nos poços submetidos a testes de produção de longa duração, precipitou-se o H<sub>2</sub>S gasoso para análise isotópica do enxofre.

Apesar dos poços produzirem óleo com excesso de água no reservatório A, nem sempre foi possível coletar a fase aquosa separada da fase hidrocarboneto líquida, instantaneamente. Nestes casos, coletou-se o fluido produzido em um galão de 50 litros com uma torneira adaptada na base, para amostrar a água após segregação gravitacional. Em alguns casos, adicionou-se pequena quantidade de desmulsificante lipofílico, que se associa a fase óleo, não interferindo, portanto, nas características da água. Como o fluxo do fluido para dentro deste galão se dava sob pressão de 10Kgf/cm<sup>2</sup>, o gás dissolvido no líquido era liberado instantaneamente (*flash*) devido ao diferencial de pressão, formando um volume que ocupava todo o espaço vazio do recipiente. Dessa forma, com a equalização das pressões, apenas o óleo estaria em contato com a atmosfera. Assim, evitou-se um contato da água com o ar atmosférico, o que poderia causar oxidação dos compostos de enxofre e carbonatação da água.

## III.2 - ANÁLISES DE ROTINA

Neste tópicó são descritas as metodologias normalmente utilizadas para analisar a água de formação e o gás sulfídrico de poços produtores de petróleo.

### III.2.1 - Análise da água da formação

Em posse de amostras de água, é rotineiro proceder-se à medidas de salinidade, condutividade, densidade, temperatura, pH, Eh, alcalinidade e a identificação e quantificação dos cátions e ânions presentes.

A salinidade foi determinada a partir da quantidade total de sólidos dissolvidos (TDS); a condutividade através de um resistivímetro; e a temperatura, tomada na cabeça do poço, por um termômetro graduado a cada 2°C.

Determinaram-se os valores de pH (concentração hidrogeniônica) das águas no momento da coleta das mesmas, uma vez que esta propriedade se modifica com o tempo decorrido entre a coleta no campo e a análise no laboratório. O pH, bem como o Eh (potencial de oxi-redução) das águas, mesmo que preservados do contato com o ar, variam em função das novas condições de temperatura e pressão, dentre outros fatores, a que estão submetidos (Araújo, 1991). Quantificou-se o pH em campo, através de

um pH-metro (potenciômetro) marca MicroNal, modelo B374. Realizou-se as medidas de pH na temperatura ambiente ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ), com pequena agitação magnética, no momento da estabilização dos valores.

Obteve-se a alcalinidade total por dois métodos: a) titulação colorimétrica com adição de fenolftaleína e solução de indicador misto, a um determinado volume de água; e b) titulação potenciométrica com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , até atingir o ponto de inflexão da curva do pH.

No primeiro agitava-se a mistura, à medida que se acrescentava volumes conhecidos de HCl 0,02N e monitorava-se as mudanças de coloração até que a cor salmão fosse atingida (equivalente a viragem do pH). Este valor de alcalinidade é referente ao total de íons carbonatos presentes, conforme a equação III.1:

$$\text{Alc}_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \text{fatorHCl} \cdot \text{eqCaCO}_3 \cdot 1000}{\text{aliquota}} \quad (\text{III.1})$$

onde:

$\text{Alc}_{\text{tot}}$  = alcalinidade total de carbonatos em mg/l;

$V_{\text{HCl}}$  = volume de ácido clorídrico adicionado (HCl) em um *becker*;

$N_{\text{HCl}}$  = normalidade do ácido clorídrico;

fator HCl = fator de preparação do ácido clorídrico (1,0471);

eq.  $\text{CaCO}_3$  = peso molecular do carbonato de cálcio dividido pelo número de elétrons ou valência em questão;

1.000 = conversão de mililitros para litros;

alíquota = volume de água de formação analisado.



Realizou-se o segundo método, como descrito por Lico et al. (1982), para calcular os valores de alcalinidade referentes à concentração dos íons bicarbonato na solução.

Efetuaram-se as análises de cátions ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$  e  $\text{Ba}^{++}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{SO}_4^{=}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) das águas de formação, alguns dias após a coleta, portanto fez-se necessário o armazenamento em frascos de vidro de cor âmbar com capacidade de dois litros. Os incolores e os de polietileno alteram a concentração destes componentes (Tezuka et al., 1972). Os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{++}$  foram determinados por absorção atômica.

### III.2.2 - Análise do gás sulfídrico

Utilizou-se os dados completos de cromatografia gasosa, em termos de composição ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) e fração molar, previamente analisados.

Com o intuito de avaliar precisamente o teor de  $\text{H}_2\text{S}$  contido na fase gasosa, procedeu-se às análises em campo. O armazenamento do  $\text{H}_2\text{S}$  em garrafas (cilindros) comuns implica em uma perda parcial de seus teores, pois este reage com as paredes das mesmas.

Utilizou-se dois métodos distintos para quantificar o teor de  $\text{H}_2\text{S}$ , em ppm por volume de amostra presente (ppmv): a titulação iodométrica e a titulação potenciométrica. O primeiro é empregado em poços cujo teor de gás ácido é considerado baixo, ou seja, menor do que 100ppmv. A titulação potenciométrica é recomendada para

quantificar teores de gás sulfídrico superiores a 100ppmv, apesar de ser aplicável a uma ampla faixa de valores (0,3 a >10.000ppmv).

Um resumo do método de titulação potenciométrica é apresentado a seguir. Para o iodométrico, a mudança em relação a este é, basicamente, o uso de solução de sulfato de cádmio ( $Cd_2SO_4$ ) para absorção do gás.

O proceso consiste em borbulhar o gás em dois frascos lavadores de 250ml, cada um com 100ml de solução de hidróxido de potássio (KOH) a 40%. São vedados e interligados entre si. Através de mangueira cirúrgica são ligados ao fluxo do gás e a um rotâmetro, aparelho medidor de vazão em pés cúbicos (Foto III.1).

Dada a elevada concentração de gás sulfídrico e para que houvesse uma melhor absorção do  $H_2S$  na solução de KOH manteve-se a vazão mínima de fluxo. Após três horas de operação, a solução de KOH com gás borbuhlado é levada ao laboratório. Separa-se uma alíquota em um becker com 100ml de água e 10ml de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ) para alcalinizar o meio. Coloca-se esta mistura em um potenciômetro e mede-se a milivoltagem da solução a cada 0,2ml de nitrato de prata alcoólico 0,01N adicionado. Constrói-se o gráfico de milivoltagem (mV) versus incremento de volume da solução de nitrato de prata e obtem-se o valor do volume no ponto de inflexão (Figura III.1).

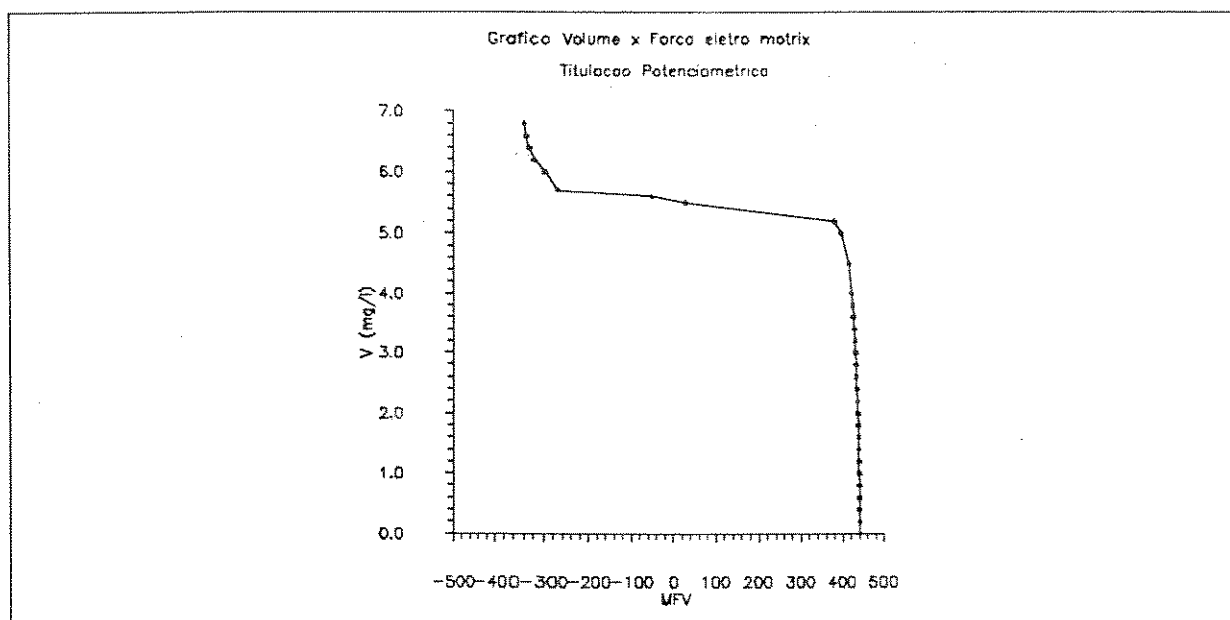


Fig. III.1 - Curva de variação da milivoltagem com o volume de ácido adicionado, para obtenção do volume de  $H_2S$ , em ppm por volume (método potenciométrico).

Em posse destes valores, calcula-se o teor em ppm de  $H_2S$  por ppm de volume da amostra, segundo a equação III.2:

$$V_{H_2S_{gas}} = \frac{V_{NO_3} \cdot N_{NO_3} \cdot fator \cdot V_{KOH} \cdot 16000}{V_{gas} \cdot F_{cor} \cdot D_{gas} \cdot V_{aliq}} \quad (III.2)$$

onde:

$V_{H_2S_{gas}}$  = volume de  $H_2S$  na fase gasosa (ppmv);

$V_{gas}$  = volume do gás medido antes da correção;

$V_{NO_3}$  = volume em ml de  $AgNO_3$  padronizado;

$V_{KOH}$  = volume total em ml usado para diluição do KOH;

$N_{NO_3}$  = normalidade da solução padronizada de  $AgNO_3$ ;

fator = fator de preparação do nitrato;

$F_{cor}$  = fator de correção do gás para 60°F e 760mmHg;

$V_{aliqu}$  = volume de alíquota tomada para titulação em ml;

$D_{gas}$  = densidade absoluta do gás corrigida para 60°F e 760mmHg;

16.000 = constante de multiplicação;

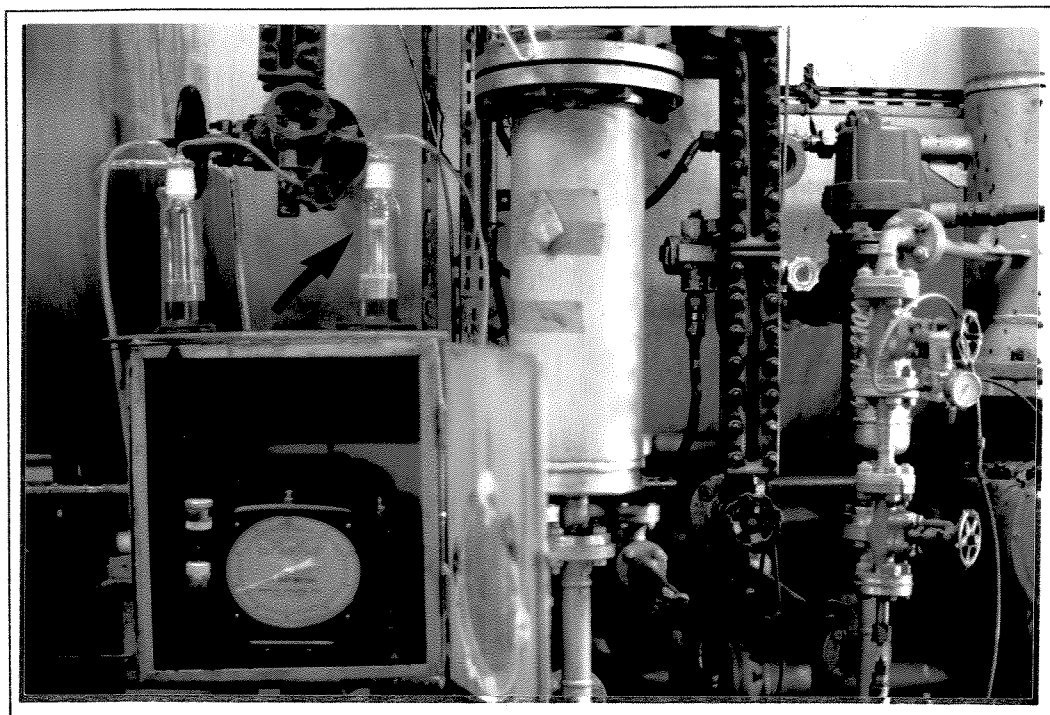


Foto III.1 - Método potenciométrico para capturar  $H_2S$  gasoso. Dois frascos lavadores acoplados a um rotâmetro através de mangueira cirúrgica.

O método de quantificação do teor de  $H_2S$ , em ppm por volume, na fase aquosa, baseia-se na reação de iodo com os sulfetos dissolvidos, em meio à solução ácida. Esta reação de oxi-redução oxida os sulfetos a enxofre. Coleta-se a água produzida em um frasco *erlenmeyer* e adiciona-se 0,75ml de acetato de zinco ( $ZnAc$ )

2N e 0,30ml de hidróxido de sódio (NaOH) 6N para produzir um pH maior que nove. Filtra-se a solução e adiciona-se solução de iodo ao precipitado, titulando com tiossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,025N. Acrescenta-se algumas gotas de solução indicadora de amido, continuando a titulação até a viragem da coloração. O volume em ppm de  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  é dado pela equação III.3:

$$V_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} = \frac{[(V_{\text{I}_2} \cdot N_{\text{R}} \cdot \text{fator}) - (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{R}} \cdot \text{fator})] \cdot 17000}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{III.3})$$

onde:

$V_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}}$  = volume de gás sulfídrico (mg/l);

$V_{\text{I}_2}$  = volume de iodo adicionado (mg/l);

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  = volume de tiossulfato adicionado (mg/l);

fator = fator de preparação do reagente (N);

$N_{\text{R}}$  = normalidade do iodo e do tiossulfato;

$V_{\text{amostra}}$  = volume de solução utilizado (mg/l);

### III.3 - ANÁLISES ISOTÓPICAS

A análise dos isótopos de elementos químicos tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo dos mecanismos das reações químicas. Os isótopos fornecem informações sobre a cinética e o equilíbrio destas reações químicas que ocorrem na natureza. Sua análise auxilia na solução de problemas geoquímicos, reconhecendo

os efeitos de enriquecimento ou empobrecimento das composições ou razões isotópicas dos elementos. Estas variações isotópicas refletem a história química, biológica e geológica a que estiveram submetidos. Os elementos mais investigados são: H, C, O, B e S (Hanor, 1987, Krouse & Grinenko, 1991).

O enxofre, elemento de ênfase neste estudo, apresenta quatro formas estáveis de isótopos, sendo as mais abundantes o  $^{32}\text{S}$  (95%) e o  $^{34}\text{S}$  (4,2%).

O método para capturar o enxofre do  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso foi praticado em campo. Baseia-se na precipitação do gás sulfídrico borbulhando-o em uma solução de 100ml de acetato de cádmio (CdAc) com 2-3mg de  $\text{AgNO}_3$  e uma gota de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Figura III.2). Dessa forma, obtém-se um precipitado de sulfeto de cádmio pouco solúvel.

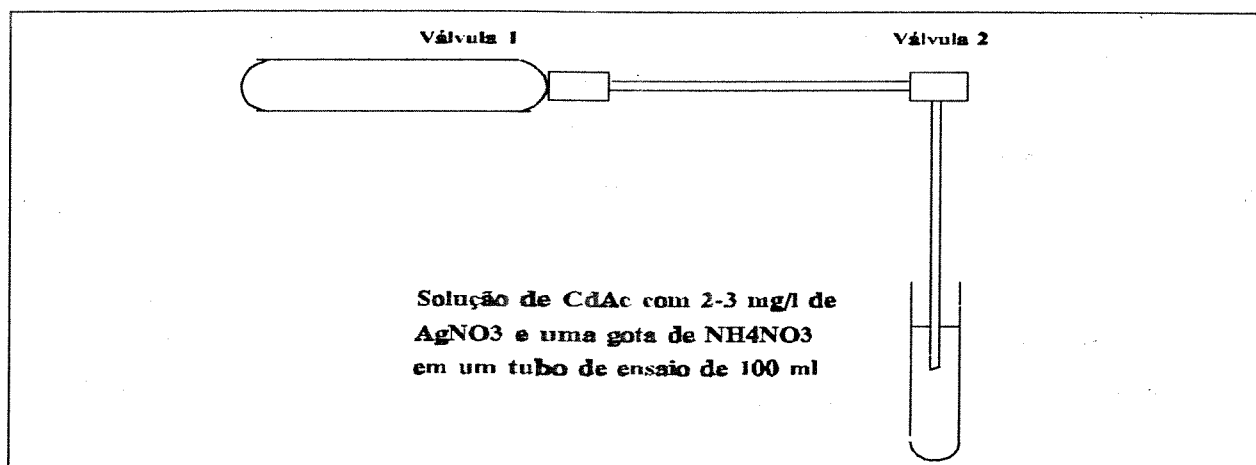


Fig. III.2 - Metodologia para borbulhar o gás contendo  $\text{H}_2\text{S}$  em solução de acetato de cádmio para precipitá-lo como fase sólida (sulfeto de cádmio).

Em campo valeu-se do sistema já existente para borbulhar o gás sulfídrico. O fluxo de gás, controlado por uma válvula e um rotâmetro, é levado para o frasco lavador contendo 100ml da solução acima descrita, através de mangueira cirúrgica (Foto III.2).

Para separar o CdS sólido da solução, utilizou-se uma centrífuga marca MLW, modelo T62.2 Eletronic, com velocidade de 2000rpm, tempo de 20 minutos e uma estufa de secagem e esterilização marca FANEM, modelo 315SE, em temperatura ambiente (60°F). Cerca de 25mg deste precipitado foram acondicionadas em vidros âmbar e submetidas a análise da isotópica do enxofre.

A fim de estudar os isótopos de enxofre presentes nos sulfatos e sulfetos ( $\text{SO}_4^{=}$  e  $\text{S}^-$ ) dissolvidos na água de formação, coletou-se 250ml de água de formação em vidro âmbar, contendo 1,5g de acetato de cádmio (Connolly, *op. cit.*). Como o CdAc presente excede a molalidade do  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido, garante-se que todo o enxofre é trapeado na forma de CdS. Este sulfeto é filtrado, através de membrana de filtragem lenta, e ao líquido restante é adicionado cloreto de bário para precipitar barita ( $\text{BaSO}_4$ ). Estes sulfatos são submetidos à análise isotópica composicional do elemento enxofre.

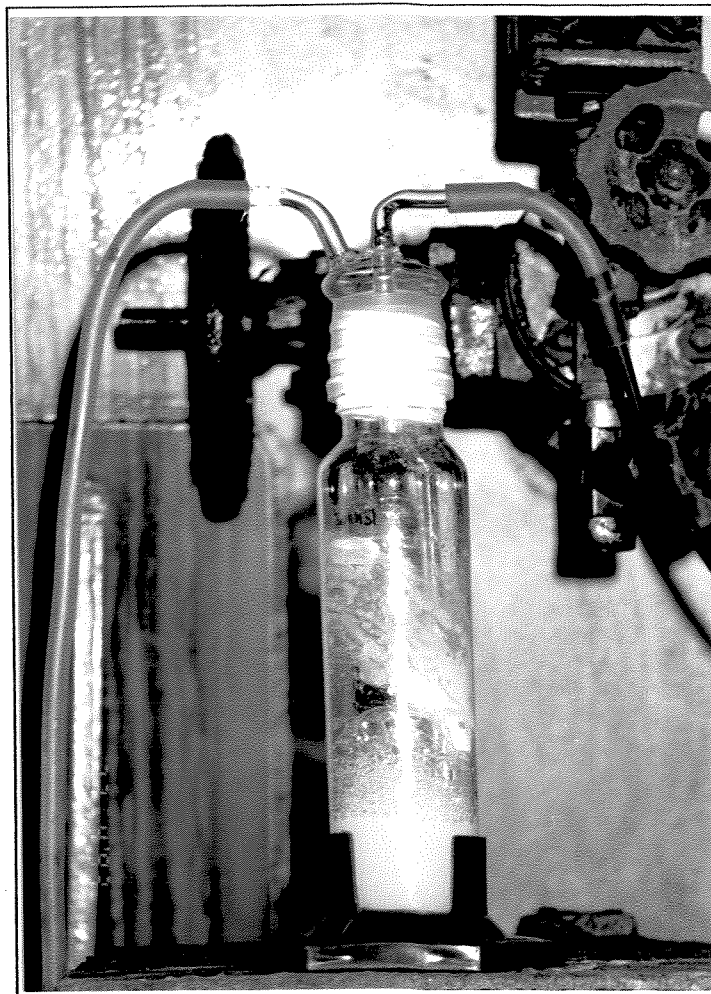


Foto III.2 - Detalhe de um frasco lavador com a solução de  $\text{CdAc} + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  precipitando o gás sulfídrico (coloração amarela).

As análises isotópicas do enxofre foram realizadas nos laboratórios da Universidade de Calgary, Alberta-Canadá. O procedimento para tais análises foi descrito por Connolly *et al.* (1990), e consta das seguintes etapas: O  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso é precipitado com acetato de cádmio, convertido quantitativamente em laboratório para sulfeto de prata, por acidificação e espargamento em uma



solução 1M de nitrato de prata; o SO<sub>2</sub> gasoso, produzido pela combustão de sulfeto de prata com óxido de cobre a 950°C no vácuo, é usado para as análises isotópicas do enxofre.

Os valores dos isótopos são apresentados na forma-padrão (Equação III.4) e os resultados expressos em notação delta ( $\delta$ ), em partes por mil (‰), e referenciados segundo uma razão absoluta (Orr, 1977).

$$\delta (\text{‰}) = \left[ \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (\text{III.4})$$

onde

R é a razão entre isótopos, por exemplo <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S para o enxofre, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O para o oxigênio e <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C para o carbono;

(R<sub>padrão</sub>) é a razão absoluta de referência - para o enxofre é de <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S = 0,0450045, obtida da troilita do meteorito *Canyon Diablo* (CDT), devido à sua pequena variação isotópica (Orr, 1974, Krouse & Grinenko, 1991).

Com relação aos isótopos de carbono e oxigênio, as razões isotópicas também são calculadas segundo a Equação III.4; a unidade de referência, porém, é em *Pee Dee Belemnita* (PDB). As razões são usadas para determinar a origem do gás das formações (Schoell, 1983) e classificar os cimentos das rochas quanto à evolução diagenética.

Neste trabalho não foram coletadas amostras de óleo para se

fazer análises de isótopos de enxofre, sendo usado como referência o valor de  $\delta^{34}\text{S} = +2\%$  a  $-5\%$  CDT, determinado em acumulações petrolíferas de mesma idade, Eo-cretáceo (Figura III.3).

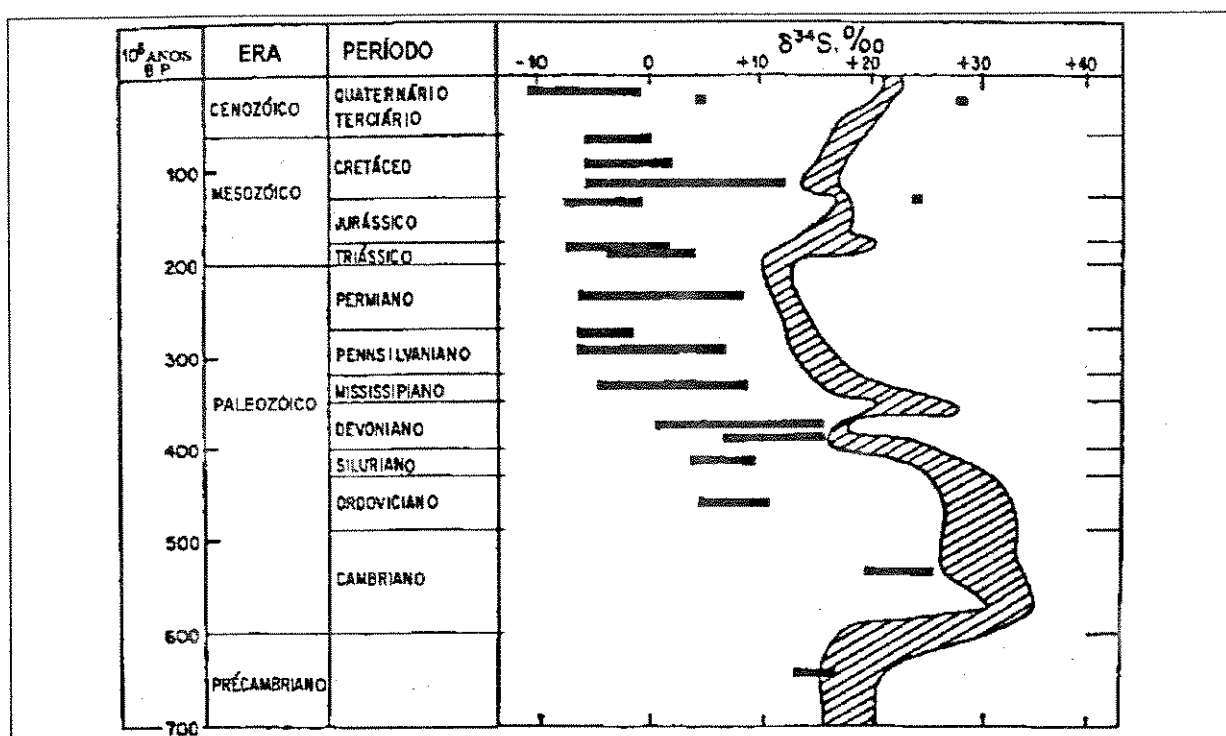


Fig. III.3 - Variação de  $\delta^{34}\text{S}$  nos hidrocarbonetos e nos evaporitos (hachureia) no tempo geológico (in: Krouse & Grinenko, 1991).

Os valores de  $\delta^{34}\text{S}$  para a água do mar é  $+20,2\%$  CDT, fornecido pela International Atomic Energy Authority (Bottrel et al., 1991). Para os sulfatos derivados de evaporitos o valor médio é de  $+16\%$  CDT. Em termos de isótopos de enxofre, os valores  $\delta^{34}\text{S}$  da anidrita são bastante semelhantes aos de  $\text{S}^0$ , e próximos ao valor referente aos evaporitos,  $\delta^{34}\text{S} = 16\%$  CDT.

Para estimar os valores médios de  $\delta^{34}\text{S}$  em campos produtores de gás e óleo do mundo, os seguintes fatos devem ser considerados:

- altas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $> 1\%$ ) tendem a ter valores de  $\delta^{34}\text{S}$  levemente maiores que os evaporitos associados;
- o valor médio de  $\delta^{34}\text{S}$  dos evaporitos é estimado em ‰;
- o  $\text{H}_2\text{S}$  não está uniformemente associado com evaporitos em todas as idades;
- ocorrências pequenas de  $\text{H}_2\text{S}$  geralmente têm  $\delta^{34}\text{S}$  negativos (Krouse & Grinenko, 1991).

#### III.4 - PROGRAMAS UTILIZADOS

A modelagem geoquímica dos reservatórios estudados e o cálculo da distribuição das espécies foi realizada com o uso do programa SOLMINEQ.88 PC/SHELL versão 0.85. Os principais cálculos que este programa executa são a especiação das fases aquosas e o estado de saturação dos minerais, não se restringindo aos íons maiores. Ele consiste da resolução de um sistema de equações que envolve ação de massas, oxidação-redução e balanço de massas, segundo o modelo de associação iônica da fase aquosa (Kharaka *et al.*, 1988).

Por exemplo, a dissociação do carbonato de cálcio é calculada pelas equações III.5 e III.6:

- Lei da Ação de Massas:

$$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{Ca}^{++}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{++}} \cdot m_{\text{CO}_3^{--}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{--}}}{m_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{III.5})$$

onde:

K = constante de dissociação.

m = molalidade;

$\gamma$  = coeficiente de atividade, calculado por Debye-Hückel (teoria das forças eletrostáticas) ou por Pitzer (termodinâmica dos eletrólitos);

- Oxi-redução:

São efetuadas para alguns elementos bivalentes com a opção de utilizar um par sulfeto-sulfato medido analiticamente ou de fornecer um valor já conhecido, calculado a partir da energia livre de Gibbs padrão para as reações de oxi-redução.

- Balanço de massas:

$$m_{i,t} = \sum n_{i,j} \cdot m_j \quad (\text{III.6})$$

onde:

$m_{i,t}$  = molalidade total do componente i;

$n_{i,j}$  = coeficiente estequiométrico do componente i;

$m_j$  = molalidade calculada do componente j.

O programa permite acrescentar informações sobre os gases voláteis que estão presentes em subsuperfície, mas que se desprendem das soluções pelo alívio da pressão. Através do coeficiente de Henry é possível redissolver os voláteis  $H_2S$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  nas soluções, particionando-os entre as fases água, gás e óleo.

A qualidade das análises composicionais da água é imprescindível para uma modelagem geoquímica coerente, bem como a determinação de pH, alcalinidade, ácidos orgânicos e elementos traços. O programa recalcula as concentrações das espécies para as condições de subsuperfície, objetivando determinar se as fases minerais da rocha estão em equilíbrio com os fluidos do sistema. Fornecendo assim, as bases para um estudo de interação rocha-fluido através da avaliação do estado de saturação dos minerais.

Esta ferramenta também permite simular processos de interação entre fluidos, monitorar a incompatibilidade mineralógica, identificar os minerais causadores de dano em potencial e calcular geotermômetros, dentre outras aplicações.

Brown et al. (1988) utilizaram, para a construção de diagramas de fase, o programa PTA System (pressão-temperatura-atividade), versão 1.0, da Geo-Calc Software. Ele se vale de um banco de dados termodinâmicos internamente consistentes para minerais e espécies aquosas e gasosas. Porém, nem todas as fases ou gases que são necessários às reações de interesse, estão presentes. Implementou-se o arquivo de entrada com informações termodinâmicas de sulfetos e sulfatos, constantes no artigo de Helgeson et al.

(1978), para analisar reações de oxi-redução.

Gráficos do tipo atividade-atividade, atividade-pressão e atividade-temperatura podem ser facilmente visualizados. Os diagramas de fase mostram os campos de estabilidade dos minerais envolvidos nas reações do sistema químico que se deseja investigar. Estas reações aparecem, graficamente, como os limites destes campos, onde se pode observar a presença de minerais metaestáveis.

Ao se selecionar um gráfico atividade-atividade pode-se, por exemplo, monitorar o pH máximo em que um mineral permanece em equilíbrio. Diagramas em que a atividade varia com a pressão ou com a temperatura, permitem interpretar quais os minerais estáveis nas condições de reservatório. Portanto, este programa também é uma valiosa ferramenta nos trabalhos que envolvem sistemas multicomponentes.

Os mapas de contorno do comportamento dos íons e das variáveis de produção foram confeccionados com o SURFER e os demais gráficos de inter-relação fizeram uso do pacote computacional GRAPHER, ambos da Golden Software.

## CAPÍTULO IV

### GÊNESE E IMPLICAÇÕES DO H<sub>2</sub>S

O Capítulo I discorreu sobre o estado da arte no reconhecimento dos processos que condicionam a gênese do gás sulfídrico. Este capítulo objetiva relacionar os fatores geológicos e as reações químicas que caracterizam os mecanismos geradores de H<sub>2</sub>S nos reservatórios A (Bacia de Campos) e B (Bacia de Santos). São também apresentadas as conseqüências, e discutidos os problemas decorrentes da presença deste gás no sistema permo-poroso da rocha.

Para tanto, são avaliados os dados de fluido, os dados de pressão e temperatura, o teor de H<sub>2</sub>S, as condições estruturais e estratigráficas, as características petrofísicas das rochas e as razões isotópicas de carbono, oxigênio e enxofre.

#### IV.1 - MECANISMOS DE GERAÇÃO

Os três principais mecanismos de geração de H<sub>2</sub>S envolvem: a) o craqueamento térmico da matéria orgânica; b) a redução do sulfato, associada à oxidação do metano, por atividade bacteriana (BSR) e c) a redução do sulfato por reações termoquímicas (TSR). O craqueamento térmico da matéria orgânica se dá nos estágios iniciais de formação do hidrocarboneto, produzindo pequenas

quantidades de H<sub>2</sub>S, que serve como catalisador para reações de oxidação mais efetivas. Ele acarreta a dessulfurização do petróleo, ou seja, formação de H<sub>2</sub>S a partir do enxofre orgânico presente no óleo, em um amplo limite de temperaturas. Neste processo de dessulfurização do óleo, o fracionamento isotópico dos compostos de enxofre orgânico em sulfetos de hidrogênio não é muito grande (Orr, 1974).

O processo de BSR ocorre em reservatórios com baixa temperatura (máxima de 85°C) e com teores de H<sub>2</sub>S inferiores a 10.000ppm, gerando volumes restritos de gás e elevado fracionamento isotópico do enxofre. Entretanto, Trudinger et al. (1985) observaram que, em reservatórios com alta pressão, valores de temperatura superiores a 85°C não são um fator impugnante para a atividade bacteriana.

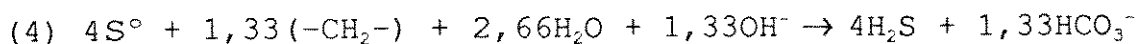
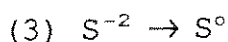
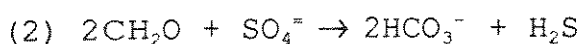
O processo de TSR requer temperaturas de reservatório superiores a 90°C e abundância de gás metano, criando consideráveis volumes de gás com elevados teores de H<sub>2</sub>S e um fracionamento isotópico negligenciável para o enxofre.

As reações de oxidação-redução, Equações IV.1 e IV.2, mostram algumas das possíveis formas de geração de H<sub>2</sub>S, não detalhando prováveis subreações e restringindo a ambientes livres de bases e metais de transição. Machel (1987) propôs as seqüências de reações químicas que ocorrem encadeadas, gerando e consumindo H<sub>2</sub>S segundo os mecanismos sugeridos:

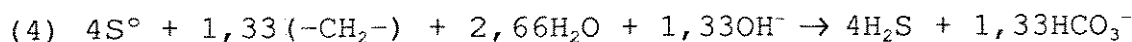
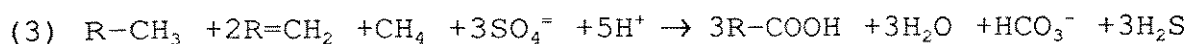
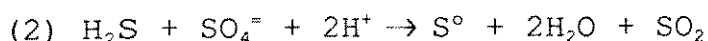
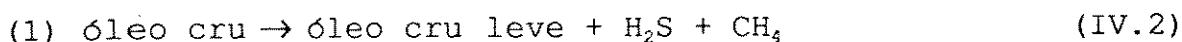
- a) redução por bactérias (BSR), em condições apropriadas ao



seu desenvolvimento, e próximo a uma interface aeróbica/anaeróbica (contato óleo/água, por exemplo):



b) redução termoquímica (TSR), em ambientes diagenéticos profundos, requerem a pré-existência de uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S. Esta quantidade é fornecida pelo processo de craqueamento térmico da matéria orgânica, e desempenha o papel fundamental de catalisador nestas reações. TSR envolve a oxidação de hidrocarbonetos leves.



As reações (2), (3) e (4) das Equações IV.1 e IV.2, sempre ocorrem simultaneamente, em quaisquer dos processos (TSR ou BSR).

c) craqueamento da matéria orgânica representado pelas reações (2) da Equação IV.1 e (1) da IV.2. Na primeira reação, a atividade

bacteriana é função direta da disponibilidade de matéria orgânica. Se o ambiente de deposição for marinho com alta taxa de sedimentação, podem se formar elevados teores de H<sub>2</sub>S e pirita (Berner, 1984). Termodinamicamente, o sulfato é reduzido pela matéria orgânica a sulfeto por ação de bactérias a baixas temperaturas (Krouse, 1977). Na segunda reação a decomposição termal da matéria orgânica causa a dessulfurização do óleo, reduzindo o enxofre. Assim, há geração de H<sub>2</sub>S sem consumir hidrocarbonetos leves (Toland, 1960). A redução dos íons sulfato pela matéria orgânica também ocorre sob condições hidrotermais.

Para compreender de que forma a origem do gás sulfídrico, a partir da redução do sulfato, é determinada através da análise isotópica, estudou-se o ciclo do enxofre e seu fracionamento isotópico. O H<sub>2</sub>S e o SO<sub>4</sub><sup>=</sup> são os dois extremos do estado de oxidação. Nas reações de troca entre os compostos de enxofre, o maior enriquecimento isotópico ocorre nas espécies mais oxidadas. A cinética da reação de redução de sulfato em sulfeto, e a sua extensão, vão comandar as mudanças nas razões isotópicas ao longo do tempo. Por exemplo, para pequenas porções desta reação o sulfeto produzido terá a mesma composição isotópica do sulfato inicial, no caso de BSR. Com a continuidade da reação, o sulfato remanescente será cada vez mais enriquecido em isótopos <sup>34</sup>S. Isto porque a redução do <sup>32</sup>SO<sub>4</sub><sup>=</sup> é mais rápida que a do <sup>34</sup>SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (Krouse & Grinenko, 1991). No que tange às razões isotópicas de oxigênio, se esta

redução for causada por bactérias, seu metabolismo utilizará o <sup>16</sup>O preferencialmente ao <sup>18</sup>O, tornando o SO<sub>4</sub><sup>-</sup> restante enriquecido naquele isótopo. Diz-se, então, que o sulfato residual é pesado em relação ao <sup>18</sup>O. A Figura IV.1 mostra os valores de δ<sup>34</sup>S (‰) encontrados na natureza. O ciclo biológico do enxofre é em parte caracterizado pela atividade das bactérias, que o oxidam e reduzem (Postgate, 1959, *in*: Trudinger *et al.*, 1985). Estas reações, mediadas por bactérias a baixas temperaturas, causam um elevado fracionamento dos isótopos de enxofre, enriquecendo os evaporitos (sulfatos) e depletando os sulfetos sedimentares em <sup>34</sup>S.

No ciclo marinho sedimentar, o maior fracionamento isotópico é devido à geração de H<sub>2</sub>S a partir do sulfato da água do mar por atividade bacteriana. Os sulfetos mais comumente encontrados nos sedimentos marinhos são a pirita (FeS<sub>2</sub>) e pirrotita (FeS). Ambos são depletados em <sup>34</sup>S em relação à água do mar. Os valores de <sup>34</sup>S variam conforme as condições ambientais prevaescentes, como por exemplo a disponibilidade de matéria orgânica para o desenvolvimento bacteriano, e pela fração de sulfetos derivados de sistemas abertos (fonte de sulfato infinita) ou fechados após o soterramento.

A redução do sulfato por atividade bacteriana é, geralmente, acompanhada por um extensivo fracionamento dos isótopos de enxofre (Trudinger *et al.*, 1985). O isótopo do enxofre do H<sub>2</sub>S gerado pelas bactérias é mais leve (negativo) e o sulfato residual mais pesado (muito positivo) do que o sulfato original da água de formação

(Bailey, 1983, Orr, 1977).

Orr (1974) observou que os valores de  $\delta^{34}\text{S}$  do petróleo são alterados por processos do tipo geração de H<sub>2</sub>S por redução termoquímica dos evaporitos. Esta reação não causa expressivo fracionamento isotópico, pois todo o sulfato é consumido. Logo, o H<sub>2</sub>S produzido tem a mesma composição isotópica do sulfato do reservatório (Orr, 1977) e do óleo. Este modelo, de fracionamento isotópico negligenciável, também envolve os processos de maturação térmica e formação de pirita a elevadas temperaturas (Orr, 1974).

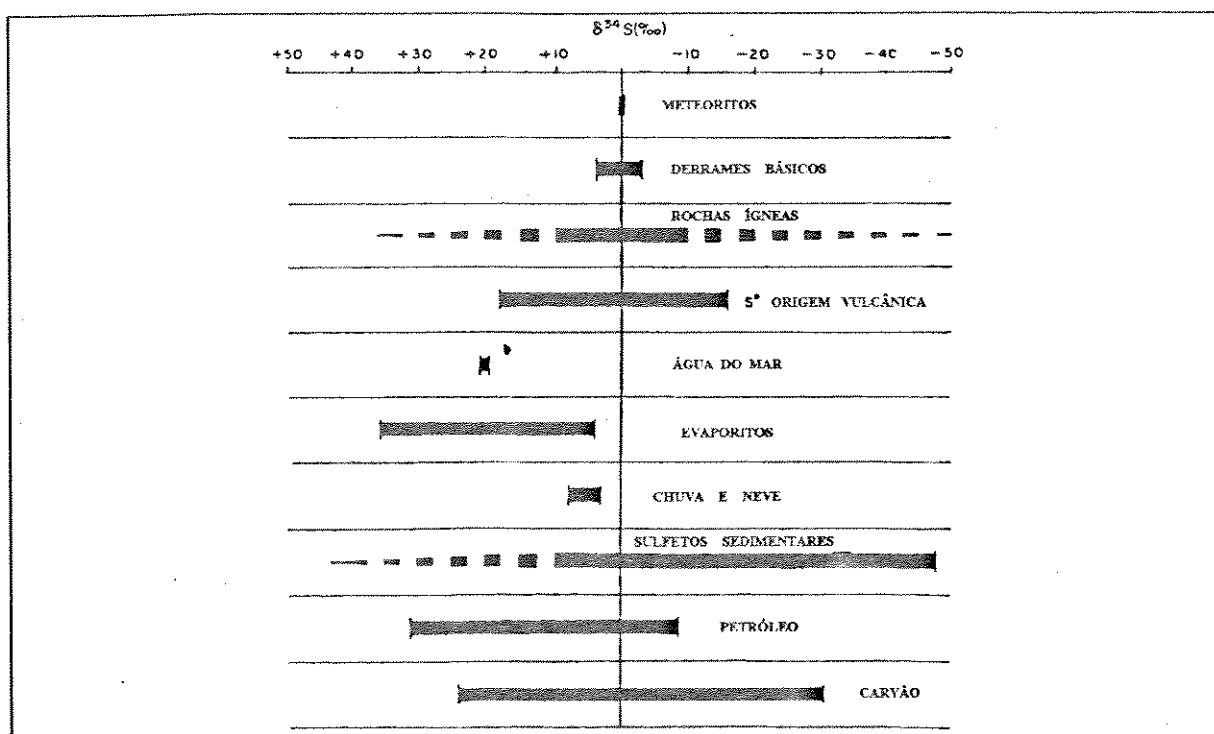


Fig. IV.1 - Razão de isótopos  $\delta^{34}\text{S}$  de enxofre na natureza (in: Krouse & Grinenko, 1991)

Para reconhecer qual o mecanismo de geração de H<sub>2</sub>S, responsável pelos teores encontrados nos reservatórios A (Fm. Macaé) e B (Fm. Guarujá Inferior), estudou-se as formações em

escala macroscópica. Ou seja, nas duas formações estudadas, avaliaram-se a posição no contexto litoestratigráfico, o condicionamento estrutural, a saturação e a concentração de fluidos, permitindo uma boa correlação destes parâmetros com os processos geradores deste gás ácido.

O teor de H<sub>2</sub>S é altamente variável na sua associação com o petróleo e com as acumulações de gás natural, não havendo qualquer correlação entre o volume de gás sulfídrico e o volume de óleo ou gás condensado. A abundância de gás sulfídrico é determinada pelo balanço entre os processos envolvidos na sua geração e remobilização (Orr, 1977).

A Figura IV.2 mostra a variação do teor de H<sub>2</sub>S com a temperatura. Ao plotar-se os dados referentes ao reservatório carbonático A da Bacia de Campos (T~154°F) observa-se uma nuvem de pontos próxima ao valor médio de 2.000ppm de H<sub>2</sub>S. O reservatório carbonático B da Bacia de Santos (T~300°F), no entanto, apresenta dois grupos distintos em relação à variável teor de H<sub>2</sub>S: um grupo com valores médios de 15ppm e outro com 5.000ppm, em média.

A análise desses três grupos, com relação ao tipo de fluido ao qual se associam, indicou que: o grupo I, de baixa temperatura e médio teor de H<sub>2</sub>S, representa um reservatório com óleo de qualidade razoável (20°API); o grupo II, de alta temperatura e teor elevado,

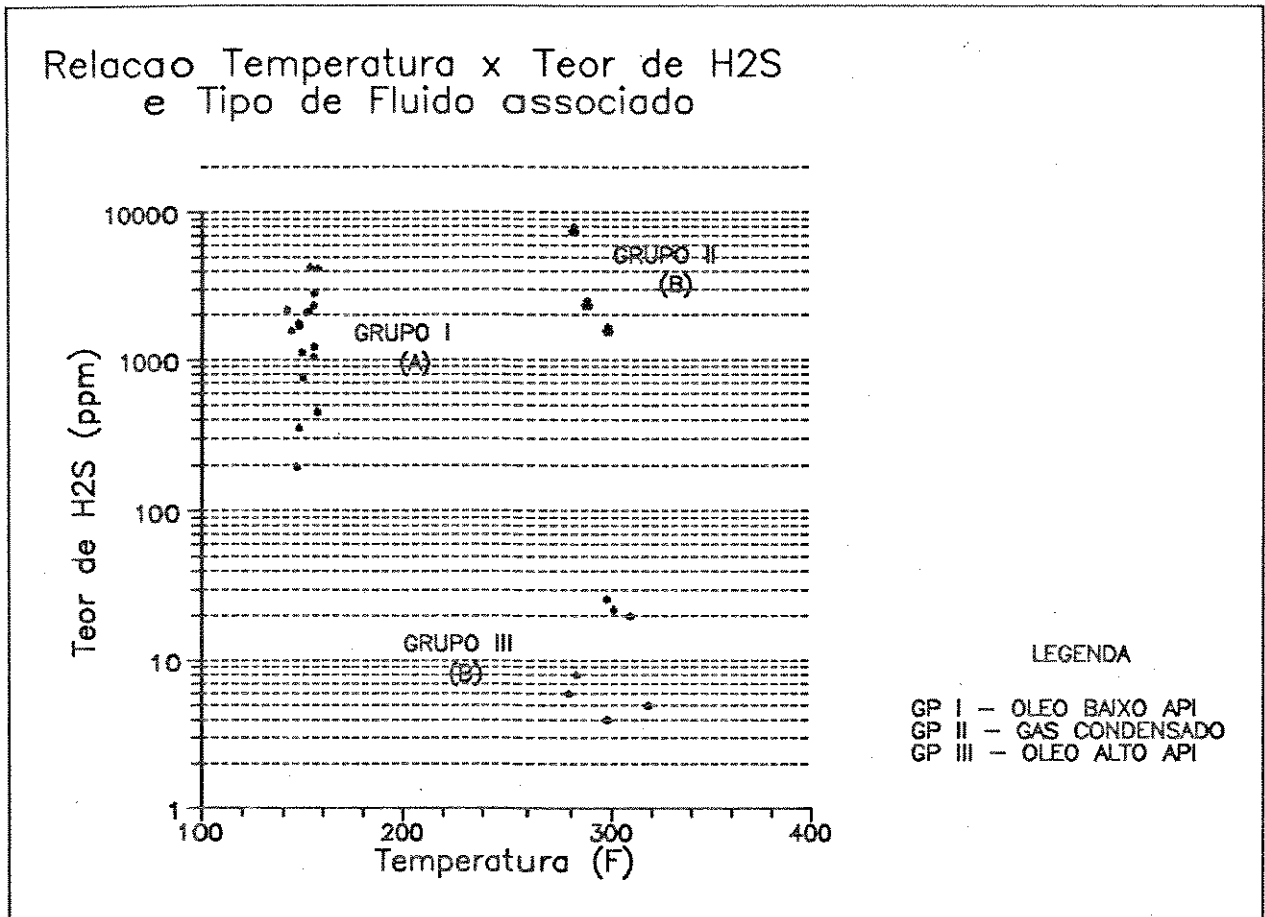


Fig. IV.2 - Diagrama das relações existentes entre o teor de H<sub>2</sub>S, a temperatura do reservatório e o tipo de fluido que satura os poros dos reservatórios A (Grupo I) e B (Grupos II e III).

corresponde a um reservatório saturado por gás condensado; o grupo III, de alta temperatura e baixos teores, pertence a um reservatório com óleo de excelente qualidade (40°API).

O grupo I pertence a um reservatório cuja água é de origem marinha, que sofreu influxo de água meteórica (Araújo, 1989). Neste sistema, os íons sulfato são oriundos, provavelmente, da água do mar. A água meteórica transporta nutrientes em quantidade que, aliadas ao fato do reservatório se encontrar a baixas temperaturas

(65°C), possibilita o franco desenvolvimento de colônias de bactérias sulfato-redutoras. O tipo de óleo associado foi parcialmente biodegradado nas suas frações pesadas (20°API), ao longo do caminho de migração. A atuação de bactérias aeróbicas biodegradantes, favoreceu o crescimento das bactérias anaeróbicas sulfato-redutoras, que se alimentam de ácidos orgânicos. Estes dados sugerem fortemente a gênese do H<sub>2</sub>S por redução bacteriana do sulfato (BSR). Além disso, BSR é mais comum em reservatórios com aquíferos ativos, de baixa salinidade e a profundidades próximas a 1.250m (Orr, 1977). O reservatório A satisfaz quase totalmente essas condições, como será mostrado no Capítulo V. Resultados isotópicos para o H<sub>2</sub>S da fração gasosa no reservatório A, infelizmente não estão disponíveis para corroborar a geração bacteriana do gás sulfídrico.

O grupo II representa um reservatório sobreposto a um pacote evaporítico (domos de sal), sujeito a temperaturas elevadas (135°C). O evaporito é composto por camadas de anidrita, responsáveis pelo suprimento de íons sulfato e cálcio. A existência de cimentos de sulfato nos poros da rocha, aliada aos íons sulfato dissolvidos na água, sugerem que parte dos teores de H<sub>2</sub>S foram gerados por TSR. A fácies carbonática e o H<sub>2</sub>S do craqueamento são os agentes catalisadores das reações. A presença de altas concentrações de H<sub>2</sub>S associada ao gás condensado, observados neste grupo, é reconhecida na literatura por vários autores (Orr, 1977, Eliuk, 1984, Claypool & Mancini, 1989). Estes fatores levam a

atribuir a redução termiquímica do sulfato (TSR) como o mecanismo de geração de H<sub>2</sub>S para o grupo II.

O grupo III, pertencente ao reservatório B, apresenta baixos teores de H<sub>2</sub>S. Para estes gases a geração por TSR é desconsiderada, pois não existem evidências equivalentes as do grupo II. O tipo de hidrocarboneto associado é óleo de alto grau API e a pressão destas porções do reservatório é seis vezes menor que as do grupo II (Figura IV.3). Propõe-se então, a geração pelo craqueamento térmico da matéria orgânica.

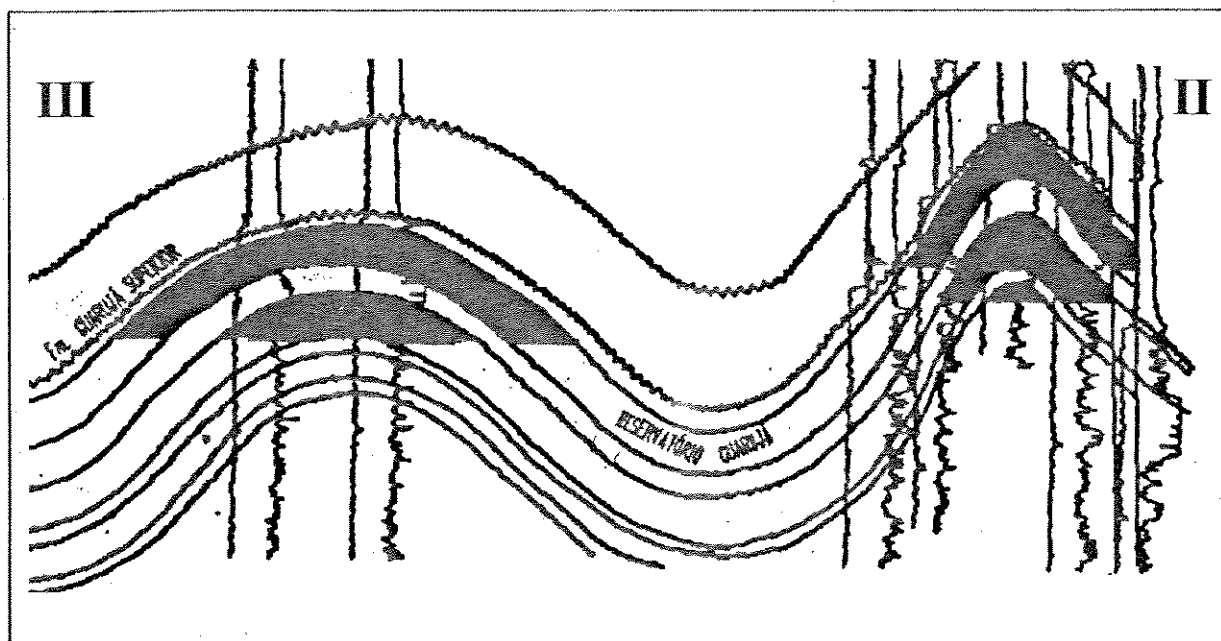


Fig. IV.3 - Seção esquemática posicionando os grupos II e III de altos e baixos teores de H<sub>2</sub>S, respectivamente, do reservatório B.

Vários podem ser os fatores que explicam estas diferentes concentrações:



- os testemunhos e amostras de calha evidenciam a presença disseminada de pirita (FeS<sub>2</sub>) na rocha reservatório do grupo III. O elemento ferro, existente nas argilas das intercalações de folhelho/siltito/arenito dos carbonatos, atua como agente sequestrador do enxofre dificultando a associação do mesmo com o hidrogênio (Orr, 1977). Isto ocorre porque a cinética de reação do enxofre com o ferro é mais rápida do que com o hidrogênio;

- seções sísmicas e estratigráficas e mapas de isópacas de sal indicam maior espessura de evaporito na região próxima às maiores concentrações de H<sub>2</sub>S, sugerindo menor espessura da anidrita subjacente ao reservatório na área de baixos teores (grupo III) e uma espessura considerável sob o reservatório do grupo II. Isto indica que, para maiores espessuras de sal há maiores quantidades de íons sulfato dissolvidos; maior a fonte, maior probabilidade de se encontrar altos teores;

- o maior percentual de metano no grupo II sugere TSR, pois a disponibilidade de metano para a oxidação é imprescindível para a redução do sulfato; logo, a concentração de H<sub>2</sub>S produzida é proporcional ao volume de metano existente;

- a presença conjunta de dolomita e barita (BaSO<sub>4</sub>) nos poros da rocha, mesmo em pequenas quantidades, propicia uma reação em meio ácido capaz de gerar H<sub>2</sub>S e precipitar calcita mediante a

alcalinização do meio (vide item IV.2); isto indica que cimentos compostos por minerais de sulfato e dolomita influenciam no teor de H<sub>2</sub>S produzido.

Uma síntese das variáveis que, conjugadas ou não, estão relacionadas à variação na concentração do gás sulfídrico presente no reservatório B, é apresentada na Tabela IV.1.

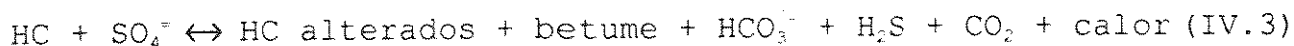
**TABELA IV.1**

Fatores relacionados ao teor de H<sub>2</sub>S do reservatório B

GRUPO	Pressão (PSI)	espessura do sal	razão flh/cre	CH <sub>4</sub> (%)	pirita (FeS <sub>2</sub> )	dolomita/barita	Teor (ppmH <sub>2</sub> S)
III	500	pequena	regular	65/70	presente	não	15
II	3200	grande	baixa	80	traços	sim	5000

Uma outra evidência para a redução dos sulfatos no reservatório B, é a presença de material argiloso de coloração escura com forte odor de H<sub>2</sub>S observada em alguns testemunhos. Ghazbam *et al.* (1990) reconheceram uma massa, semelhante ao betume, em campos de petróleo com H<sub>2</sub>S oriundo de reações termoquímicas. Powell & Mcqueen (1984, *in*: Machel, 1987) reportaram que o betume sulfurado se encontra em ambientes de BSR e TSR. Esses precipitados orgânicos sólidos podem ser formados em presença de hidrocarbonetos

e sulfato, como mostra o balanço líquido de massa (Equação IV.3).



Essa reação é exotérmica, com algum carbono formando CO<sub>2</sub> gasoso. A formação do betume requer como fonte de carbono outros hidrocarbonetos, além do metano. Logo, a diferenciação quanto à geração de betume, por BSR ou TSR, só é possível segundo critérios isotópicos (Machel, 1987).

Alguns autores (Orr, 1974, 1977, Machel, 1987) afirmam que BSR é o mecanismo responsável por pequenas acumulações de H<sub>2</sub>S, e que TSR é responsável por grandes acumulações, mesmo porque as próprias bactérias sulfato-redutoras se intoxicam em presença de concentrações elevadas de H<sub>2</sub>S (acima de 10.000ppm).

Neste estudo, concluiu-se que as acumulações do reservatório A são atribuídas à BSR, onde os teores são intermediários (2.000ppm em média) e restritos a uma pequena área (aproximadamente 5Km<sup>2</sup>). Esta área equivale à porção estruturalmente mais elevada da Bacia de Campos, com temperaturas em torno de 65°C (Jahnert, 1987).

Nas acumulações do reservatório B, relacionadas à TSR e ao craqueamento térmico da matéria orgânica, a extensão areal envolvida é muito superior (cerca de 150Km<sup>2</sup>), bem como os teores de gás. As concentrações variáveis de H<sub>2</sub>S aumentam de 15ppm no sul da área para 5.000ppm no norte. Isto coincide, regionalmente, com o

aumento da possança das almofadas de sal. Neste caso, tanto as regiões de altos teores como as de baixos estão sujeitas a temperaturas em torno de 135°C, e posicionadas no mesmo contexto geológico-estrutural regional.

Segundo Krouse (1977), se a fonte de sulfato for externa ao reservatório (neste caso, os evaporitos subjacentes) valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de +16‰ representam a média dos evaporitos do Cretáceo. As reações de oxi-redução causam um fracionamento dos isótopos de enxofre. O H<sub>2</sub>S produzido a partir do sulfato é depletado em  $^{34}\text{S}$  até 22‰ na temperatura ambiente (Krouse & Grimenko, 1990), e em até 14‰ em temperaturas superiores a 150°C (Krouse et al., 1988). A análise exclusiva do  $\delta^{34}\text{S}$  do H<sub>2</sub>S do reservatório B não foi conclusiva, quanto ao mecanismo gerador deste gás. Neste reservatório, a amostra de H<sub>2</sub>S analisada é representativa do grupo II, com valor de  $\delta^{34}\text{S} = -21\%$ .

Os resultados isotópicos  $\delta^{34}\text{S} = -21\%$  para o H<sub>2</sub>S gasoso e  $\delta^{34}\text{S} = -28\%$  para a pirita, estão associados com as porções do reservatório B que apresentam teores de H<sub>2</sub>S tão baixos quanto 30ppm (grupo III da Figura IV.2). Krouse (1977) atribui as baixas concentrações de H<sub>2</sub>S encontradas em reservatórios de elevadas temperaturas e sujeitos à redução por decomposição termal, à duas possíveis causas: a) pobreza de enxofre no óleo cru, e/ou b) presença de um eficiente mecanismo de remoção de H<sub>2</sub>S. Pode-se dizer então, que o craqueamento térmico da matéria orgânica é o principal mecanismo gerador do H<sub>2</sub>S para o grupo III.

Neste caso, a hipótese do óleo ser pobre em enxofre é mais bem aceita que a remoção de H<sub>2</sub>S, dado que as concentrações de pirita são baixas e esparsas.

No que tange à composição isotópica dos gases associados ao H<sub>2</sub>S, pode-se observar que: a) no reservatório B os gases apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C} \approx -45\%$  no metano e C<sub>2</sub> de 20 a 30%, característicos de termogênese (Mello et al., 1992); e b) no reservatório A eles apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em torno de -60‰ PDB e no óleo  $\delta^{13}\text{C} = -25\%$  (Cerqueira et al., 1993).

No item IV.2 especula-se sobre a fonte do enxofre a ser reduzido e sobre os teores de gás gerados. Será mostrado que, além dos baixos teores de H<sub>2</sub>S formados por maturação termal e migrado para o reservatório B, elevados teores podem estar sendo atualmente gerados *in situ* por TSR. Devido à questões operacionais (vide item II.3.2), não foi possível precipitar o H<sub>2</sub>S desta porção do reservatório para fins de análises isotópicas.

#### IV.2 - FONTES DE ENXOFRE

A geração do gás sulfídrico atualmente encontrado nos reservatórios, é aceita como posterior à história de sedimentação e soterramento da rocha, ou seja, os fluidos estão em equilíbrio

com a rocha quando este gás migra ou se forma no reservatório (Orr, 1977). As rochas carbonáticas são, por vezes, parcialmente cimentadas por minerais de sulfato, e as águas que as percolam podem ser ricas em íons sulfato. Estas são as duas fontes de sulfato passíveis de redução para formar H<sub>2</sub>S. Os compostos sulfurosos do óleo e a decomposição da matéria orgânica são as duas fontes de enxofre que podem ser reduzidas a sulfeto de hidrogênio.

As análises isotópicas do enxofre permitiram tecer algumas considerações sobre a origem do enxofre, no grupo III do reservatório B. Como os valores de  $\delta^{34}\text{S}$  encontrados na pirita (-28‰ CDT) se aproximam daqueles obtidos no gás (-21‰ CDT), duas teorias podem ser propostas:

a) considera-se o fracionamento isotópico do enxofre negligenciável; a pirita é resultante da remobilização do enxofre pelo elemento Fe, presente nos folhelhos e arenitos que se intercalam ao pacote de carbonatos. O óleo deste reservatório é de origem marinha (Mello *et al.*, 1992), ou seja, com maiores teores de enxofre. A presença de bactérias anaeróbicas em ambientes redutores e ricos em sulfato é responsável pela formação de pequena quantidade de H<sub>2</sub>S. Os isótopos de enxofre, resultantes da atividade bacteriana dissimilatória, podem apresentar valores bastante negativos, variando  $\delta^{34}\text{S}$  de +3‰ a -46‰, conforme as condições ambientais e o tipo de organismo (Krouse & Grinenko, 1991). Se o óleo é imaturo, isto é, derivado de matéria orgânica do tipo I,

apresenta  $\delta^{34}\text{S}$  de -3,5%. Porém, quanto mais maturo for o óleo, mais pesados serão os isótopos de enxofre (Orr, 1974). As mudanças na composição do querogênio com a maturação incluem a diminuição da quantidade de enxofre e a geração de H<sub>2</sub>S (Krouse, 1977). O enxofre da pirita então, pode ser oriundo deste enxofre depletado (enxofre orgânico do óleo, ou da matéria orgânica).

b) Considera-se a pirita de origem deposicional. Strauss & Schieber (1990) reportaram valores  $\delta^{34}\text{S}$  de -14% em piritas de origem precoce, que foram formadas pela redução bacteriana do sulfato da água do mar contemporânea. Neste caso, o sistema é considerado aberto, em relação à disponibilidade de sulfato. Os autores supracitados observaram piritas tardias com  $\delta^{34}\text{S}$  de +18%, cujos valores enriquecidos dos isótopos apontam: 1) sistemas fechados, onde todo o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é reduzido por BSR, resultando em isótopos mais pesados, e 2) a pirita se originou a partir da redução do sulfato à temperaturas entre 80° e 120°C. Assim, eles propõem, por haver piritas isotopicamente leves e pesadas, uma mistura de duas fontes de sulfato, com composição isotópica diferente, ou então mudanças nas condições de alimentação da bacia.

Amostrou-se também, um intervalo portador de baixos teores de H<sub>2</sub>S sotoposto ao reservatório A. Este reservatório, pertencente à Fm. Lagoa Feia (Aptiano), encontra-se em profundidades médias de 3.000m e possui teor de H<sub>2</sub>S de 30ppm por volume. Como este nível não constituiu objeto deste trabalho, outras informações complementares para cogitar sobre a origem do H<sub>2</sub>S, não foram

investigadas. No entanto, a assinatura isotópica do enxofre se mostrou semelhante à encontrada nos evaporitos do Cretáceo. O valor médio para esta camada é  $\delta^{34}\text{S}$  de +16‰ e a obtida para o H<sub>2</sub>S gasoso é  $\delta^{34}\text{S}$  de +14‰ e +9‰, o que significa um fracionamento isotópico negligenciável. Isto sugere que a reação de redução ocorreu plenamente. Em função disto e da elevada temperatura do reservatório (95°C), pode-se acreditar que o mecanismo gerador daquelas baixas concentrações é a redução termoquímica dos sulfatos (TSR), e supor que o H<sub>2</sub>S não resulta de atividade bacteriana.

Um resumo dos dados das razões isotópicas de carbono, oxigênio e enxofre, determinadas no óleo, rocha e gás dos reservatórios A e B, é apresentado na Tabela IV.2.

TABELA IV.2

Razões isotópicas de <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O e <sup>34</sup>S

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) (PDB)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) (CDT)
ÓLEO A	-25,7/24,3	ND	-5/+2 (*)
ÓLEO B	ND	ND	-5/+2 (*)
ROCHA A	+2,5/+3,5	-3,1/-1,7	ND
ROCHA B	+3,5/+4,2	-5,6/-4,4	-28
GÁS A	≈ -60	ND	ND
GÁS B	-50/-35	ND	-21
GÁS FLF**	ND	ND	+9/+14

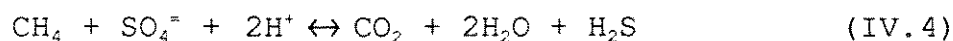
(\*) segundo Krouse & Grinenko, 1991.

(\*\*) amostra de H<sub>2</sub>S da Fm. Lagoa Feia

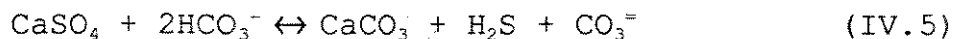
(ND) não determinado



A Equação IV.4 sintetiza os elementos disponíveis no sistema para que se processem a oxidação dos hidrocarbonetos e a redução dos sulfatos. Os produtos desta reação são compostos (H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>) que controlam os processos de dissolução e precipitação no sistema rocha-fluido (Hutcheon, 1990b). Dentre os reagentes necessários, o sulfato é de particular interesse nesse estudo.



A proveniência do sulfato utilizado nas reações de oxi-redução tem sido investigada por vários autores. Krouse et al. (1988) estudaram reservatórios carbonáticos profundos sujeitos à TSR por hidrocarbonetos leves. Observaram petrograficamente que um mol de anidrita dissolvida gera um mol de H<sub>2</sub>S (Equação IV.5). Os autores reportaram a substituição de anidrita por calcita, a dissolução e a reprecipitação de dolomita e relictos de anidrita, evidenciando a reação da Equação IV.6. Eliuk (1984), Heydari et al. (1988) e Heydari & Moore (1989) também sugeriram o consumo de anidrita, resultando em S<sup>0</sup>, H<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub>, hidrocarboneto, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, como fruto de redução termoquímica.



Em reservatórios sujeitos à BSR, as bactérias não utilizam o sulfato da rocha e sim da água. Porém, a extração contínua dos íons

sulfato pode causar o desequilíbrio químico do sistema, desestabilizando as fases minerais sulfatadas existentes. Dessa forma, há uma falsa impressão do consumo de anidrita por bactérias.

Em geral, os minerais de sulfato dissolvidos são a anidrita e, menos freqüentemente, a gipsita. Quanto ao consumo do cimento de barita, não há relato na bibliografia consultada. Trata-se de outra fonte potencial, principalmente quando os mais solúveis estiverem ausentes.

Estudos petrográficos realizados nos reservatórios A (Bacia de Campos) e B (Bacia de Santos) mostraram paragêneses semelhantes entre si.

O reservatório A da Fm. Macaé situa-se a uma profundidade média de 2.000m, com temperatura média de 65°C. É composto, predominantemente, por *grainstones* oolíticos/oncolíticos, cimentados por calcita em franjas e mosaicos e por cristais de dolomita. O espaço permo-poroso é saturado por óleo e água, ambos com H<sub>2</sub>S dissolvido. Em todos os estudos petrográficos, registrou-se a ausência de anidrita. No entanto, Marçal (1993) estudando amostras desta formação à profundidades próximas de 4.000m, sem presença de hidrocarbonetos nos poros, encontrou cimentos de anidrita e barita poiquilotópicos, diageneticamente classificados como pós-cimentação de calcita de subsuperfície.

Especula-se que a ausência de anidritas e baritas no reservatório A pode ser atribuída às seguintes possibilidades:

- a deposição desses cimentos sulfatados não ocorreu de forma

uniforme por toda a formação. Pode estar restrita às porções basais próximas ao ambiente de deposição dos evaporitos, ou em qualquer outra porção sujeita à exposição subaérea (*pools* evaporíticos dentro dos carbonatos);

- a presença de bactérias sulfato-redutoras que utilizaram o sulfato dos cimentos para gerar H<sub>2</sub>S, esgotando toda a anidrita existente. Entretanto, não poderia ter consumido a barita, devido à baixa solubilidade (alta estabilidade) deste mineral à pressão e temperatura deste reservatório.

- manutenção do estado de subsaturação com respeito à anidrita e possivelmente à barita, inibindo desta forma a precipitação destes sulfatos.

O reservatório B da Fm. Guarujá Inferior situa-se à profundidade média de 4.800m, com temperatura média de 135°C. A fácies predominante é um *grainstone* oolítico/oncolítico, cimentado por franjas e mosaicos calcíticos, cristais de dolomita bem formados e barita poiquilotópica.

Marçal (1993) reportou a ocorrência de cimentos de calcita tardia e de barita como singenéticos, e atribuiu a dissolução da dolomita ao influxo de água meteórica. No entanto, as condições termodinâmicas a que o reservatório B está sujeito são suficientes para desencadear reações de TSR. Estas reações provocam alterações mineralógicas que envolvem a estabilidade de sulfatos e carbonatos (Krouse *et al.*, 1988), resultando em:

- dissolução da anidrita e/ou substituição por calcita;

- dissolução da dolomita ou reprecipitação como cristais nos poros;

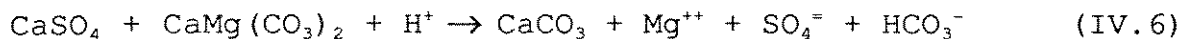
- precipitação de calcita associada à substituição da anidrita e dissolução da dolomita.

No caso do reservatório B, algumas destas reações foram observadas petrograficamente, e outras são propostas. A presença de anidrita não foi constatada, sendo a barita o mineral de sulfato observado.

A coexistência pacífica de barita (B), dolomita (D) e calcita (C) é mostrada na Foto IV.1. A substituição de calcita tardia por barita é evidente na Foto IV.2. É notável a borda de reação (BR) entre a barita e os grãos carbonáticos do arcabouço (Foto IV.3). Sempre que há barita nos poros da rocha, a feição de borda de reação é observada. Cristais de dolomita ocorrem de forma esparsa, sendo bastante comum reações de dissolução da dolomita em presença de barita (Foto IV.4).

As reações observadas em lâminas delgadas envolvem a dissolução de calcita, dolomita e barita e a reprecipitação de calcita.

As reações das Equações IV.5 e IV.6, propostas por Hutcheon (1990b), envolvem o consumo de anidrita e dolomita para gerar calcita e H<sub>2</sub>S, e aplicam-se neste sistema do reservatório B.



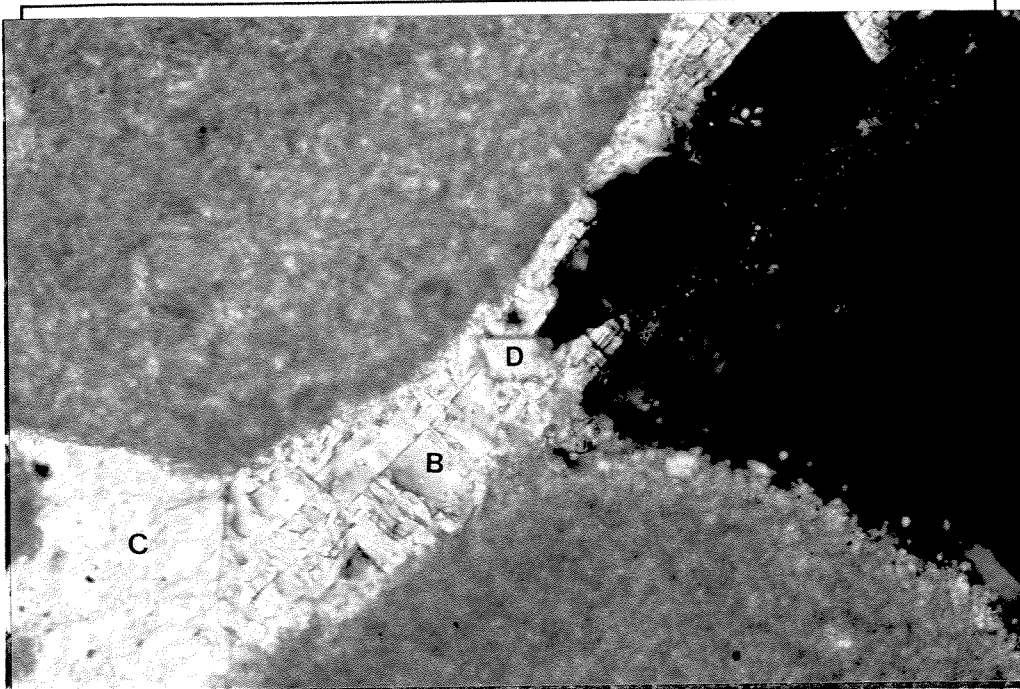


Foto IV.1 - Fotomicrografia dos cimentos de: Barita (B), Calcita (C), Dolomita (D). (20x).

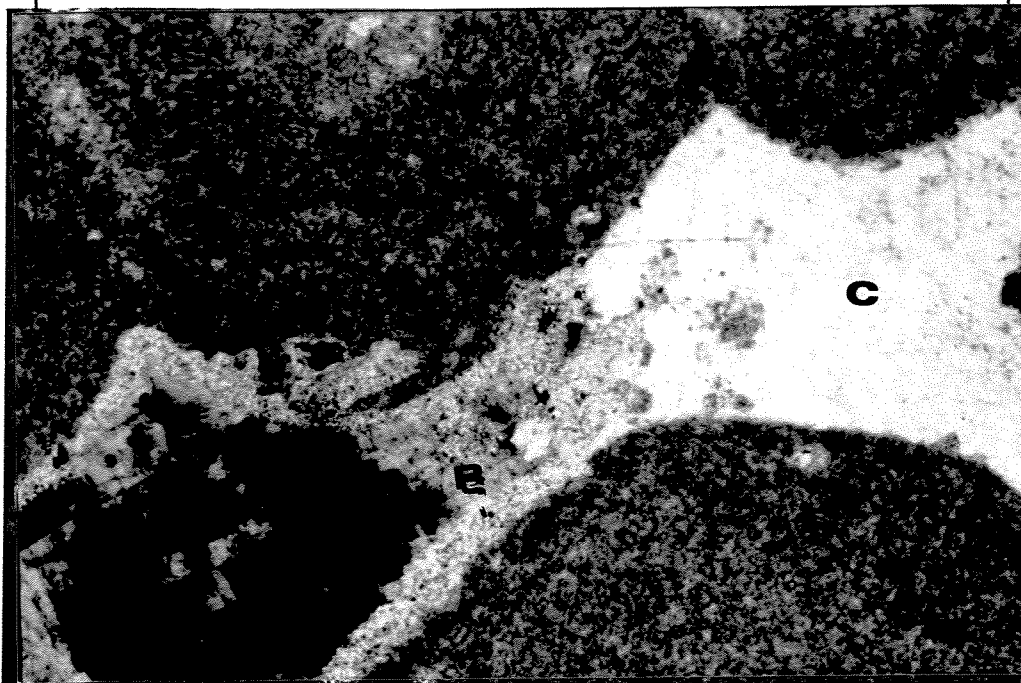


Foto IV.2 - Fotomicrografia de barita (B) dissolvendo mosaico de calcita (C) tardia. (20x).

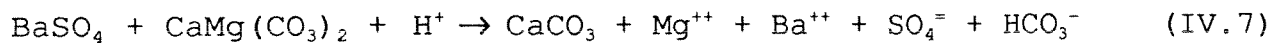


Foto IV.3 - Fotomicrografia da borda de reação (BR) da barita (B) com grãos do arcabouço. (20x).



Foto IV.4 - Fotomicrografia mostrando a dissolução da dolomita (D) em presença da barita (B). (20x).

No entanto, observou-se uma reação análoga a Equação IV.6, envolvendo o consumo dos minerais de barita (Equação IV.7) pelos mecanismos de TSR. A Foto IV.5 mostra, através da borda de reação, que a barita ocupava todo o poro, que se encontra atualmente preenchido por calcita e barita.



As reações propostas e as evidências petrográficas não descartam a hipótese da existência pretérita da anidrita. Pelo contrário, requerem sua dissolução ou substituição por calcita.

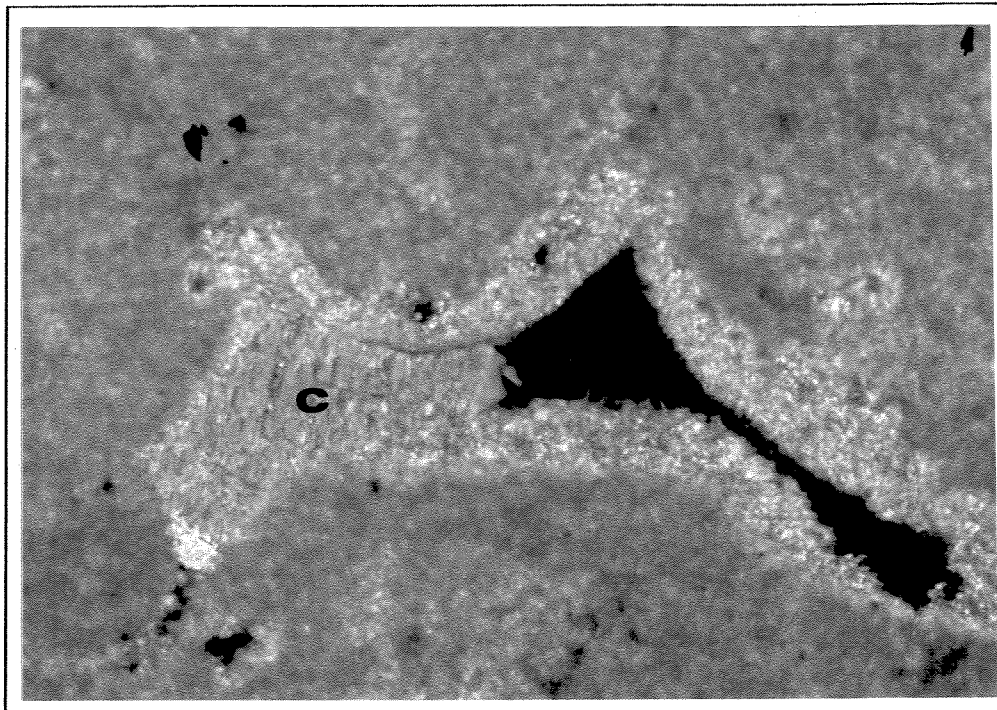
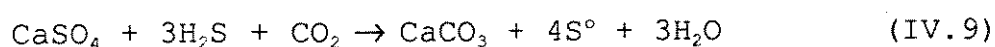


Foto IV.5 - Fotomicrografia mostrando dissolução de barita (B), e reprecipitação de calcita (C). (20x).

As razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  variam de +2,5% a +6,0% PDB, para o cimento de calcita presente nos reservatórios A e B, indicando origem marinha autóctone. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  no reservatório A estão compreendidos entre -1,7% e -3,1% PDB, corroborando a origem autóctone do cimento calcífero. Estas razões, no reservatório B, são mais leves, com  $\delta^{18}\text{O}$  entre -4,5% e -5,5% PDB, tanto para o cimento quanto para os grãos de oólitos do arcabouço (Marçal, 1993, Carvalho et al., 1990). Os valores mais negativos do reservatório B podem indicar uma temperatura mais elevada para a sua formação.

Heydari & Moore (1989) amostraram o cimento de calcita que substitui a anidrita, e concluíram que há uma variação sutil nas razões de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . Os isótopos de carbono tornaram-se um pouco mais leves e os de oxigênio mais pesados após a migração do hidrocarboneto e geração do H<sub>2</sub>S. Neste caso, a origem é termoquímica e o sulfato proveniente da anidrita, que foi substituída por calcita (tardia), segundo a Equação IV.9:



A Figura IV.4 mostra o gráfico da constante de solubilidade (K(T)), em função da temperatura, para a dolomita, barita, calcita e anidrita (Helgeson, 1969). Nota-se que, para temperaturas superiores a 90°C, a constante de solubilidade da barita é maior que a da calcita, e que a da anidrita é sempre maior que as outras três. Schulien (1987) reportou que a influência da pressão na



constante de solubilidade da barita é maior que a da temperatura, com o valor ótimo da pressão equivalente a 20,5 MPa. Estes dados sugerem que, nas condições do reservatório ( $T \approx 300^\circ\text{F} = 135^\circ\text{C}$  e  $P = 22\text{MPa} = 3.200\text{psi}$ ), a anidrita foi desestabilizada, e que a barita só será desestabilizada conforme as demais condições de equilíbrio do sistema.

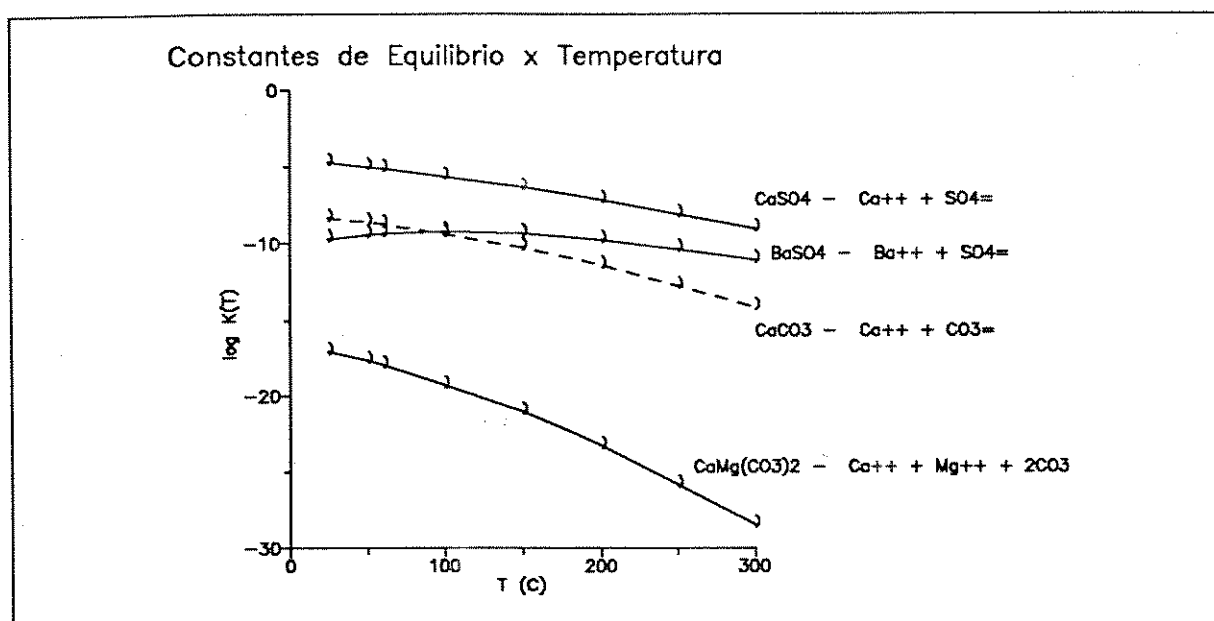


Fig. IV.4 - Diagrama de variação da constante de solubilidade em função do aumento de temperatura. Observar os menores valores para a dissociação da anidrita em relação aos outros minerais.

A modelagem geoquímica das águas do reservatório B, sujeitas a essas condições de pressão e temperatura, apontou subsaturação ( $SI < 0$ ) para a anidrita, valores de  $SI \approx 0$  para a barita e supersaturação ( $SI > 0$ ) para os carbonatos. Logo, os resultados da modelagem geoquímica concordam com as reações de consumo e formação dos minerais observados nas lâminas delgadas. Por estas razões, é

que não são encontrados minerais de anidrita na rocha. Mas, assumindo a sua existência pretérita, dado as características deposicionais da formação (sobrejacente a evaporitos e com alguma exposição subaérea), pode-se dizer que os mecanismos de TSR consumiram as anidritas para gerar H<sub>2</sub>S. Inclusive, podem estar consumindo atualmente a barita, como "nova" fonte de sulfato, caracterizando que a geração de H<sub>2</sub>S pode estar se processando nos dias de hoje.

Hutcheon (1990b) reportou que a redução do sulfato da rocha por TSR dispensa os processos de migração para a acumulação de H<sub>2</sub>S. Neste caso, o cimento é dissolvido e o H<sub>2</sub>S gerado na mesma estrutura, isto é, há geração *in situ*.

Visando quantificar o volume de cimento de sulfato necessário para produzir o volume de H<sub>2</sub>S aí presente, efetuaram-se alguns exercícios para investigar possíveis fontes de sulfato.

Apresenta-se a seguir um desenvolvimento sucinto do balanço de massa efetuado para tal quantificação. O equacionamento termodinâmico do problema se baseia nos dados de pressão e temperatura do reservatório, no comportamento não ideal dos componentes gasosos e nas propriedades fisico-químicas dos fluidos e dos minerais (vide APÊNDICE A para maiores detalhes).

Considerando-se uma amostra com um volume equivalente a 100cm<sup>3</sup>, com 15% de porosidade, e que o volume que o H<sub>2</sub>S ocupa é uma fração do volume molar (Equação A.2), o volume equivalente ao número de moles de H<sub>2</sub>S em 15cm<sup>3</sup> é:

$$15 \times 0,00239 = 0,036\text{cm}^3 \text{ em } 15\text{cm}^3$$

Logo, calculando-se, nos moldes da Equação A.1, o número de moles de H<sub>2</sub>S que estes 15cm<sup>3</sup> podem conter, tem-se:

$$\begin{array}{r} 88,80\text{cm}^3 \text{ ----- } 1\text{mol de H}_2\text{S} \\ 0,036\text{cm}^3 \text{ ----- } x \\ x = 0,000404 \text{ molH}_2\text{S em } 15\text{cm}^3 \end{array}$$

Como 1mol de H<sub>2</sub>S é produzido por um mol de anidrita (Equação IV.5), o volume molar de cimento necessário para produzir os teores de H<sub>2</sub>S no gás, em 100cm<sup>3</sup> da amostra com 15% de porosidade, é:

$$V_{\text{mineral}} = n^{\circ} \text{ moles H}_2\text{S} \times V_{\text{mineral}}/\text{mol}$$

$$V_{\text{barita}} = 0,00041 \times 51,87 = 0,0210\text{cm}^3 \text{ barita / amostra de } 100\text{cm}^3$$

$$V_{\text{anidrita}} = 0,00041 \times 45,94 = 0,0186\text{cm}^3 \text{ anidrita / amostra de } 100\text{cm}^3$$

Comprovou-se que o volume de 3% de barita visto nas lâminas relativas a 1.0m de testemunho, é suficiente para gerar a

quantidade de H<sub>2</sub>S atualmente presente no reservatório B. Se o mineral for anidrita, qualquer quantidade traço é igualmente suficiente.

No APÊNDICE A são exploradas algumas situações distintas, reunidas em três casos, onde variam-se a distribuição dos teores de H<sub>2</sub>S ao longo do reservatório e a contribuição das diferentes fontes de sulfato. Estão ilustradas também quantificações dos volumes de sulfato consumidos e dos teores relativos esperados, bem como os cálculos detalhados desses procedimentos.

Uma síntese dos valores determinados é apresentada na Tabela IV.3.

**TABELA IV.3**

Síntese dos resultados obtidos no APÊNDICE A

CASOS	V <sub>anidrita</sub> (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> )	V <sub>barita</sub> (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> água (mg/l)	n°molesH <sub>2</sub> S (1000cm <sup>3</sup> )	V <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (ppm)
1	1,86	2,10	2582	0,0269	8.000
2	0,29	0,33	400	0,0042	1.240
3	0,46	0,52	646	0,0067	2.000
4	(*)	0,16	200	0,0021	615

(\*) solução em equilíbrio com a barita e subsaturada com relação à anidrita.

Dos casos analisados pode-se tecer as seguintes conclusões:

- Qualquer que seja o caso, os volumes de anidrita e/ou barita requeridos para gerar teores de 8.000ppm de H<sub>2</sub>S são mínimos (traços).

- Para gerar concentrações equivalentes a 8.000ppm de H<sub>2</sub>S precisar-se-ia de uma alta concentração de íons sulfato dissolvidos na água, que não são encontrados no reservatório (Caso 1). Então, conclui-se que tais teores derivam do consumo de minerais de sulfato ou de renovação de fluidos.

- Considerando-se a água original em equilíbrio com anidrita, se todo o sulfato fosse consumido ter-se-ia 1.240ppm de H<sub>2</sub>S, que é um valor menor do que a média encontrada no reservatório B (Caso 2). Assim, para se atingir os 8.000ppm, o sistema teria que ser aberto, ou seja, que houvesse renovação de fluidos. Neste caso, seria necessário que um volume de água quatro vezes e meia maior que o atual tivesse circulado pelo reservatório.

- Considerando-se o valor modal dos teores em 2.000ppm de H<sub>2</sub>S como representativo do reservatório B (Caso 3), pode-se desconsiderar a hipótese de renovação de fluidos. Neste caso, uma solução próxima da saturação com a anidrita seria suficiente para suprir o H<sub>2</sub>S no reservatório.

- Considerando-se que as concentrações de sulfato na solução não excederam 200mg/l, e que, com tais concentrações a solução encontra-se saturada em barita e subsaturada em anidrita (Caso 4), os teores de H<sub>2</sub>S que volumes de barita da ordem de  $0,16 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3$  poderiam gerar, não ultrapassam os 615ppm. A anidrita não forma

fase sólida, não contribuindo, portanto, para a formação de sulfetos.

### **IV.3 - IMPLICAÇÕES DO H<sub>2</sub>S NO RESERVATÓRIO**

A transformação do sulfato em sulfeto de hidrogênio, devido às reações de oxi-redução, causa alterações no sistema permo-poroso da rocha (Eliuk, 1984, Cusack et al., 1987, Krouse et al., 1988, Dunn & Surdam, 1991). A geração de porosidade secundária e a redistribuição do espaço poroso são conseqüências, por vezes positivas, da presença do H<sub>2</sub>S. O bloqueamento das gargantas dos poros, dificultando o fluxo dos fluidos, é um aspecto negativo decorrente dos processos de formação do gás por bactérias.

#### **IV.3.1 - Geração de Porosidade Secundária**

Hutcheon (1990b) demonstrou esquematicamente que o consumo de minerais de anidrita do cimento da rocha-reservatório pode criar porosidade secundária em pequena escala (cerca de 1%). Isto porque a dissolução da anidrita durante a redução termoquímica do sulfato ocasiona a precipitação de calcita. A reação que causa este decréscimo no volume de sólidos e criação de porosidade, apesar de estar freqüentemente relacionada a processos químicos desencadeados à elevadas temperaturas, foi reportada por Davis et al. (1970) como

devida a BSR. Eles relataram que este tipo de bactéria utiliza o sulfato da anidrita ou da gipsita para gerar H<sub>2</sub>S em domos de sal, o qual é oxidado a enxofre elementar.

Machel (1987) estudou a seqüência de reações químicas que regem a formação de H<sub>2</sub>S por fatores biológicos ou abiológicos. Concluiu que, como resultado de TSR ou BSR, os minerais constituintes da rocha podem ser dissolvidos, e outros precipitados, caso exista disponibilidade de metais. Como subproduto originado nas vizinhanças de TSR e BSR, destacou a cerusita, fluorita, barita e gases como hélio e nitrogênio. O fator controlador da formação desses produtos e subprodutos é a existência e as proporções dos reagentes.

#### IV.3.2 - Corrosão e Bloqueamento

Uma das principais conseqüências da presença de gás sulfídrico nos campos de petróleo, em termos da exploração dos mesmos, é a corrosão dos equipamentos de produção. As propriedades físico-químicas deste gás classificam-no como ácido (*sour gas*). Esta característica do H<sub>2</sub>S é responsável por um alto índice de corrosão do sistema de produção, fragilizando, e até mesmo rompendo, diversos equipamentos, desde a coluna até as linhas de produção.

A existência de H<sub>2</sub>S no reservatório implica em um planejamento econômico para viabilizar a exploração do campo, pois a corrosividade deste gás exige equipamentos resistentes, com um

custo três a cinco vezes superior aos normalmente empregados (Saliés *et al.*, 1991).

São comuns, porém, campos que inicialmente produzem sem H<sub>2</sub>S e que, após submetidos à recuperação suplementar por injeção de água, apresentam teores significativos de sulfeto de hidrogênio. Stott *et al.* (1987) e Cochrane *et al.* (1988) reportaram tal processo em campos do Mar do Norte, atribuindo-o à injeção de bactérias sulfato-redutoras (BSR) na formação. Os autores observaram que a injeção de água do mar, rica em íons sulfato, em contato com a água da formação, rica em nutrientes, resfriava o reservatório, criando condições propícias ao desenvolvimento de colônias de bactérias termofílicas (t-BSR). Este tipo de bactéria é tolerante às condições severas de pressão e temperatura dos reservatórios. Segundo Cochrane *et al.* (*op. cit.*) a origem das bactérias é variada, pois elas podem ser injetadas com a água de formação ou se adaptarem às novas condições do reservatório. No último caso, ocorre mutação de mesofílicas m-BSR para t-BSR.

O efeito de bloqueio das bactérias é por vezes utilizado de forma positiva na recuperação suplementar (Cochrane *et al.*, 1988). Geralmente, a injeção de água não percola todas as heterogeneidades do reservatório, avançando preferencialmente ao longo das zonas com maior permo-porosidade, não deslocando o óleo das porções com menor permeabilidade. As bactérias, por terem dimensões reduzidas, alta mobilidade e por não aderirem à superfícies, são injetadas no reservatório, desenvolvendo colônias e bloqueando as melhores



zonas. Nova injeção recuperaria então, o óleo das piores zonas.

### IV.3.3 - Detecção de H<sub>2</sub>S

A presença de H<sub>2</sub>S dissolvido na água, ou sob a forma gasosa, altera os parâmetros da água irredutível associada às zonas de hidrocarbonetos. A consequência desta alteração é uma sutil influência nas leituras dos perfis eletro-radioativos e sônico, utilizados para a avaliação das formações. A determinação qualitativa do H<sub>2</sub>S nos reservatórios, através da análise de dados de perfilagem é, de acordo com a bibliografia consultada (Eliuk, 1984, Castro, 1992), pouco conhecida. Isto porque, a princípio, este gás não apresenta nenhuma característica que possa sensibilizar as ferramentas usadas. Os artigos citados, no entanto, abordam este assunto de forma superficial. O que aqui será apresentado é, então uma análise de hipóteses, procurando fornecer parâmetros que indiquem os efeitos do gás sulfídrico nos dados de perfilagem.

Não só a presença de H<sub>2</sub>S influencia as curvas, mas também os minerais fontes de sulfato. A influência que a anidrita - sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) - exerce sobre o perfil densidade, levando a curva até o patamar de  $\rho_b = 2,95$ , é amplamente conhecida pelos profissionais da área. Este fato é diagnosticado quando a anidrita se apresenta na forma nodular ou como camadas resultantes da coalescência destes nódulos. Eliuk (1984) descreveu os efeitos da

gipsita - sulfato de cálcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - nos perfis de densidade ( $\rho_b$ ), neutrão ( $\phi_n$ ) e sônico. No caso analisado por este autor, a gipsita, que é um mineral de baixa densidade, constitui o cimento do arcabouço de rochas carbonáticas, ou seja, apresenta-se em quantidades relativamente pequenas e é, em geral, um mineral metaestável. A gipsita causa um decréscimo nos valores do perfil densidade e um aumento nos de neutrão, devido às moléculas de água presentes em sua fórmula. Logo, se o cimento de gipsita afeta perceptivelmente os perfis referidos, indicando uma falsa porosidade, pode-se fazer uma analogia para o reservatório B, que é cimentado por barita.

No item IV.2 relatou-se a presença de barita e cogitou-se sobre o consumo de anidrita. A barita, sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), é um mineral 1,5 vezes mais denso que a anidrita, com  $\rho = 4,5$ .

As Figuras IV.5 e IV.6 mostram os aspectos eletro-radioativos do reservatório B nas zonas de água e de hidrocarboneto, respectivamente. A brusca variação no comportamento das curvas de  $\rho_b$  e  $\phi_n$  pode ser explicada, na Figura IV.5, pela presença do cimento de barita e, na Figura IV.6, pela existência de gás de condensação retrógrada e H<sub>2</sub>S. O aumento dos valores do perfil densidade devido à barita mascara as feições características de um reservatório de boa qualidade. A separação das curvas de  $\rho_b$  e  $\phi_n$  podem sugerir a presença de rochas argilosas ou folhelhos. No entanto, os valores médios de porosidade medidos em testemunhos são de 13%, enquanto que os médios calculados nos perfis de densidade são de 8% (Tabela

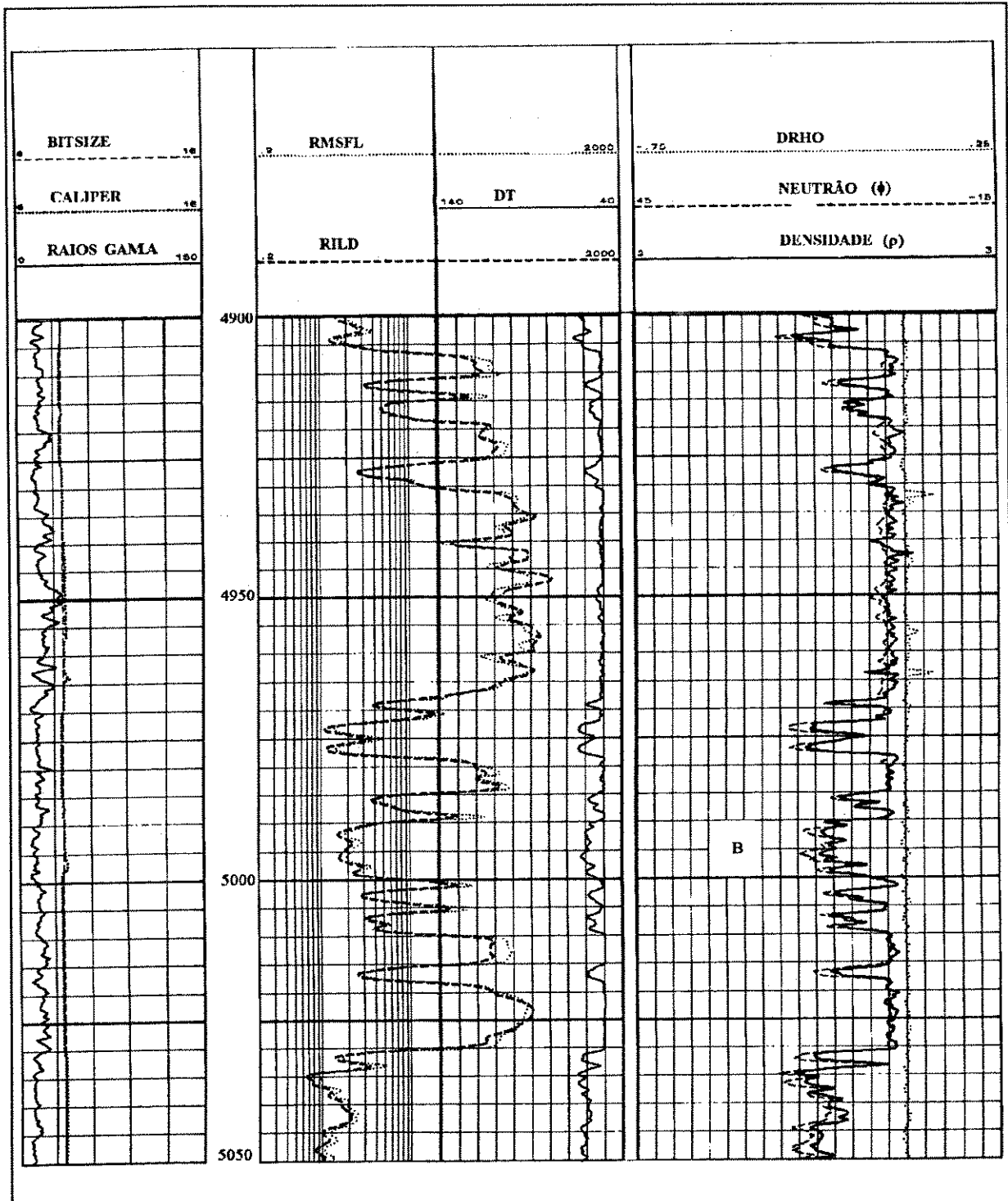


Fig. IV.5 - Perfis eletro-radioativos do reservatório B, mostrando o aumento das leituras no perfil densidade em função da barita na zona de água (B).

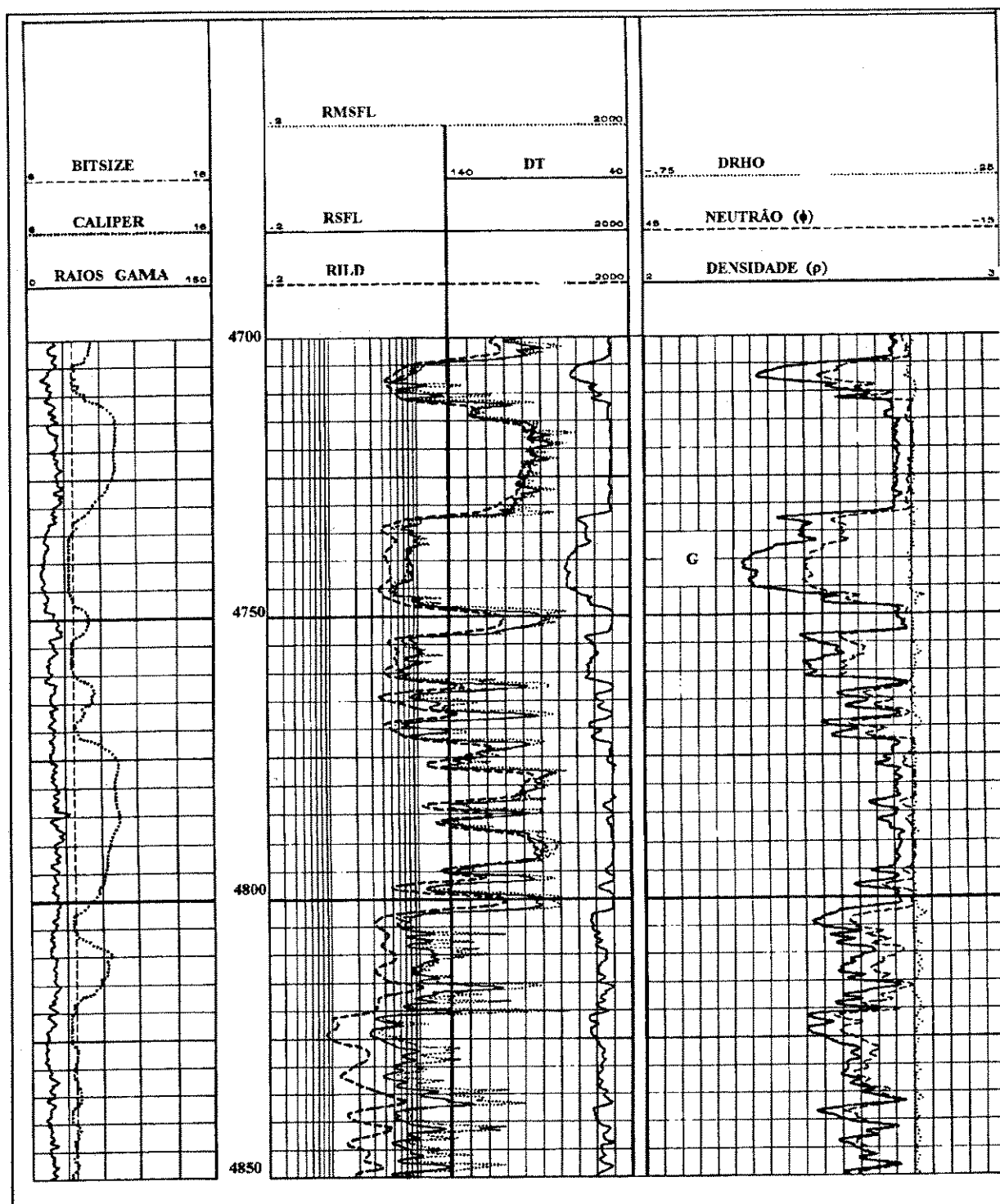


Fig. IV.6 - Perfis eletro-radioativos do reservatório B, mostrando os efeitos do H<sub>2</sub>S nos perfis de densidade e neutrão na zona de hidrocarbonetos (G).

IV.4). Isto sugere que a barita está mascarando as leituras dos perfis, impedindo que os intervalos porosos apresentem suas feições características normais.

O gás condensado é um tipo especial de fluido, cujas características o situam abaixo do ponto crítico no diagrama de fases (Figura IV.7). Encontra-se na forma gasosa sob altas pressões e temperaturas, e na fase líquida em condições de superfície. Assim sendo, era de se esperar que, em subsuperfície e em frente à zona de gás, as curvas dos perfis neutrão e densidade apresentassem a separação característica deste fluido. Porém, a curva de neutrão acompanha a feição do densidade (Figura IV.6), indo ambas para a esquerda, no sentido dos valores mais elevados de nêutrons. Este comportamento pode indicar um excesso de hidrogênio no sistema.

A presença de grandes concentrações de H<sub>2</sub>S, abaixando o valor do pH da água irredutível até 4,5, indica que quantidades significativas de íons H<sup>+</sup> estão dissolvidos. Como o princípio de funcionamento da ferramenta de neutrão é baseado na leitura de hidrogênio, os valores lidos se tornam altamente influenciados por estes íons, dando a falsa impressão de aumento de porosidade neutrônica na zona de hidrocarboneto (Tabela IV.4).

TABELA IV. 4

Dados de porosidade de perfis e testemunho para o reservatório B

CARCTERÍSTICA	$\phi_d$ (%)	$\phi_t$ (%)	$\phi_n$ (%)	Fluido
H <sub>2</sub> S	15-24	17-23	12-17	Gás
Barita	06-10	10-15	14-18	Água

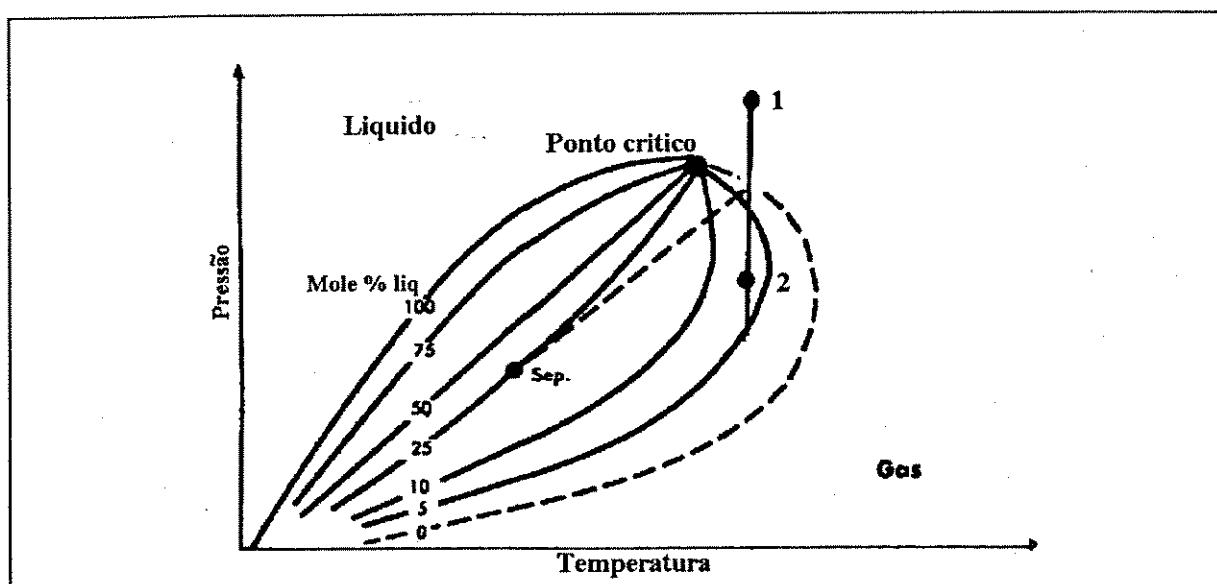


Fig. IV.7 - Diagrama de fase de gás condensado. (1) gás em subsuperfície, (2) máximo de líquido formado àquela pressão (in: MacCain, 1973).

#### IV.4 - DISCUSSÃO

As evidências de campo, aliadas aos dados petrofísicos e à modelagem geoquímica das águas, permitiu concluir sobre os mecanismos de geração de gás sulfídrico. No reservatório A, o H<sub>2</sub>S é resultado da atividade bacteriana (BSR), que reduziu o sulfato a sulfeto, para fazer uso do oxigênio. No reservatório B, o mecanismo de TSR, proposto para o grupo II, faz uso de uma quantidade inicial de H<sub>2</sub>S, proveniente do craqueamento térmico da matéria orgânica (grupo III), que é o mecanismo de geração mais comum no reservatório B. Os dados de isótopos de enxofre obtidos do gás e dos minerais de enxofre não elucidaram a questão da gênese do gás.

O valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de -21%, bem mais leve que o da anidrita dos evaporitos ( $\delta^{34}\text{S}$  de +16%, Figura III.3), não descarta a hipótese de se ter geração de H<sub>2</sub>S por mecanismos de TSR. Ao contrário, ela sugere que na Bacia de Santos o craqueamento térmico do óleo ou matéria orgânica precede o TSR. O valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de -21% não é representativo das porções de altas concentrações de H<sub>2</sub>S do reservatório B. O H<sub>2</sub>S submetido à análise isotópica corresponde às porções do reservatório com as características físico-químicas descritas para o grupo III, isto é, com baixa concentração de H<sub>2</sub>S (Figura IV.2). Já o grupo II que contém elevados teores de H<sub>2</sub>S (Figura IV.2), apresentam, na sua composição mineralógica, cimento de barita e dolomita. Nestas pressões e temperaturas, e sob as condições de equilíbrio do sistema, a redução termoquímica

destes sulfatos (TSR) é um mecanismo potente, capaz de gerar os 8.000ppm de H<sub>2</sub>S. As bactérias não metabolizam os sulfatos em condições tão estressantes.

Um exemplo mais próximo do caso estudado no reservatório B foi o sugerido por Claypool & Mancini (1989), que estudaram a ocorrência de H<sub>2</sub>S associado ao petróleo jurássico da Fm. Smackover (sudoeste do Alabama), com temperaturas entre 135° e 160°C e profundidades variando de 4.700m a 5.650m. Os autores perceberam que as maiores concentrações de H<sub>2</sub>S estavam associadas a metano, condensado e CO<sub>2</sub>, e as menores a óleos leves. Sugeriram, então, que os maiores teores de H<sub>2</sub>S, localizados na porção central da bacia, derivavam de TSR, e que os teores menores, encontrados nas bordas, resultaram da redução pela matéria orgânica.

Saber qual o mecanismo de geração de H<sub>2</sub>S nos reservatórios é de grande valia para a exploração dos campos de petróleo. Por ser um gás ácido, a sua produção é indesejável e deve ser combatida. O tipo de ataque à formação de H<sub>2</sub>S é efetivo e de baixo investimento financeiro, se o processo gerador do gás for conhecido.

Por exemplo, no caso do reservatório A, onde a geração é por BSR, a formação do gás pode ser controlada com a injeção de bactericidas no sistema, inibindo e até mesmo destruindo as colônias de bactérias sulfato-redutoras. No reservatório B, onde o mecanismo é TSR e/ou craqueamento da matéria orgânica, a injeção de biocidas não surte efeito, sendo um dispendioso investimento. Mas, a injeção de fluidos ricos em sulfato pode propiciar, com o tempo,



a formação de maiores quantidades de H<sub>2</sub>S.

A importância de se estudar a origem do sulfato que pode ser reduzido a sulfeto está em se poder antecipar os possíveis danos à formação causados pelos métodos de recuperação suplementar. Quando um reservatório se encontra em fase de desenvolvimento, pode ser necessário estimular o fluxo de hidrocarboneto com injeção de água, gás ou vapor. Estes fluidos entram em franco contato com as águas intersticiais, alterando seus parâmetros de forma a promover o desequilíbrio entre rocha e fluido, desestabilizando algumas fases minerais e acarretando sua precipitação ou dissolução.

No ítem IV.2, a modelagem geoquímica mostrou que a presença de água rica em sulfatos nos reservatórios pode aumentar a quantidade de H<sub>2</sub>S formado. Um exemplo de água com concentrações elevadas de sulfato é a água do mar ( $\text{SO}_4^{2-} = 2.800\text{mg/l}$ ). Esta água, se injetada no reservatório B, seria capaz de duplicar a quantidade de H<sub>2</sub>S nas regiões sob influência de injeção, nas atuais condições do reservatório. Logo, deve-se analisar cuidadosamente a viabilização de projetos de injeção de águas para a recuperação de hidrocarbonetos. Geralmente, em bacias *off-shore*, utiliza-se água do mar dada a sua disponibilidade (baixos custos). Esse fornecimento extra de sulfato ao reservatório pode produzir mais gás sulfídrico, complicando a produção do campo. O aumento de volume de H<sub>2</sub>S com o tempo, em função do sulfato injetado, pode ser previsto através de estudos da cinética das reações de oxi-redução.

No reservatório A, a origem do sulfato não é bem clara e a geração de H<sub>2</sub>S *in situ* é duvidosa. A hipótese de migração do H<sub>2</sub>S para este reservatório não pode, então, ser descartada. Durante seu processo de migração, o hidrocarboneto deste reservatório sofreu biodegradação, carreando consigo bactérias aeróbicas e anaeróbicas até a trapa de acumulação. Encontrando baixas temperaturas e disponibilidade de nutrientes (influxo de água doce), as bactérias sulfato-redutoras se desenvolveram efetivamente. No entanto, não se pode desconsiderar a hipótese de estas bactérias terem sido levadas para o reservatório através do influxo de águas meteóricas.

Pode ser feito o prognóstico, para este reservatório, de que concentrações de H<sub>2</sub>S superiores a 10.000ppm não devem ser atingidas, mesmo que ele seja submetido a projetos de recuperação suplementar por injeção de água. Isto porque as bactérias geradoras deste gás se intoxicariam com tais teores.

## CAPÍTULO V

### CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS

A água de formação que satura os poros de um reservatório apresenta propriedades físico-químicas que são função, dentre outras coisas, do tempo de produção do campo e dos métodos empregados na recuperação suplementar dos hidrocarbonetos.

Neste capítulo são apresentadas as características das águas dos reservatórios A e B e estudados os seus comportamentos iônicos. O reservatório A, por ter sido amostrado dentro dos critérios de qualidade e confiabilidade sugeridos nos métodos empregados (vide Capítulo III), é exhaustivamente avaliado. São abordados seus parâmetros mais sensíveis à presença de  $H_2S$ , a dinâmica de movimentação dos fluidos, seus processos de mistura e a interação destes com a rocha. O reservatório B, dado a escassez de informações, é pobremente investigado quanto ao comportamento e distribuição dos íons e quanto as possíveis interações rocha-fluido.

#### V.1 - APRESENTAÇÃO DOS DADOS

A análise química de 13 águas do reservatório A é apresentada na Tabela V.1. Doze águas foram recuperadas durante a fase de

produção do campo e uma obtida por teste de formação, na fase de exploração. Os resultados analíticos das águas obtidas em testes de formação, no reservatório B, são apresentados na Tabela V.2. Na Tabela V.3 são mostrados os parâmetros de água e gás determinados em campo, para o reservatório A.

Os dados são fornecidos na unidade de miligramas por litro (mg/l). A conversão para miliequivalente por litro (meq/l) foi efetuada quando necessário, pois os íons não reagem na proporção direta de seus pesos, mas sim por seus pesos equivalentes.

Nas Tabelas V.1 e V.2 a primeira coluna refere-se a salinidade (total de sólidos dissolvidos) calculada pelo programa SOLMINEQ.88/PC SHELL em função da especiação da água. As demais colunas apontam as concentrações das espécies maiores rotineiramente determinadas em laboratório. O erro analítico de cada amostra é dado pelo balanço iônico (Equação V.1). A margem de erro aceitável para uma análise química, recomendada pela literatura para valores de condutividade equivalentes aos das águas do reservatório A, é de 4%. Neste trabalho todas as águas coletadas foram tratadas, independente do valor do erro calculado. No item V.4 são discutidas algumas formas de diminuir o erro das análises através dos procedimentos gráficos e computacionais dos dados.

$$\text{erro (\%)} = 200 \times \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \quad (\text{V.1})$$

onde:

$\Sigma$ cátions = somatório dos cátions em meq/l;

$\Sigma$ ânions = somatório dos ânions em meq/l.

Os dados de pH e  $\text{HCO}_3^-$  (Tabela V.2) e  $\text{CO}_3^{2-}$  (Tabela V.3) referem-se aos valores do potencial hidrogeniônico e da alcalinidade total aos carbonatos. A Tabela V.3, apresenta ainda, as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido em água e seus teores na fase gasosa. Esses valores foram determinados no campo a  $T=25^\circ\text{C}$  e  $P=1\text{atm}$ .

**TABELA V.1**

Resultados analíticos das águas do Reservatório A

POÇO	TDS mg/l	Mg <sup>++</sup> mg/l	Ca <sup>++</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	Sr <sup>++</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> mg/l	erro %
A01	77474	753	2025	26760	150	934	46096	117	2,4
A02	76187	826	1764	26290	151	1012	45890	33	2,0
A03	82311	899	2526	27727	143	816	49354	314	1,0
A04	92915	765	2907	33760	172	775	53420	493	10,0
A05	75264	753	1544	27070	161	998	44373	34	6,3
A06	74408	778	1684	25400	161	895	45024	39	-0,5
A07	83542	875	2406	29520	156	930	49112	353	7,2
A08	79708	875	1764	26607	154	1015	48488	110	-3,4
A09	80019	899	2246	27017	146	787	48055	244	0,3
A10	87075	923	3048	28620	146	769	52817	577	-0,8
A11	79766	875	2165	26460	166	896	48488	17	-2,4
A12	79676	778	2326	26450	162	817	48921	49	-2,3
A13*	75667	855	2418	25746	ND	ND	46512	61	-0,1

(ND) - não determinado

(A13\*) - amostra coletada no poço A12 durante a fase de exploração do campo, através de teste de formação a poço aberto.

**TABELA V.2**  
Resultados analíticos das águas do Reservatório B

POÇO	TDS mg/l	Mg <sup>++</sup> mg/l	Ca <sup>++</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	Sr <sup>++</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> mg/l	pH 25C	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	erro %
B01	139025	1120	12835	35200	1533	2400	85700	200	5,0	19	2,6
B02	134970	1050	13340	33730	1610	2344	82000	210	5,5	32	0,1
B03	219375	269	41839	38800	ND	ND	133125	53	6,6	241	1,0
B04	176057	ND	30589	36550	3755	1760	106838	384	6,9	353	7,0

(ND) - não determinado

**TABELA V.3**

Resultados analíticos determinados em campo para o Reservatório A

POÇOS	pH @ 25°C	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	H <sub>2</sub> S <sub>aq</sub> (mg/l)	H <sub>2</sub> S <sub>gás</sub> (ppm)
A01	7,61	594	45,00	4201
A16	7,00	520	26,01	2165
A02	7,23	221	ND	1044
A14	6,97	680	ND	2073
A03	7,13	525	ND	1764
A04	7,09	489	134,00	2315
A05	7,43	331	ND	1222
A06	7,56	427	ND	451
A07	7,37	175	14,68	2809
A17	7,09	640	ND	2273
A09	7,45	586	32,00	1563
A10	7,44	175	ND	1683
A11	6,12	657	41,80	1120
A12	7,39	173	ND	3321
A08	7,42	658	ND	ND

(ND) - não determinado

## V.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS

As águas que saturam os poros das rochas são conhecidas por águas de subsuperfície, de formação, conata e de vários outros nomes mais genéricos. O termo água conata, entretanto, é empregado de forma indiscriminada, sem considerar as suas implicações genéticas.

Os diferentes tipos de águas de subsuperfície são classificadas por critérios relacionados a alguns aspectos importantes das mesmas, como por exemplo, indicações superficiais de suas composições químicas.

A água do mar contém quantidades significativas de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{SO}_4^-$ , além de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . O cloreto encontra-se associado também ao cálcio e ao magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ).

Lane (1908, *in*: Hanor, 1987) propôs ser a água conata derivada do soterramento da água do mar, ou da evaporação da mesma. Ela sofreria pouca ou nenhuma mudança composicional com o tempo. Em teoria, é possível reconstruir a história geoquímica da água do mar, a partir de fluidos "conatos" de diferentes idades. Porém, na prática, sabe-se que os fluidos dos poros se deslocam fisicamente com o soterramento, e que interagem com o sistema, modificando as suas composições químicas originais (Hanor, 1987).

Washburne (1914, *in*: Hanor, 1987) contestou a invariabilidade da água conata ao longo do tempo geológico. Ele observou que as águas de campos de petróleo são depletadas, por exemplo, em

sulfatos, devido às reduções por hidrocarbonetos e por matéria orgânica, e enriquecidas em cloretos. Propôs o termo juvenil por este excesso de cloretos, explicados pela evaporação, que ocorre próxima a ambientes vulcânicos, acarretando a precipitação do NaCl, restando soluções ricas em  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ .

Richardson (1917, *in*: Hanor, 1987) reportou que um solvente ativo como a água não poderia permanecer imutável em contato com materiais solúveis. Sugeriu dois processos de geração de águas de formação: a) prolongada lixiviação pela movimentação vagarosa de grandes massas de água das camadas sedimentares ou b) difusão do sal para intervalos superiores, a partir das camadas evaporíticas subjacentes.

Hanor (1987) apresentou dois processos para explicar os altos níveis de salinidades das várias águas de subsuperfície: a) dissolução de evaporitos e/ou soterramento de águas produzidas em ambientes subaquosos; b) mistura difusiva/dispersiva dessas águas salinas com outros fluidos. Entretanto, o autor acredita que esses processos podem ocorrer simultaneamente em várias intensidades.

Apesar de existirem similaridades entre águas salgadas de subsuperfície, existem notáveis diferenciações. Uma maneira de se classificar as águas de acordo com as suas semelhanças e diferenças foi proposta por Hanor (1987). A classificação consiste em comparar graficamente a composição química das águas de subsuperfície com a água do mar. Dessa forma, pode-se conhecer o grau de alteração da composição do fluido do poro desde a deposição até a amostragem.



A partir dos resultados analíticos das águas de formação associadas aos reservatórios de petróleo A e B, as águas foram classificadas por critérios distintos e, às vezes, complementares.

Segundo a classificação de Carpenter (1978, *in*: Hanor, 1987) baseada no teor total de sólidos dissolvidos (TDS), a água do reservatório A pode ser dita salgada (*saline water*) por apresentar TDS variando de 10.000 até 100.000mg/l. A água do reservatório B é classificada como salmoura (*brine*), pois TDS é maior do que 100.000mg/l (Figura V.1). É importante assinalar que, nesta classificação, TDS é sinônimo de salinidade.

Sulin (1946, *in*: Araújo, 1989) considera a origem genética das águas pela avaliação de pares de íons dissolvidos. As combinações de sais dissolvidos encontrada nas águas de formação estudadas satisfaz a relação Na/Cl maior do que 0,1 (Figura V.2), (Na-Cl)/SO<sub>4</sub> menor do que 0 e (Cl-Na)/Mg maior do que 1,0, indicando serem estas águas do tipo cloreto-cálcica, pertencentes a um sistema fechado (ambiente estagnante).

O comportamento das razões molares, quando analisadas graficamente, mostrou serem os íons fundamentais Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e Ca<sup>++</sup> os predominantes. Na Figura V.3 percebe-se que ambos os grupos de dados dos reservatórios A e B apresentam baixa razão molar HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>, o que implica em elevados teores de cloreto em relação ao bicarbonato. A razão Ca<sup>++</sup>/Na<sup>+</sup> é maior do que 0,1 para o reservatório B e menor para o reservatório A. Na classificação de White *et al.* (1963, *in*: Eidelwein, 1992) isto indica uma água cloreto-cálcica

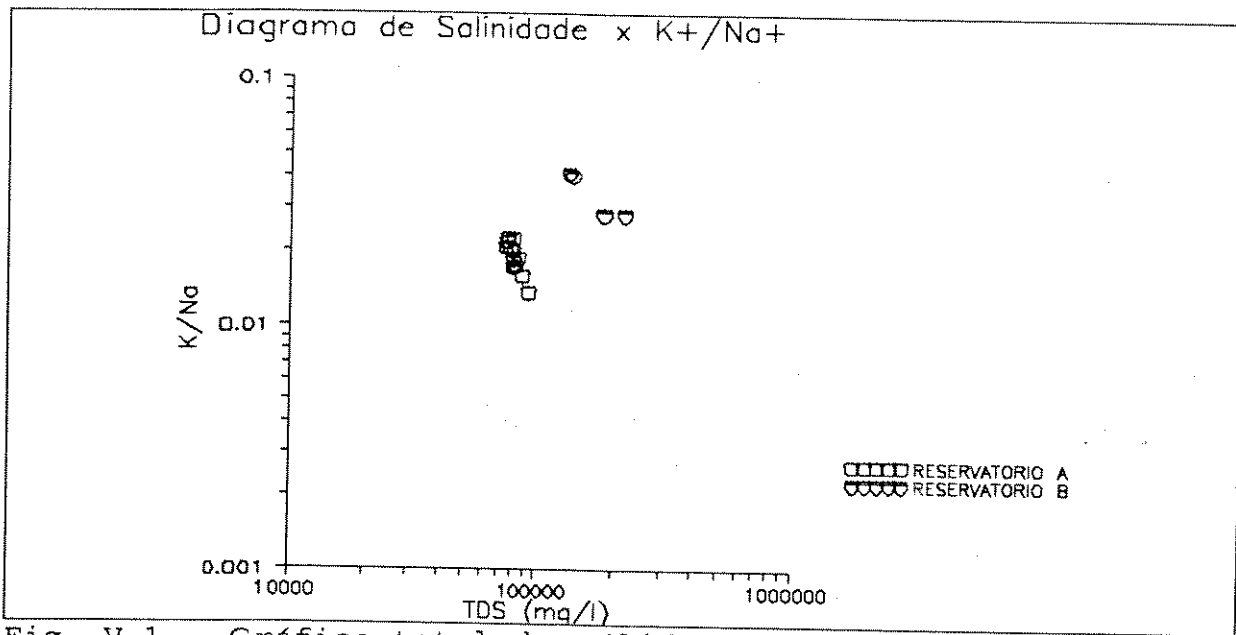


Fig. V.1 - Gráfico total de sólidos dissolvidos x razão molar  $K/Na$ . Observar as diferentes salinidades dos grupos de amostras.

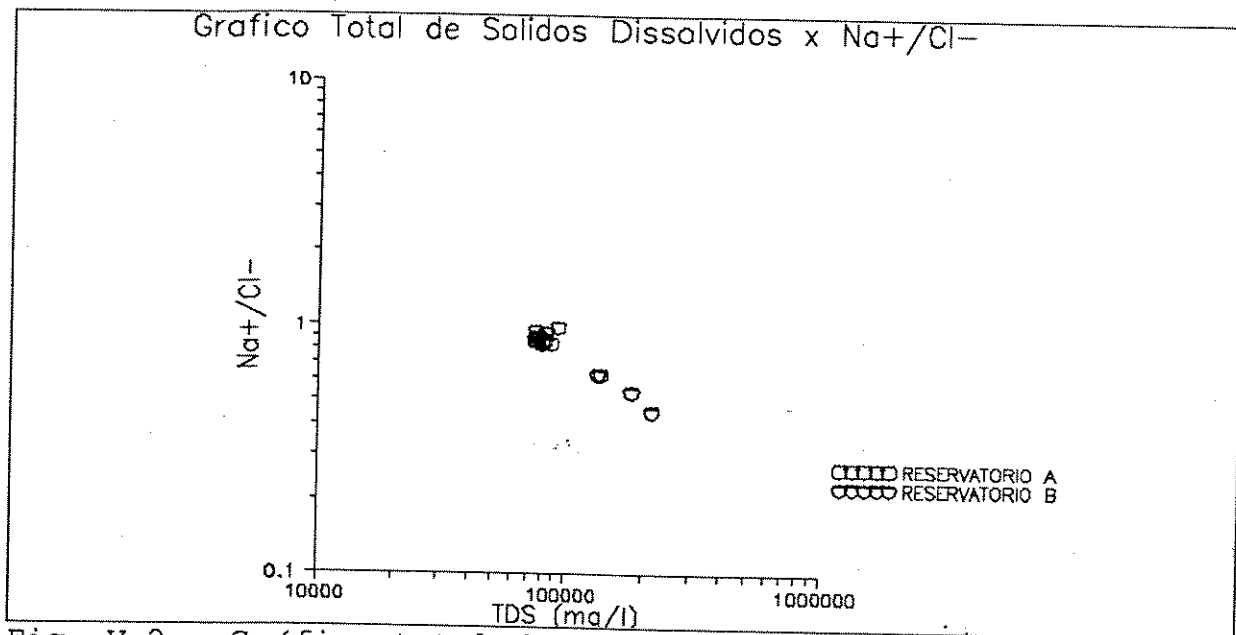


Fig. V.2 - Gráfico total de sólidos dissolvidos x razão molar  $Na/Cl$ . Observar valor menor que 1,0 desta razão.

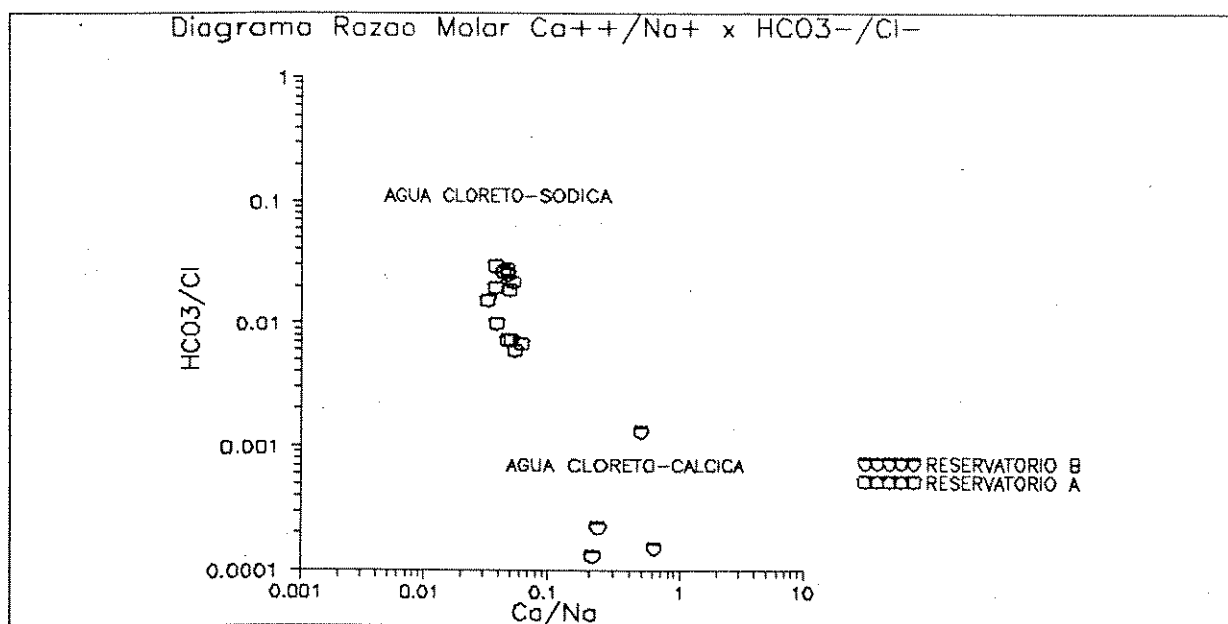


Fig. V.3 - Gráfico das razões  $Ca^{++}/Na^{+} \times HCO_3^{-}/Cl^{-}$  mostrando a classificação das águas em cloreto-cálcicas e sódicas.

(maior do que 0,1) e cloreto-sódica (menor do que 0,1), respectivamente, associada ao petróleo. Na Figura V.4 observa-se

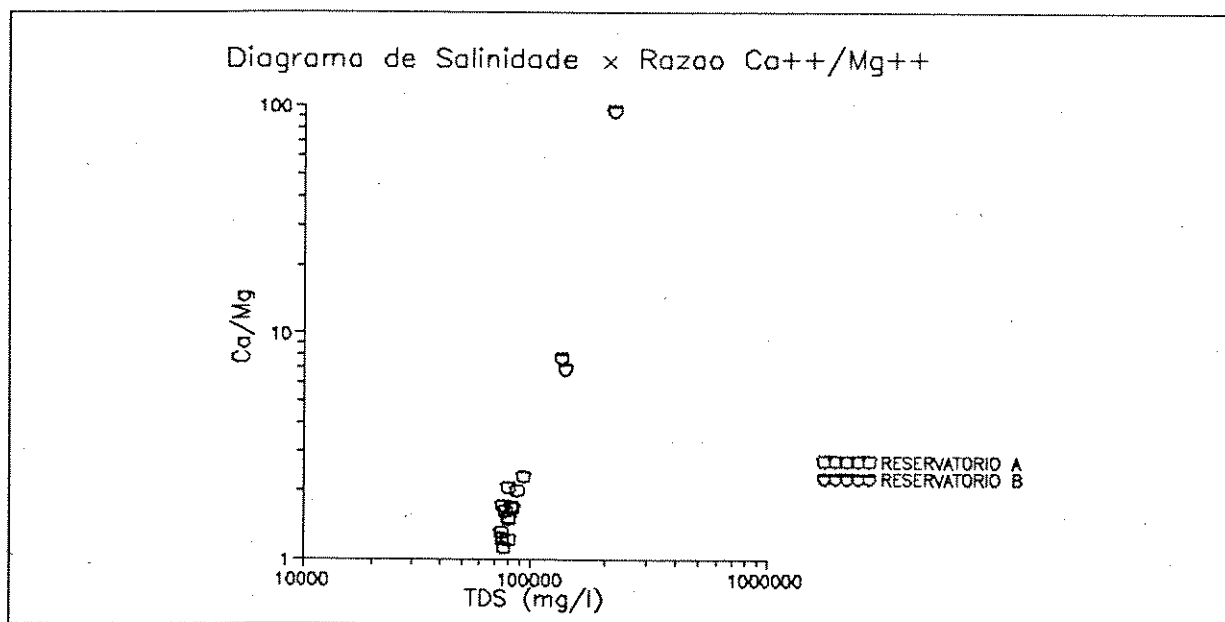


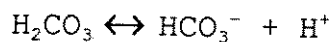
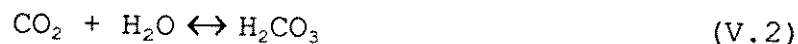
Fig. V.4 - Gráfico total de sólidos dissolvidos  $\times$  razão molar  $Ca/Mg$  mostrando o predomínio dos íons maiores.

que a razão  $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$  é sempre maior do que um (1,0), mostrando o nítido predomínio do íon cálcio em relação ao magnésio para os dois reservatórios.

### V.3 - O TAMPONAMENTO DO pH E A ALCALINIDADE

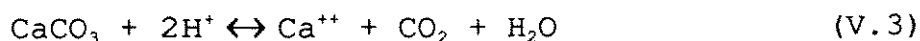
O potencial hidrogeniônico (pH) das soluções aquosas na maioria das bacias sedimentares deve situar-se próximo à neutralidade (White et al., 1963 in: Trudinger et al., 1985). Em superfície, um valor de pH maior do que 7,0 indica águas alcalinas, ao passo que menor do que 7,0 águas ácidas.

O influxo de água meteórica em reservatórios carbonáticos, como os aqui estudados, traz um excesso de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) dissolvido, que acidifica o meio segundo o sistema de Equações V.2, podendo controlar as reações de formação e consumo de minerais:



Se  $\text{CO}_2$  é adicionado ao sistema e as espécies têm concentração constante, a reação ocorrerá no sentido da direita para a esquerda, precipitando calcita para reestabelecer o equilíbrio no ambiente

(Equação V.3). Neste caso, o pH permanece constante, e é controlado por outras reações, envolvendo ácidos orgânicos ou silicatos (Hutcheon, 1990a).



Porém, se o pH é controlado pelas reações da Equação V.2 e gás carbônico é adicionado, haverá decréscimo do pH e dissolução de calcita.

Os processos de dissolução e precipitação que ocorrem em um sistema são simplesmente uma expressão algébrica da energia livre de Gibbs para cada componente da reação (Hutcheon, 1990a). Para saber se uma determinada solução está em equilíbrio, utiliza-se a constante de equilíbrio termodinâmico ( $K_{sp}$ ), que é a razão entre as atividades dos produtos e a dos reagentes (Equação V.4).

$$K_{sp} = \frac{[a\text{Ca}^{++}] [p\text{CO}_2] [\text{H}_2\text{O}]}{[a\text{H}^+]^2 [\text{CaCO}_3]} \quad (\text{V.4})$$

A atividade é a medida da concentração efetiva de um produto ou reagente em uma reação química. Uma substância pura tem o valor de atividade igual a unidade, nas condições-padrão. Um sólido e um líquido, à  $P = 1\text{atm}$  e a uma determinada temperatura, também possuem uma atividade igual a unidade (Garrels & Christ, 1965). Logo, para

$[CaCO_3] = [H_2O] = 1$ , o equilíbrio é dado pelas atividades do cálcio ( $[Ca^{++}]$ ), do gás carbônico e do hidrogênio ( $[H^+]$ ). A atividade do  $CO_2$ , ou fugacidade, por ser um gás, é expressa pela pressão parcial deste gás ( $[pCO_2]$ ).

O equilíbrio de um sistema é definido pelo índice de saturação (SI) da água com relação às fases minerais existentes (Hutcheon, 1990a). Este índice (Equação V.5) é o logaritmo da razão entre o produto das atividades iônicas (IAP) e a constante de equilíbrio ( $K_{sp}$ ).

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (V.5)$$

Segundo a Equação V.5, se os valores obtidos são positivos ( $SI > 0$ ) a solução está supersaturada com relação ao mineral em questão. Quando  $SI = 0$  tem-se água e rocha em equilíbrio (saturada), e quando  $SI < 0$ , a solução é subsaturada, indicando possível dissolução de minerais.

Antes de analisar o pH das águas das formações amostradas, cabe lembrar que não se submeteu nenhuma das duas, até a presente data, a programas de recuperação suplementar.

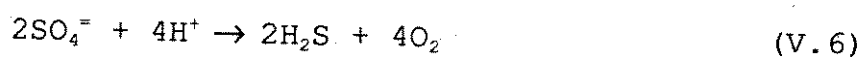
Nos dois reservatórios estudados, os dados de pH apresentam variações significativas com relação ao grau de acidez das suas águas. O histograma (Figura V.5) mostra a baixa variabilidade dos valores medidos no reservatório A, situando-se a média em 7,19 @ 25°C, o que permite concluir sobre a não acidez das águas. O gráfico

da distribuição de frequências do reservatório B indica maior variabilidade dos dados, com média em 5,85 @ 25°C, sugerindo uma acidez mais acentuada deste meio.

O grau de acidez das águas pode ser atribuído não só à presença de dióxido de carbono dissolvido na água, como também à presença e ao teor de H<sub>2</sub>S existente em solução.

No reservatório A, onde a origem deste gás é devida à ação bacteriana, pode-se dizer que o pH se aproxima da neutralidade durante o desenvolvimento das bactérias anaeróbicas. Elas crescem em águas cujo pH ótimo situa-se entre 7,0 e 8,5 (Birnbaum & Wireman, 1984). O gás que elas produzem ao quebrar os íons sulfato pode abaixar estes valores ainda mais, porém a taxa e o teor de H<sub>2</sub>S produzido não são suficientes para acidificar a água. O pH da solução pode aumentar ou diminuir, comprovadamente, conforme o tipo de hidrocarboneto utilizado pela bactéria durante a redução do sulfato (Machel, 1987).

No reservatório B, onde a gênese do H<sub>2</sub>S é por redução termoquímica dos sulfatos, as concentrações geradas deste gás são bastantes significativas. O gás sulfídrico encontra-se parcialmente dissolvido na água. A Equação V.6 mostra a reação de redução do sulfato, que gera o H<sub>2</sub>S, controlando o pH:



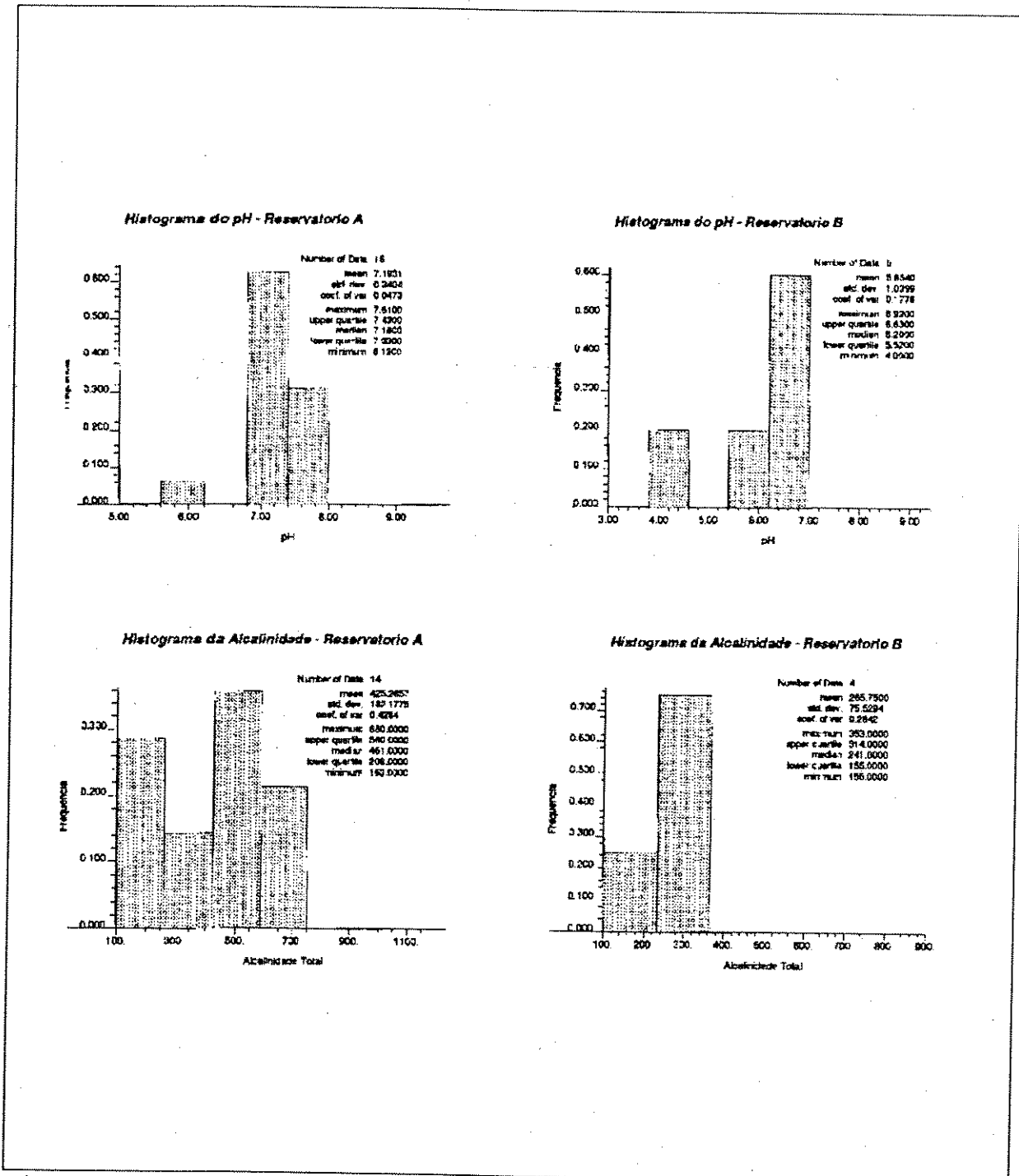


Fig. V.5 - Diagramas de distribuição de freqüências do pH e da alcalinidade total de carbonatos, a T=25°C e P=1bar, unidade mg/l, para os reservatórios A e B.

Assim, o gás sulfídrico, como no exemplo do gás carbônico,



pode ser responsável pelo tamponamento do pH, controlando o equilíbrio do sistema através da dissolução e da precipitação das fases minerais.

A alcalinidade é a capacidade que uma água tem de neutralizar ácidos e não sua pela propriedade de ser alcalina ou básica. Existem dois tipos de alcalinidade que medem o conteúdo de ânions hidrolizados: a) alcalinidade total dos carbonatos (TAC), que se refere ao consumo total dos íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  até um pH = 4,5; b) alcalinidade total (TA) relativa ao consumo total de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  até um pH = 8,3.

Nas águas de formação produzidas com o óleo, a  $T=25^\circ\text{C}$  e  $P=1\text{bar}$ , o tipo de alcalinidade determinada em campo foi a TAC. Os valores encontrados são compatíveis com a variação do pH das mesmas. Ou seja, comparando-se os quatro histogramas da Figura V.5, observa-se que a alcalinidade no reservatório A apresenta valores de 461mg/l em média e pH médio de 7,19. No reservatório B a alcalinidade média é de 241mg/l, a qual corresponde um pH médio de 5,85. Esta relação direta entre alcalinidade e pH é esperada, pois quanto mais alcalino for o fluido contido no meio poroso, maiores devem ser os valores do pH.

A relação entre alcalinidade e sistemas que envolvem geração de  $\text{H}_2\text{S}$  é bastante variável. Existem muitas evidências geológicas para um aumento da alcalinidade dos carbonatos em solução e para a precipitação destes, como resultado da redução dos sulfatos, em

vários ambientes diagenéticos (Machel, 1987, Bottrel et al., 1991). Um exemplo é o consumo de compostos orgânicos reativos, como o metano, os alcanos e os alcenos, formando o sulfeto de hidrogênio e aumentando a alcalinidade (Equação IV.3).

Outras reações consomem o bicarbonato, diminuindo o valor da alcalinidade do meio, e dissolvem a anidrita para gerar  $H_2S$  (Equação IV.5).

Introduziu-se os dados de pH e alcalinidade determinados a temperatura ambiente, no momento da coleta da amostra, no programa de modelagem geoquímica SOLMINEQ.88, para serem recalculados para as condições do reservatório. Este programa oferece algumas opções para efetuar esta conversão, tendo sido usadas duas delas.

Na primeira fez-se variar o pH até atingir o equilíbrio com uma fase mineral carbonática, no caso a calcita. Esta opção apenas recalcula o pH, de acordo com a especiação, para as condições de subsuperfície. A segunda opção consistiu em adicionar gás carbônico ( $CO_2$ ) de volta à solução, pois este é volátil e tende a se desprender com a perda de pressão do reservatório até a superfície. O programa faz uma série de iterações para calcular a molalidade suficiente de  $CO_2$  para manter o sistema em equilíbrio, até atingir o valor de moles de  $CO_2$  que satura a solução com o mineral de carbonato escolhido; força-se o equilíbrio com a calcita ( $SI=0$ ), ajustando-se o pH conforme a molalidade de  $CO_2$  necessária.

Na Figura V.6 são apresentados os resultados do pH medido no campo e recalculado para as condições de subsuperfície (doravante chamado de convertido), para o reservatório A, e do pH ajustado pelo incremento de massa de  $\text{CO}_2$ , para as condições de subsuperfície. Verifica-se que para qualquer um desses conjuntos de dados, o pH não varia com o aumento da atividade do íon cloreto, apresentando limites bem distintos de valores entre o medido e o ajustado. No reservatório A parece haver uma sutil separação do pH ajustado, em torno de 5,6, com os valores superiores relacionados aos poços situados nas bordas do campo e os de pH menores que 5,6 relativos aos poços do centro.

Porém, analisando o gráfico do pH pelo logaritmo da atividade do íon sulfato (Figura V.7), especulações podem ser feitas quanto a esses subgrupos. Os poços foram rearranjados ao longo do eixo x, permitindo dizer que a variação do pH é desprezível. Isto porque a atividade bacteriana reduz os sulfatos, tornando os resultados desse gráfico meras inferências. O pH não apresenta tendência de crescimento com a variação da concentração efetiva dos íons no atual estágio de produção do campo, apesar de o pH variar com a temperatura.

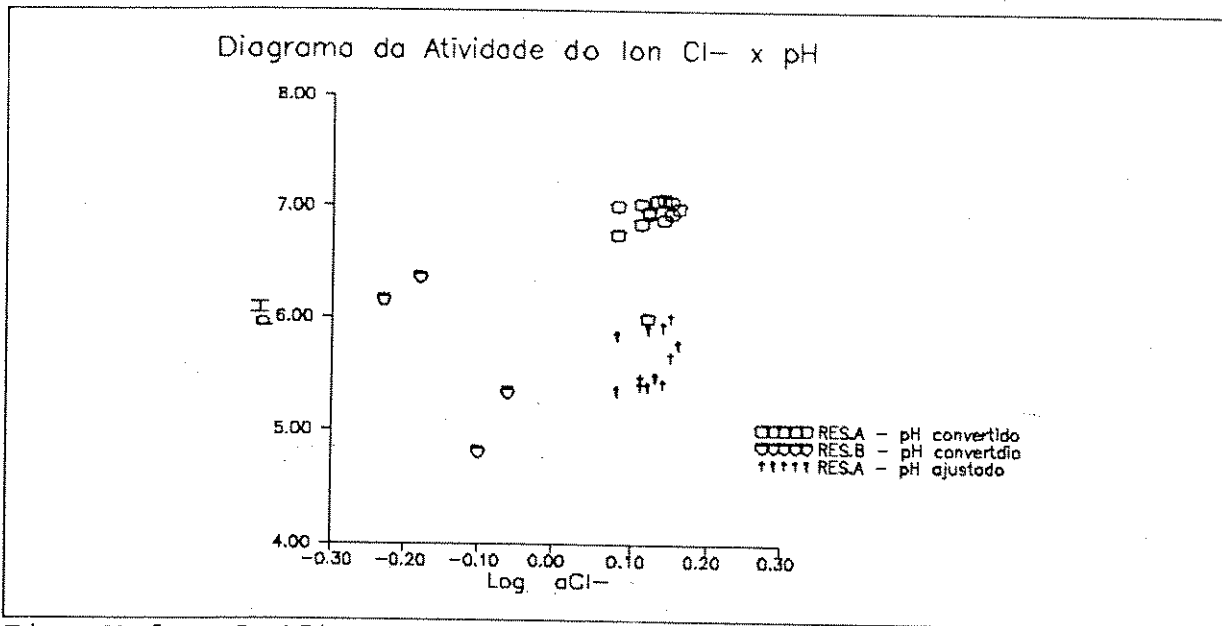


Fig. V.6 - Gráfico pH x log [aCl<sup>-</sup>] com pH convertido para as condições dos reservatórios A e B, e ajustado pelo programa SOLMINEQ.88, opção adição de CO<sub>2</sub> equilíbrio com calcita.

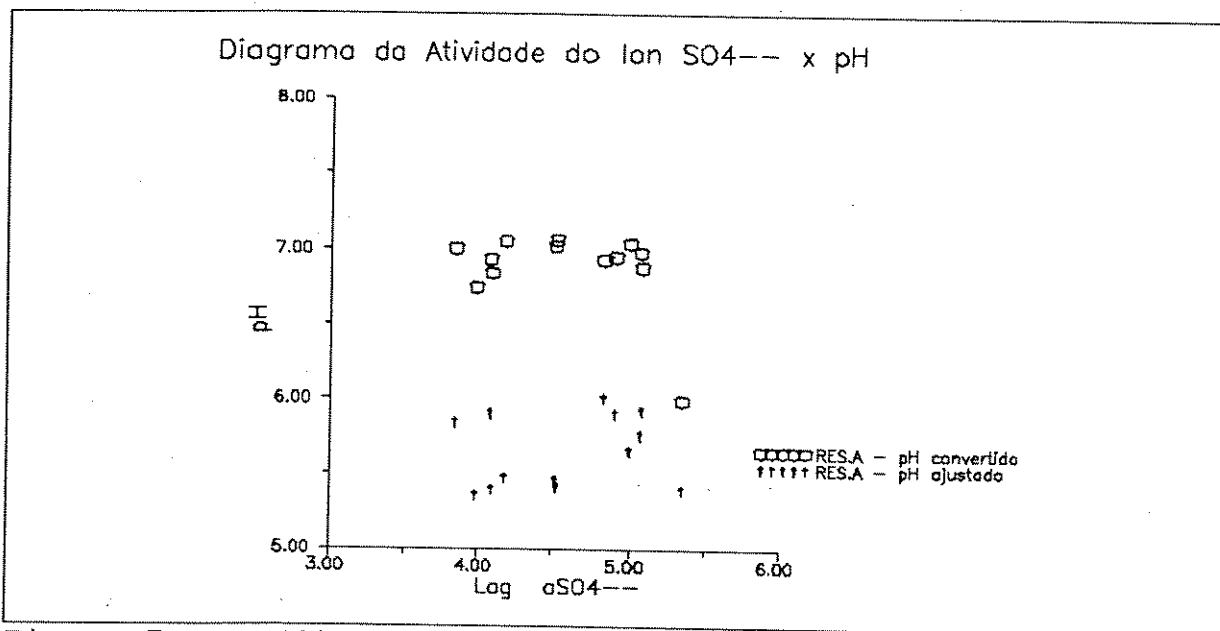


Fig. V.7 - Gráfico pH x log [aSO<sub>4</sub><sup>--</sup>] mostrando o pH convertido para as condições do reservatório A e ajustado pelo SOLMINEQ.88.

## **V.4 - MOVIMENTAÇÃO DE FLUIDOS**

Neste tópico são discutidos os processos interligados à dinâmica dos fluidos em subsuperfície. Os parâmetros de acompanhamento da produção como a razão água-óleo, o BSW e as pressões, são algumas das valiosas informações para monitorar a movimentação dos fluidos nos reservatórios.

No que tange a geoquímica, o mapeamento da distribuição das espécies conjugado a um programa computacional capaz de simular a mistura de fluidos de composições distintas, permite caracterizar estes fluidos, monitorar o avanço da frente de águas e prever as reações entre rocha e fluido, que ocorrem para manter o sistema em equilíbrio.

Este tipo de caracterização, no entanto, depende de uma amostragem qualitativa e quantitativa dos fluidos, por isso este ítem restringe-se ao reservatório A.

### **V.4.1 - Distribuição das Espécies**

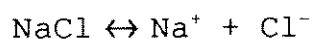
A distribuição das espécies ao longo do campo reflete o estado de homogeneização em que o sistema se encontra. Caso a condição de homogeneização não seja satisfeita, pode-se formular a hipótese da água do reservatório estar sofrendo mistura com outro fluido externo ao campo, e/ou reações entre fluido e rocha estarem depletando ou concentrando o teor das espécies na água original do

reservatório.

Parte-se do princípio que, se o sistema for fechado e estiver em equilíbrio, as espécies devem apresentar distribuição homogênea e não variável. Para compreender essas reações iônicas entre as águas, avaliou-se o comportamento através de mapas que facilitam a sua visualização espacial.

No entanto, tal padrão de comportamento não é observado para algumas espécies. A Figura V.8 mostra que a salinidade, por exemplo, cresce no sentido de W-NW para E-SE, sendo a mesma tendência apontada para os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{SO}_4^-$  (Figuras V.9, 10 e 11). A porção leste do campo é limitada por uma falha lístrica, derivada de movimentação halocinética, que atinge profundidades correspondentes à camada de sal subjacente à Formação Macaé. O mapa de pressão do reservatório não permite deduzir se esta falha ainda é ativa no que tange à movimentação de fluidos, pois não se verifica aumento de pressão nos poços próximos à falha.

No entanto, as análises químicas das águas recuperadas indicam uma existência efetiva de fluxo de águas mais salinas e ricas em  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{SO}_4^-$ . Essas águas provêm da dissolução da camada de anidrita e de halita ( $\text{NaCl}$ ), que é o sal predominante (Equação V.7).



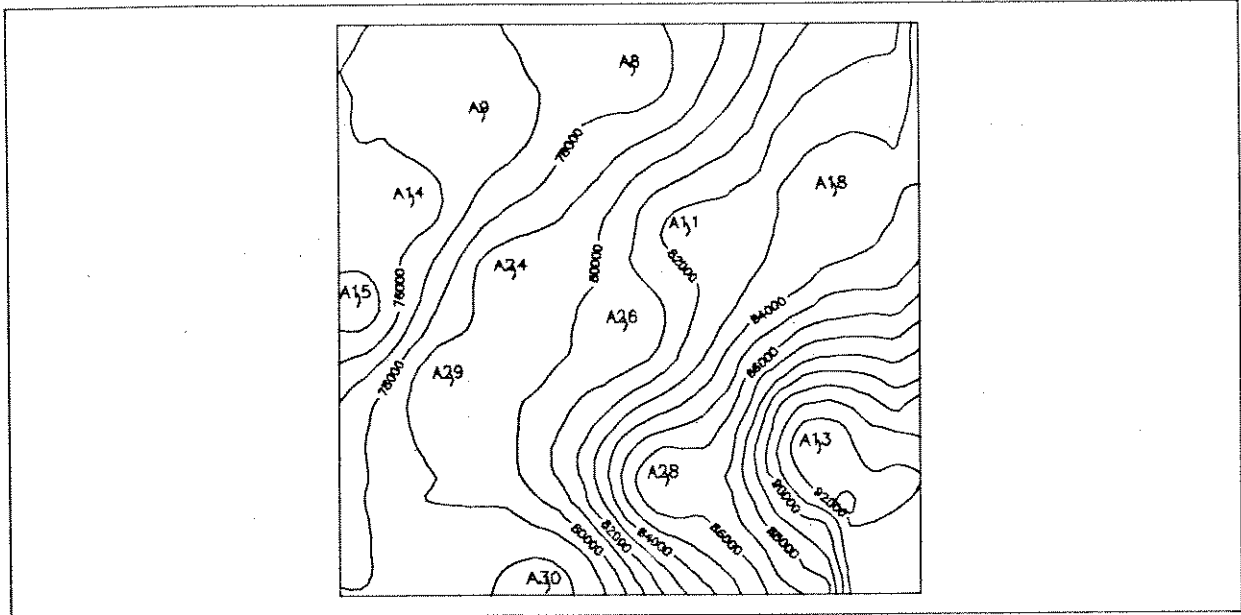


Fig. V.8 - Mapa de variação da salinidade (TDS). Valores calculados por SOLMINEQ.88 na temperatura do reservatório A. IC = 1000mg/l.

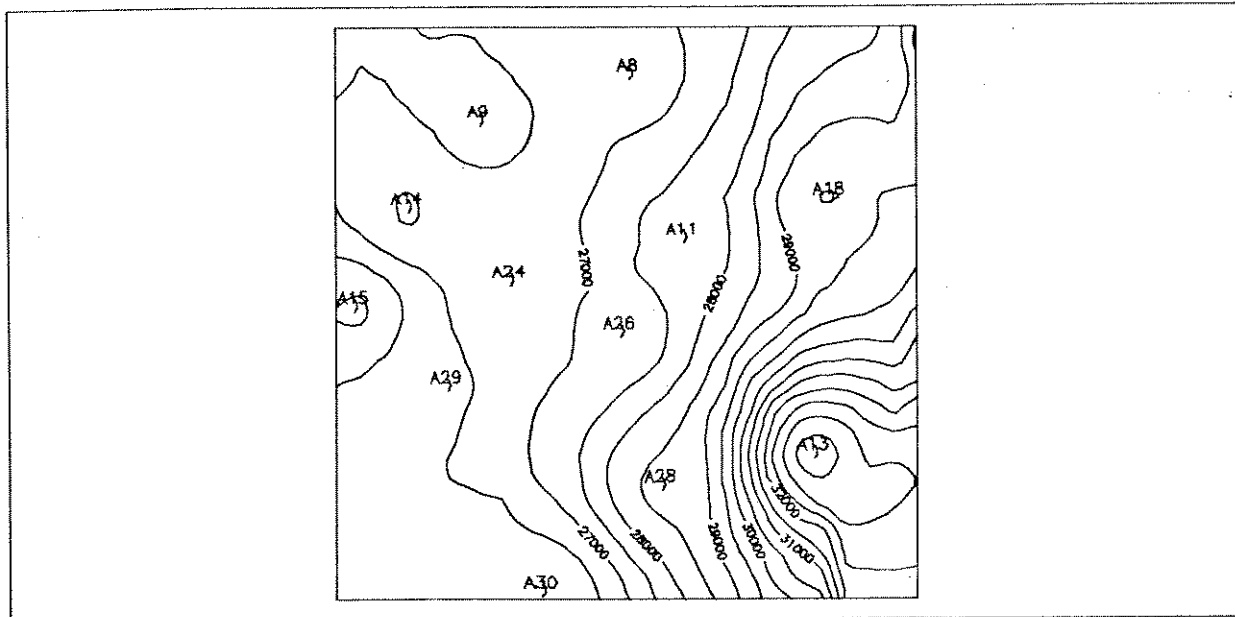


Fig. V.9 - Mapa de variação do íon Na<sup>+</sup>. Valores obtidos com SOLMINEQ.88 na temperatura do reservatório A. IC = 500mg/l.

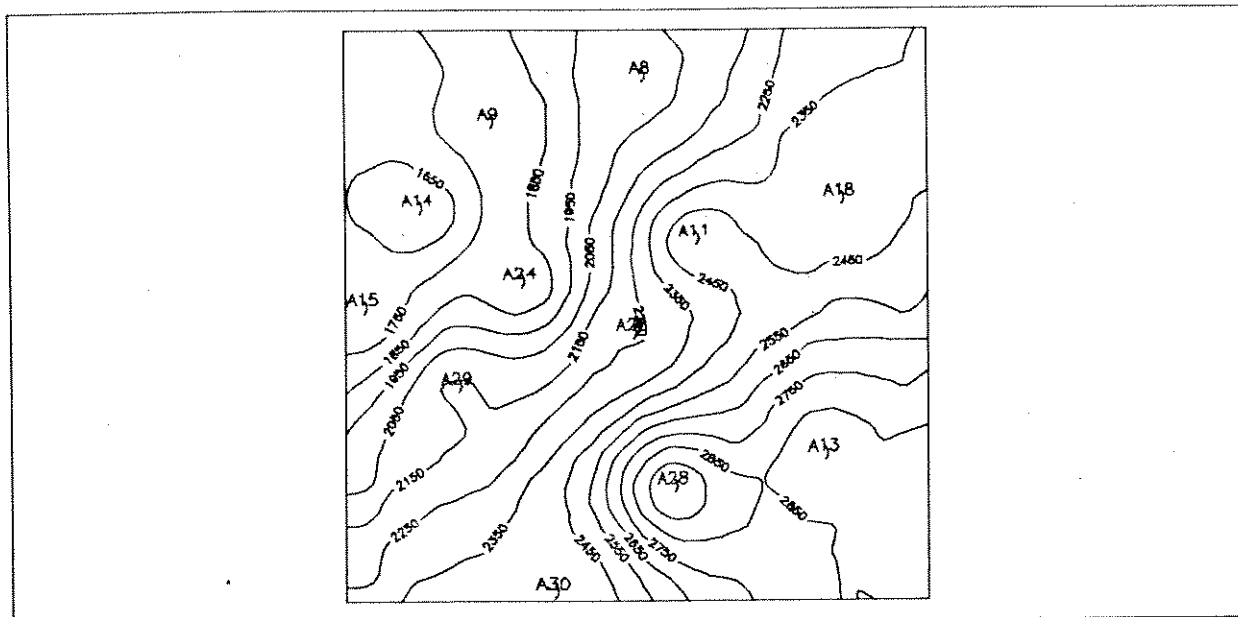


Fig. V.10 - Mapa de variação do íon  $\text{Ca}^{2+}$ . Valores calculados pelo SOLMINEQ.88 na temperatura do reservatório A. IC = 100mg/l.

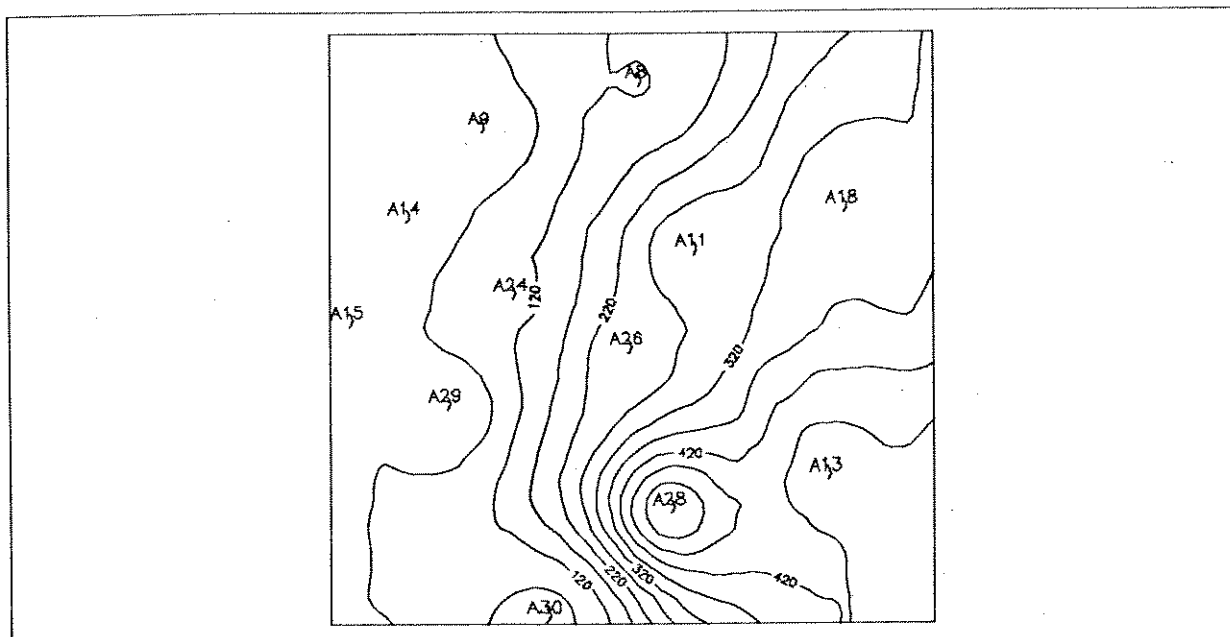


Fig. V.11 - Mapa de variação de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . Calculados pelo SOLMINEQ.88 na temperatura do reservatório. IC = 50mg/l.



A água proveniente da falha estaria se misturando à água do reservatório, alterando a composição da mesma, e podendo desencadear reações químicas de interação rocha-fluido na tentativa de reestabelecer o equilíbrio do sistema. A produção contínua do campo extrai petróleo com altos percentuais de água, criando um espaço que facilita o avanço da água mais salina e do aquífero de fundo.

O íon  $K^+$  aparenta ter um sutil decréscimo nas suas concentrações, em direção à borda oeste, não fosse pelo valor determinado no poço A11. O  $Mg^{++}$ , ao contrário dos demais íons, não apresenta nenhuma tendência de crescimento, distribuindo-se com as suas menores concentrações nas bordas do campo. Esta distribuição é, provavelmente, um reflexo de reações químicas que envolvem essas espécies no sistema água-rocha.

Se este comportamento resultasse apenas de uma mistura entre duas águas de composições distintas, esperaria-se um decréscimo linear das espécies em direção às menores concentrações, como o que aparentemente acontece com o sódio.

As heterogeneidades das águas caracterizam então, a mistura de fluidos de composição e origem distintas. Para monitorar a dinâmica desse processo de mistura observou-se as características estruturais do reservatório. Para avaliar as implicações

decorrentes daquele processo, efetuou-se a modelagem geoquímica do reservatório A.

#### V.4.2 - Influxo de Águas

A Figura V.12 apresenta o mapa de localização dos poços amostrados no topo da Formação Macaé, com as principais feições estruturais delineadas. As águas coletadas nesses pontos foram submetidas ao programa SOLMINEQ.88 para que seus parâmetros físico-químicos fossem recalculados para as condições de subsuperfície. Com isso, as águas tornam-se uma potente fonte de informações sobre as condições de equilíbrio dos sistemas água-rocha.

Praticamente todos os poços encontram-se canhoneados na mesma fácies de melhor permo-porosidade, a fácies-perfil 1 (Baumgarten & Scuta, 1988, Guimarães et al., 1993). A profundidade do intervalo canhoneado não implica em variações nas concentrações iônicas. A salinidade não aumenta com a maior profundidade do canhoneio, mostrando um padrão aleatório (Figura V.13).

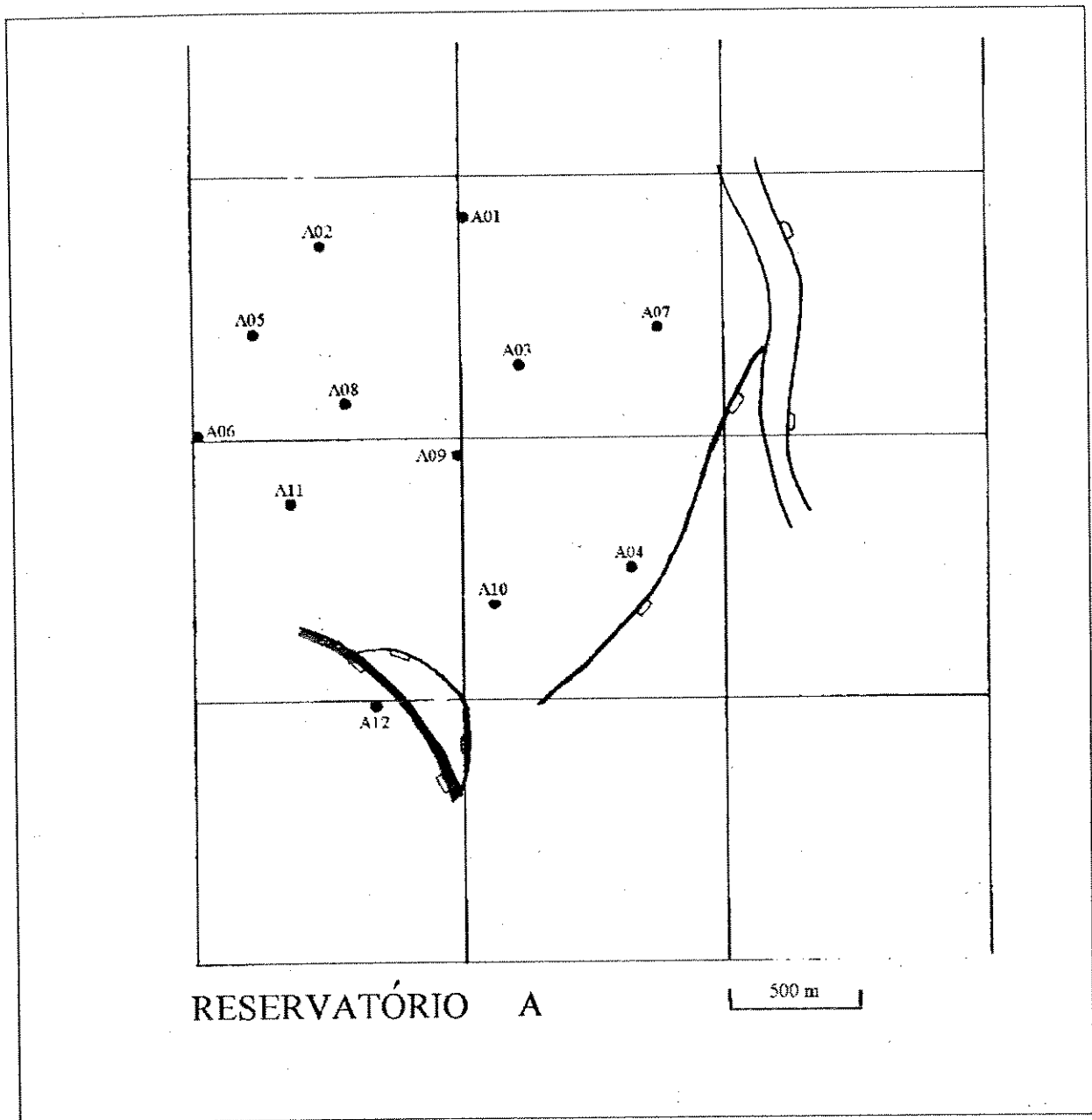


Fig. V.12 - Mapa de localização dos poços amostrados no topo da Formação Macaé (Reservatório A) para análises de laboratório de água e gás, apresentando também as principais falhas. Escala vertical = horizontal.

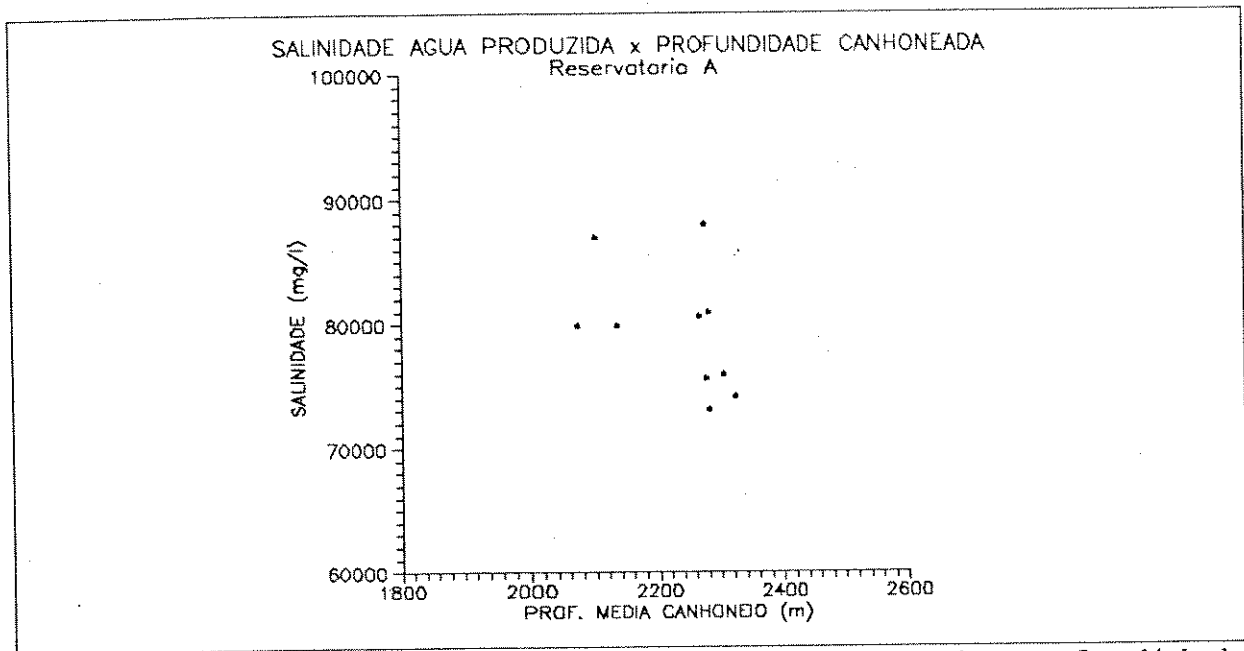


Fig. V.13 - Variação da salinidade em função da profundidade canhoneada. Notar o padrão aleatório da nuvem de pontos indicando a não correlação destas duas variáveis.

No reservatório A, os poços situados na borda oeste são portadores de águas menos salinas, e as fácies de *grainstones* canhoneadas mergulham diretamente para o aquífero, aumentando a possibilidade de que, com a produção destes poços, ocorra uma ascensão mais efetiva do aquífero de fundo (Figura V.14). Isto pode ser confirmado pela análise do mapa de distribuição da razão água-óleo (Figura V.15), que apresenta seus maiores valores nesta porção oeste do campo. Este mapa indica que a contínua produção do campo, com o passar do tempo, recupera mais água, proporcionalmente aos volumes de óleo originalmente produzidos, na região oeste do campo.

São informações deste tipo que indicam haver um influxo de água por: a) ascensão do aquífero através das cavernas e fraturas

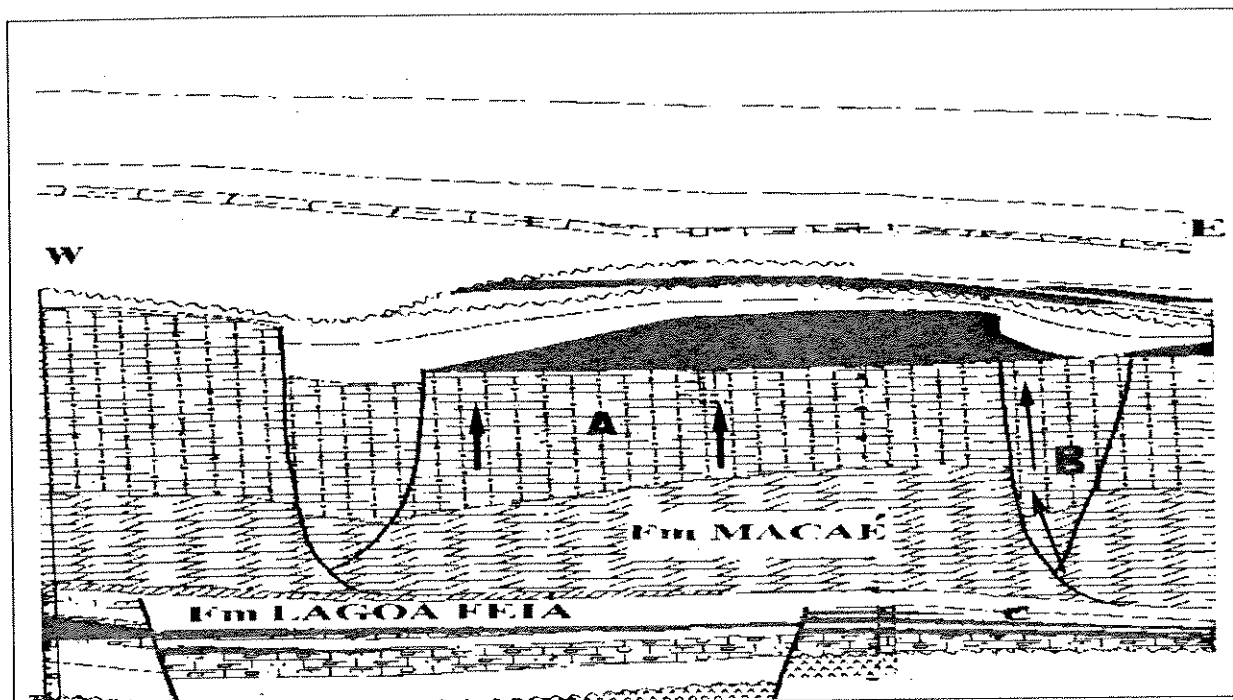


Fig. V.14 - Seção esquemática do reservatório A. Notar mergulho suave em direção ao aquífero, a oeste e abrupto em direção à falha, a leste. (A) ascensão do aquífero de fundo; (B) influxo pela falha.

da rocha e/ou, b) migração de águas, externas ao campo, pela falha da borda leste, como sugerem os dados de águas (vide Figura V.14).

O mapa de BSW (Figura V.16) também apresenta as maiores proporções de água nesta área. Entretanto, esta quantidade de água contida no óleo, apesar dos seus altos valores, não varia significativamente ao longo do campo. Esta informação não reflete o influxo do aquífero como a razão água-óleo.

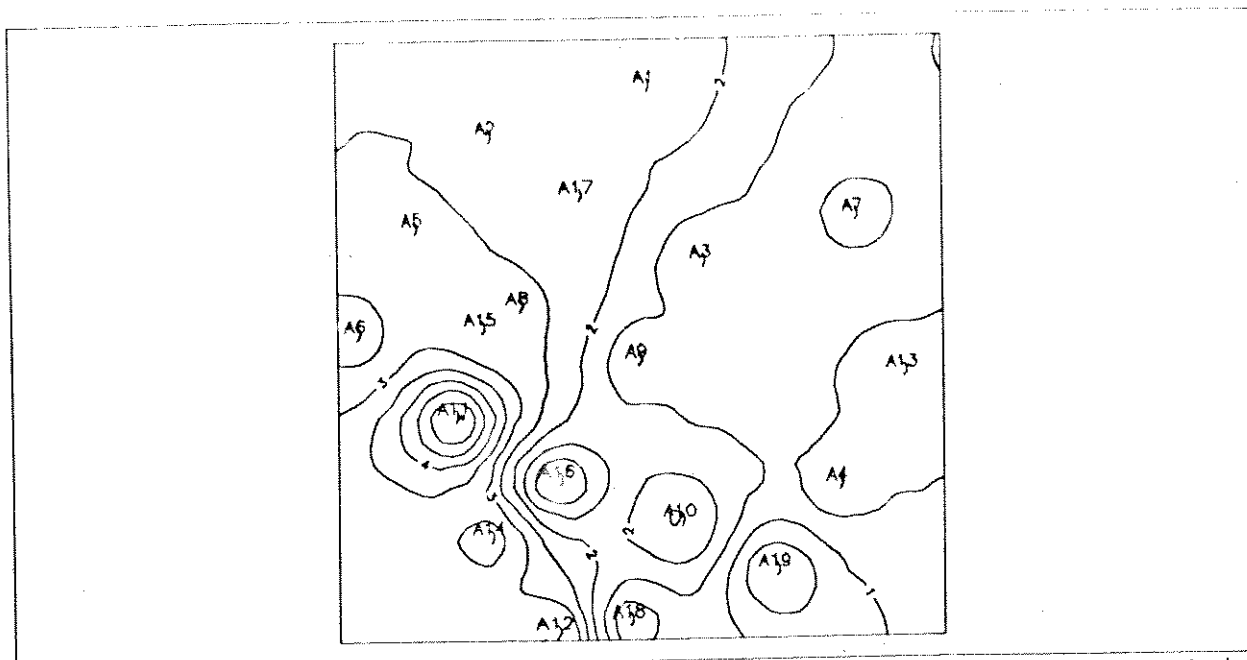


Fig. V.15 - Mapa de contorno da razão água-óleo do reservatório A mostrando que há maiores quantidades de água na porção oeste do campo.  $IC=0,5m^3/m^3$ .

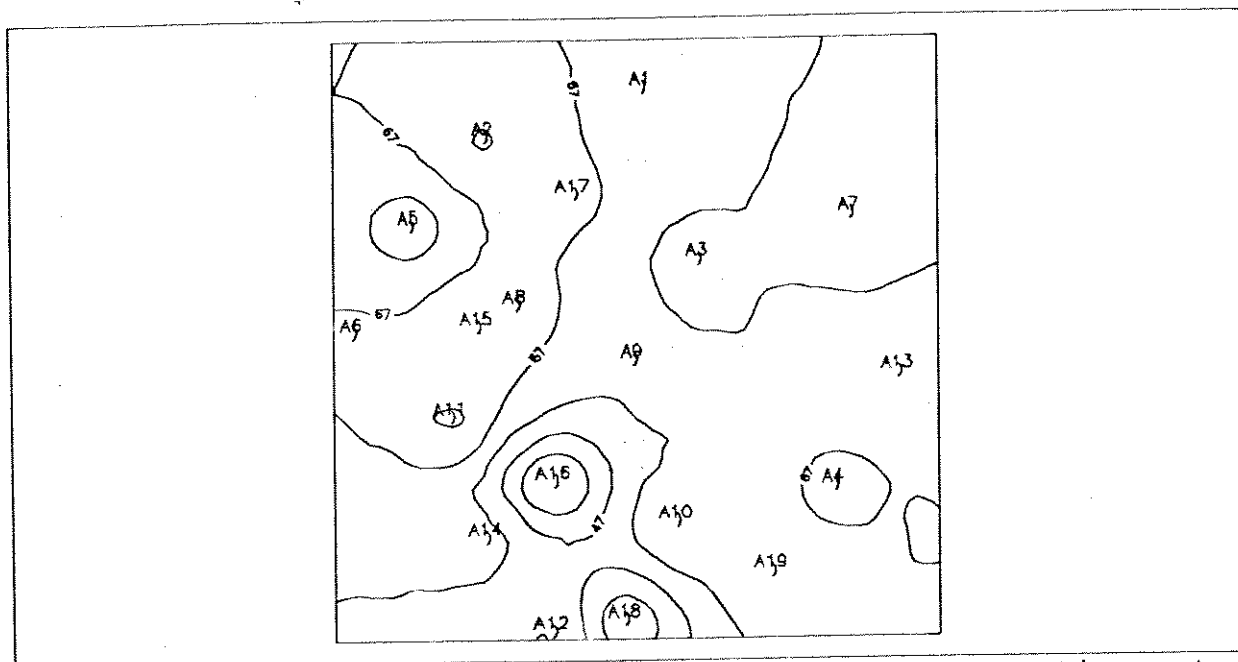


Fig. V.16 - Mapa de contorno do BSW mostrando que, praticamente, o volume de água no óleo é constante e, em média 55%.  $IC=10\%$ .

### V.4.3 - Misturas de Águas

A fim de estudar os processos de mistura (*mixing*) que ocorrem no reservatório, foram confeccionados gráficos para observar o comportamento das espécies em relação às duas águas misturadas.

A mistura de águas é um fenômeno que pode acontecer naturalmente ou ser induzido, em subsuperfície, pela injeção de água ou vapor. O mecanismo se baseia em misturar duas águas de composições iniciais distintas. Com a evolução do processo, diferentes proporções dos dois componentes se misturam, segundo um caráter linear (vide Equação V.8), até que a mistura final seja homogênea.

A partir dos resultados analíticos das águas do reservatório A, percebeu-se uma variação natural dos componentes. Efetuou-se então um estudo para reconhecer se havia linearidade nesse processo de mistura, ou se mais de dois componentes com propriedades químicas distintas estariam atuando no sistema.

Para tal procedimento, selecionaram-se alguns pares de poços situados em extremos opostos do campo. Dessa forma, relacionaram-se águas menos e mais salinas. Ao se plotar as concentrações de cloreto com o sódio para uma destas misturas, observou-se que os poços A04, A05 e A07 posicionavam-se distantes da reta da mistura ideal (Figura V.17). Estes três poços representam águas com o maior erro analítico calculado, respectivamente 10,0%, 6,3% e 7,2%. Supondo-se que o cátion  $\text{Na}^+$  tenha sido o responsável por estes

erros, corrigiu-se graficamente as suas concentrações, mantendo constante as concentrações de  $\text{Cl}^-$ . Os novos valores lidos naquele gráfico, foram reintroduzidos no programa SOLMINEQ.88.

O resultado deste procedimento foi satisfatório, diminuindo os percentuais de erro para -3,0%, -0,2% e -0,4%, respectivamente. Em função desta correção, obtiveram-se valores diferentes de salinidade (em mg/l), a saber: 88.030 (A04), 73.319 (A05) e 81.030 (A07). Este declínio se deve à redução do teor de  $\text{Na}^+$ , de 33.760mg/l para 28.875mg/l (A04), 27.070mg/l para 25.125mg/l (A05) e 29.520mg/l para 27.000mg/l (A07).

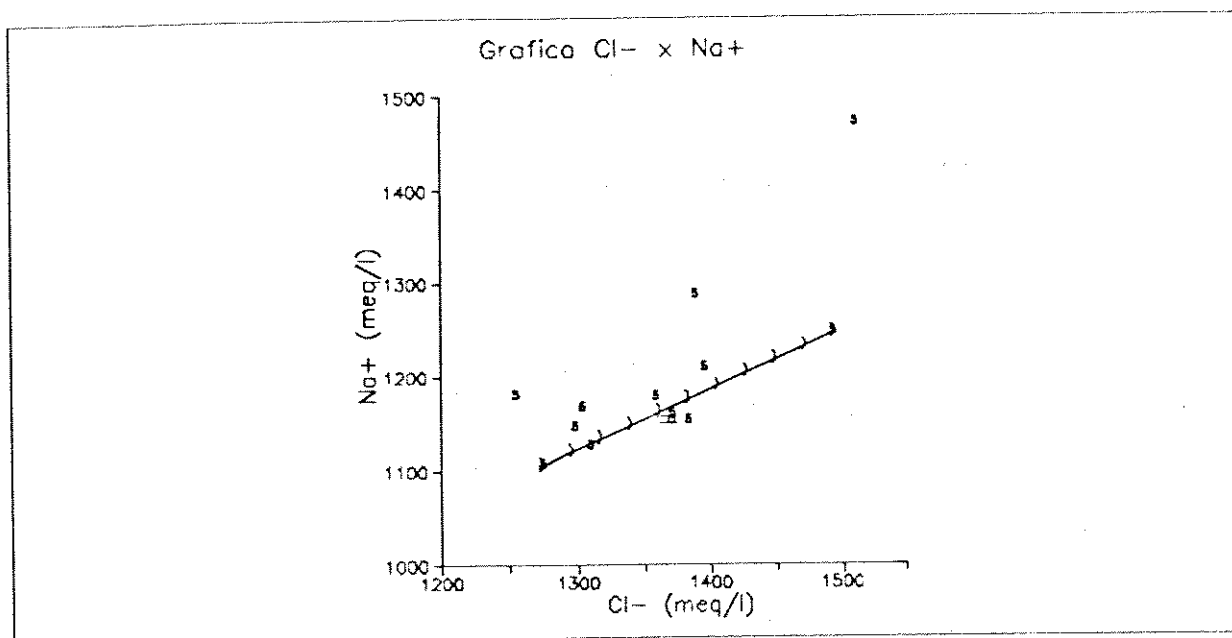


Fig. V.17 - Gráfico  $\text{Cl}^- \times \text{Na}^+$  mostrando a reta de mistura ideal entre dois fluidos e com três valores discrepantes devidos a erros de determinação analítica do sódio.

A versão executada do programa SOLMINEQ.88 está equipada com uma opção de mistura de duas águas, que permite ao usuário



monitorar parâmetros como a concentração, atividade e demais propriedades das águas, em quaisquer proporções de mistura. Para tanto, são requeridas informações tais como as características físico-químicas dos dois fluidos, o número de misturas que se deseja realizar e as percentagens de acréscimo de cada água.

O programa utiliza a Equação V.8 para determinar as concentrações iônicas, a partir das concentrações das espécies e de suas proporções na solução.

$$[I]_{AB} = \frac{[I]_A \cdot A\% + [I]_B \cdot B\%}{100\%} \quad (V.8)$$

onde:

$[I]_{AB}$  = concentração de um íon qualquer na mistura de duas águas A e B;

$[I]_A, [I]_B$  = concentração de um íon qualquer na água A ou B;

$A\%, B\%$  = proporção das águas A e B misturadas ( $A + B = 100\%$ )

Optou-se por avaliar o processo de mistura a cada 10% de água acrescentada ao poço e analisar graficamente o comportamento de cada espécie em relação à mistura.

Os diagramas que inter-relacionam as concentrações e os íons cloreto propiciam a interpretação dos complexos sistemas de interação rocha-fluido e fluido-fluido. São plotados, em geral, com o íon cloreto na abscissa para se comparar as espécies de forma

análoga. Isto porque o cloreto é considerado uma espécie conservativa, por não participar em reações de oxi-redução, não formar sais de baixa salinidade e por pertencer a estrutura iônica de muitos poucos minerais dificultando, assim, a sua remoção ou liberação em meio aquoso.

A mistura ideal das águas das bordas leste e oeste, mais e menos salinas respectivamente, é representada nos gráficos em questão como uma reta, cujos extremos representam as concentrações destas próprias águas. Quando são plotados os valores medidos nos demais poços nestes mesmos gráficos, obtidos por regressão linear (linha tracejada), percebe-se que, para alguns íons, não há uma coincidência dos valores medidos com os teóricos.

Para a interpretação das Figuras V.18 e V.19 serão definidos os critérios de convergência e divergência do ponto final. O poço que apresenta a menor concentração de cloreto será chamado ponto final (*end member*), por conter uma água com características semelhantes a da água original do reservatório. Quando a reta de mistura ideal e a de melhor ajuste se unem neste ponto diz-se que há convergência, do contrário tem-se a divergência. Segundo Abercrombie (1988), quando há convergência as águas misturadas tendem à composição da água original; na divergência os íons podem estar sendo subtraídos ou adicionados à solução por processos de interação rocha-fluido. A posição da reta de regressão linear, em relação à da mistura, permite inferir se a mistura está com excesso

(acima) ou deficiência (abaixo) de espécies dissolvidas.

A análise das Figuras V.18 e V.19 mostra que o processo de mistura entre as águas do leste e do oeste do reservatório A é evidente, com as concentrações dos íons se dispondo ao longo da reta de mistura ideal.

Na Figura V.18 os íons  $K^+$  e  $Sr^{++}$  são praticamente invariantes com as diferentes proporções da mistura, ou seja, os valores determinados analiticamente equivalem aos calculados pelo programa, mostrando que não está ocorrendo reação que envolva estes íons, e que as concentrações das águas são, praticamente, as mesmas. Porém, o mesmo não pode ser dito para os íons  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  e  $Mg^{++}$ , que mostram as retas de melhor ajuste convergindo para a reta de mistura ideal.

O caráter de convergência também é observado para o íon  $HCO_3^-$  (Figura V.19). No que tange ao íon  $SO_4^{=}$ , pode-se dizer que, devido ao processo de redução dos sulfatos por atividade bacteriana, não é possível avaliar a sua tendência em relação à mistura. As maiores concentrações de  $H_2S$  (Figura V.20) devem estar relacionadas às maiores quantidades de sulfato (Figura V.11).

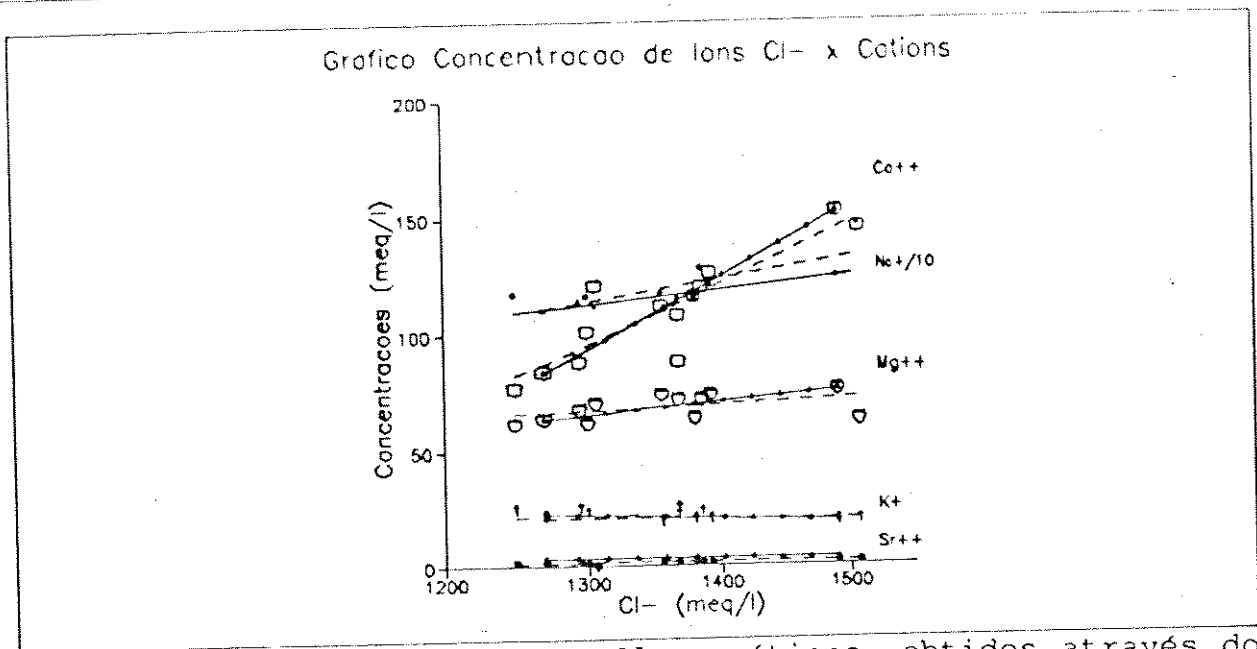


Fig. V.18 - Gráfico de íons Cl<sup>-</sup> x cátions, obtidos através do SOLMINEQ.88. Concentrações a nível do reservatório A.

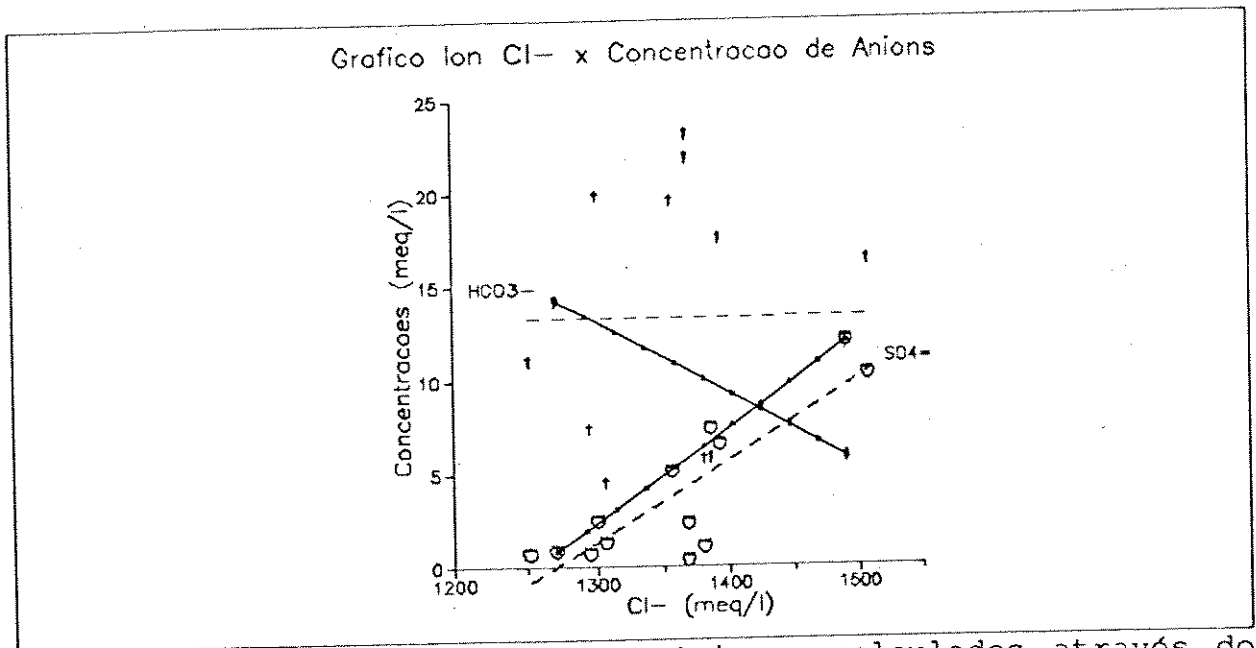


Fig. V.19 - Gráfico íon Cl<sup>-</sup> x ânions, calculados através do SOLMINEQ.88. Concentrações obtidas a nível do reservatório A.

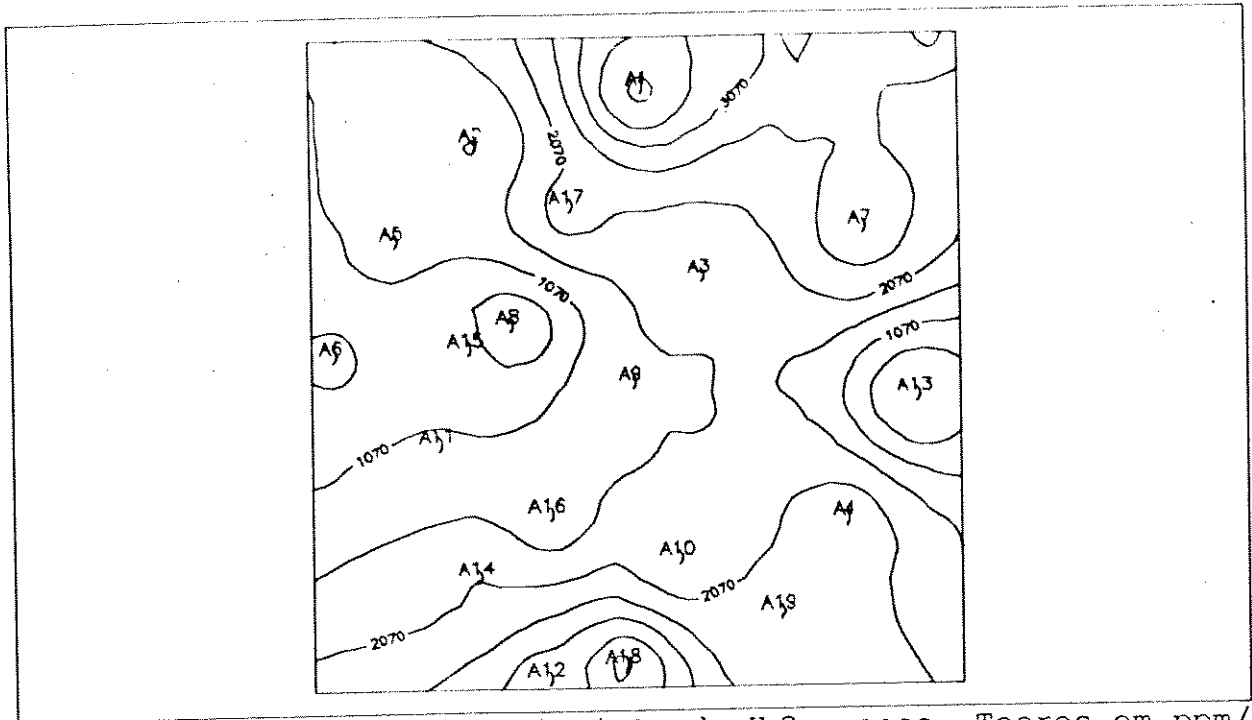


Fig. V.20 - Mapa da distribuição do H<sub>2</sub>S gasoso. Teores em ppm/volume determinados em campo. Notar a existência de elevados teores em áreas equivalentes às altas e baixas concentrações de sulfato (IC = 500ppm).

Porém, os mapas atuais de distribuição de H<sub>2</sub>S e SO<sub>4</sub><sup>=</sup> não mostram concordância entre si. Isto ocorre porque os íons que estão sendo trazidos através das falhas não foram ainda reduzidos, pois a reação não é imediata. O H<sub>2</sub>S presente é relativo a um SO<sub>4</sub><sup>=</sup> pretérito e coincide com os maiores teores de enxofre no óleo, segundo mapas de Cerqueira et al. (1993b).

#### V.4.4 - Interpretação e Discussão dos Resultados

A interpretação conjunta das Figuras V.18, 19 e 21 permitiu caracterizar dois tipos de águas de origem distintas no sistema e identificar a precipitação de minerais carbonáticos no reservatório. Estas águas foram classificadas como proveniente da falha e "irredutível", isto é, água intersticial na zona de óleo.

Na Figura V.21 a água pertencente ao aquífero subjacente ao reservatório é representada pelo poço A13, por se tratar de água coletada em testes de formação durante a fase de exploração do campo. Ela é caracterizada pelos baixos valores de alcalinidade (razão molar  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  alta  $\sim 290$ ) e de  $\text{Na}^+$  ( $\sim 1.103\text{meq/l}$ ).

A água proveniente da falha, recordando, possui elevada salinidade e é rica em íons  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Na}^+$ , sendo definida nos poços A07 e A10. Ela apresenta alcalinidade um pouco superior em relação a do aquífero (razão molar  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  moderada  $\sim 250$ ), chegando a valores bastante elevados (próximos de  $100\text{meq/l}$ ). O teor de  $\text{Na}^+$  varia em torno de  $1.250\text{meq/l}$ .

Como representante da água intersticial na zona de óleo, elegeu-se o poço A06 por se assemelhar ao A13, mas com variações em determinados íons devido aos processos de formação de  $\text{H}_2\text{S}$ . Os baixos teores de  $\text{Na}^+$  aí encontrados são equivalentes às baixas salinidades do aquífero, pois presume-se não haver nenhuma reação que faça uso deste íon. Geralmente, o íon  $\text{Na}^+$  participa de reações que envolvem minerais de argila, o que não é o caso. A alcalinidade elevada e

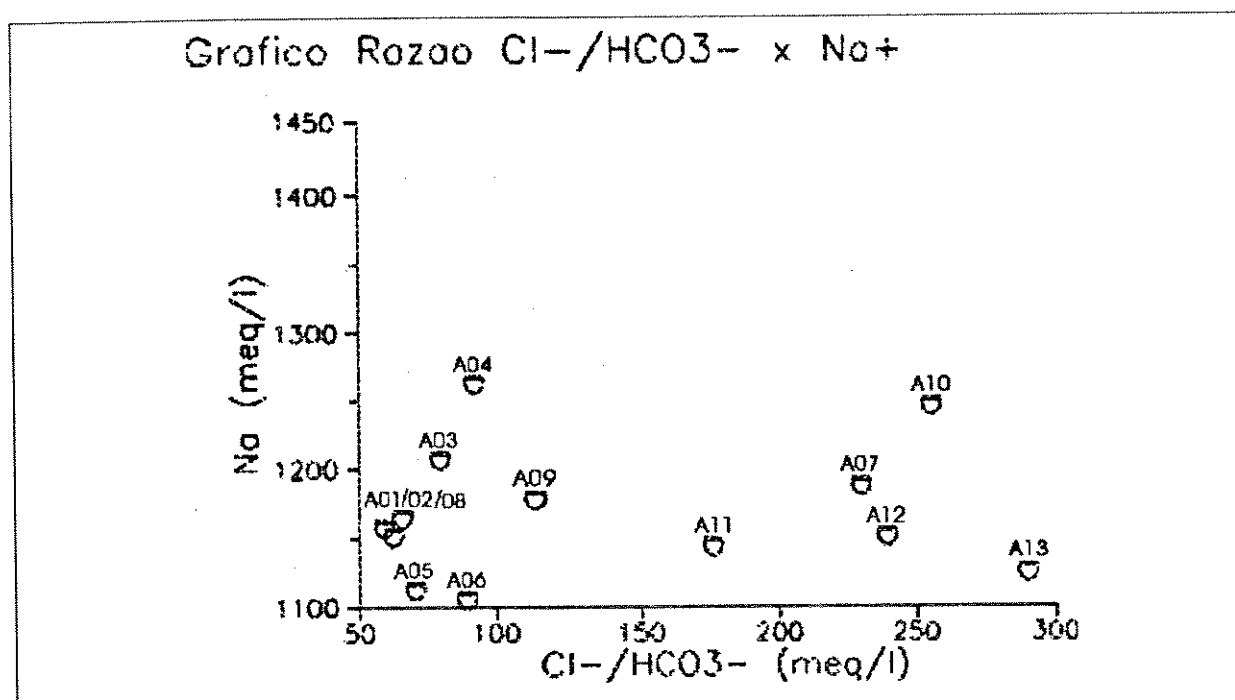
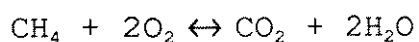
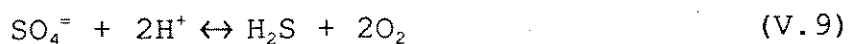


Fig. V.21 - Gráfico da razão  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  x íon  $\text{Na}^+$  em meq/l, para identificação das águas. Calculadas com SOLMINEQ.88

teores de cloreto semelhantes (razão molar  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  baixa < 100) na zona de óleo, podem ser explicados pela atividade das bactérias que vivem em meio alcalino reduzindo o sulfato e oxidando o metano, segundo o conjunto de Equações V.9:



Assim, espera-se que todas as amostras de água coletadas durante a fase de produção do reservatório apresentem alto  $\text{HCO}_3^-$ , pois o  $\text{CO}_2$  reage com a água segundo o sistema de Equações V.2.

Excetua-se as dos poços próximos à falha devido ao alto grau de contaminação dessas águas.

Outro fator que corrobora serem as águas intersticiais mais alcalinas que as demais é de cunho geológico. Os poços da porção central têm maior permo-porosidade por corresponderem ao topo do banco carbonático que ficou exposto ao influxo de água vadosa rica em  $\text{CO}_2$ . Como visto nas Equações V.2, se há  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , forma-se um ácido fraco, que, ao se dissociar, contribui para aumentar a alcalinidade do meio.

As águas serão agrupadas por suas características para se avaliar as porções do campo sujeitas às movimentações efetivas do aquífero de fundo e da migração pela falha. A princípio, todos os poços apresentam alguma parcela de contribuição de água do aquífero, devido à produção do campo, o que nem sempre é perceptível nos gráficos.

Os poços A03, A09, A11 e A12 apresentam nítidas evidências de processos de mistura dessas águas. O A03 e o A09 mostram indícios de mistura com águas da falha, como o aumento de sódio e de alcalinidade. O A11 e o A12 sugerem maiores proporções de água intersticial, pois a razão molar  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  está mais alta que nos poços A03 e A09.

O grupo dos poços A01, A02, A05 e A08, localizados na porção oeste do campo, tem características próximas à intersticial, mas com alcalinidade notadamente superior a dos outros poços.

Indicações de depleção em  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  são dadas nas Figuras



V.18 e V.22 para o grupo de poços A03, A07, A09, A11 e A12, sugerindo precipitação de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Relacionando o cloreto com o índice de saturação (SI) de minerais que contêm  $\text{Ca}^{++}$  e/ou  $\text{Mg}^{++}$  nas suas fórmulas (Figura V.22), percebe-se que as misturas das águas são supersaturadas em dolomita e calcita e subsaturadas, tendendo à saturação, em anidrita. Isto significa que elas têm potencial para precipitar os minerais de carbonato.

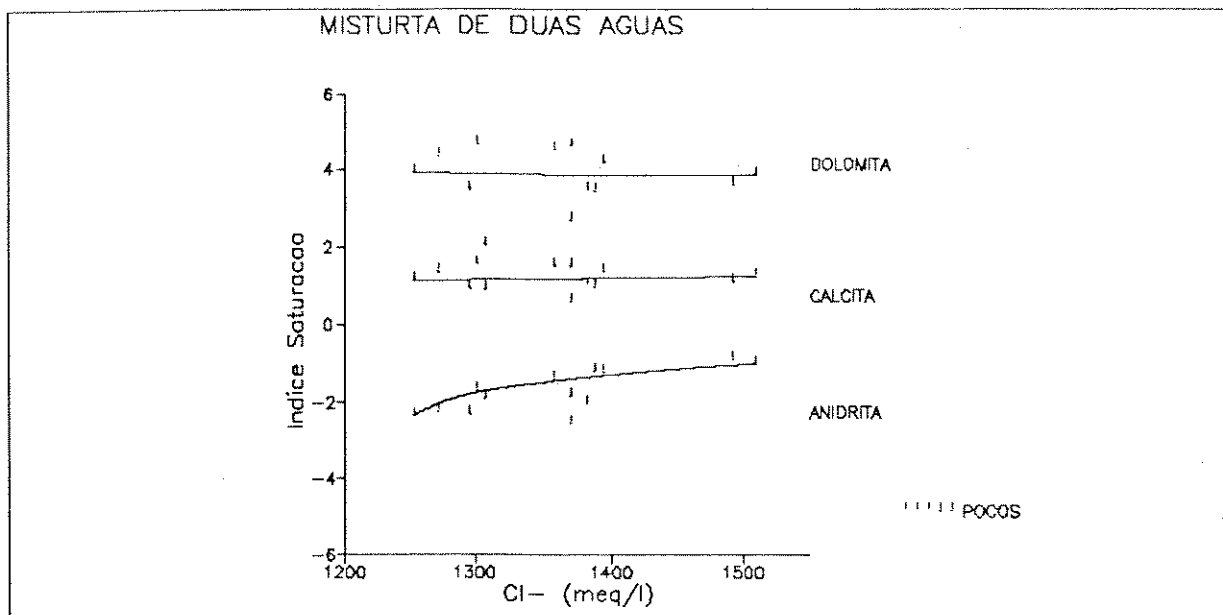


Fig. V.22 - Gráfico  $\text{Cl}^-$  x índice de saturação das fases calcita, dolomita e anidrita; calculadas pelo SOLMINEQ.88.

Analisando poço a poço, percebe-se que os poços A02, A07, A11 e A12 se encontram mais subsaturados em dolomita, indicando possível precipitação deste mineral nestes poços. Porém, a dolomitização é um processo muito mais lento que a dissolução da

---

calcita, retardando a obliteração do reservatório.

As evidências de campo para atestar as relações água-rocha aqui propostas são poucas e restritas a dois poços testemunhados no centro do campo. Destes, não foi possível coletar amostras da água produzida por estarem atualmente canhoneados em outra formação. Entretanto, a análise petrográfica revelou a existência de minerais como calcita e dolomita e ausência de anidritas. Este fato corrobora a modelagem geoquímica que propõe, como resultado das misturas, a subsaturação em anidrita e a supersaturação com relação aos minerais de carbonato.

Uma constatação mais clara do mecanismo aqui proposto, só será possível se forem obtidos testemunhos na porção central do campo, para certificar se há precipitação de minerais de carbonato e se esses cristais obliteram os poros de forma significativa, causando dano à formação.

Uma conclusão importante deste trabalho advém do caráter linear do processo de mistura de dois fluidos. Os modelos geoquímicos, usados no monitoramento dos efeitos decorrentes da injeção de fluidos nos reservatórios consideram que, a partir de duas composições de águas originalmente conhecidas, é possível acompanhar os processos de interação entre rocha e fluido. Como as águas se misturam em proporções, é possível determinar as

composições intermediárias das águas entre a original e a injetada.

Neste trabalho mostrou-se que, no caso do reservatório A, tal modelagem não apresentaria aquele caráter linear, pois o fluido presente já é uma mistura de dois outros. Uma terceira água injetada, caso esta não tenha uma composição semelhante ao fluido do reservatório, contribuirá com outros componentes, fazendo com que o fluido resultante tenha uma tendência de não alinhamento com os presentes no reservatório; o que dificulta sobremaneira, a sua modelagem geoquímica.

#### V.5 - INTERAÇÃO ROCHA x FLUIDO

Ao se perfurar um poço, coloca-se a formação em contato direto, porém reduzido, com o fluido de perfuração, cuja composição físico-química é função das necessidades exploratórias do campo. Na vizinhança do poço, tem-se a interação de pelo menos dois fluidos com características químicas distintas, até atingirem o equilíbrio.

Neste caso, como a zona de mistura é restrita, a contaminação da água de formação é inexpressiva. O mesmo acontece em poços que sofrem estimulações localizadas, como, por exemplo, a acidificação para indução de fluxo em testes de formação. Isto porque o primeiro fluxo, em geral, visa produzir o volume de fluido injetado.

Neste tópico serão analisadas, a título de interação rocha/fluido, algumas reações entre fases sólidas e líquidas,

através da composição iônica das águas. A dissolução de halita, a geração de  $\text{CO}_2$ , a redução de sulfato e a dolomitização são processos que, provavelmente, afetam a composição das águas salinas de subsuperfície (Hanor, 1987). Estas reações resultam em dissolução e/ou precipitação de minerais. O componente  $\text{H}_2\text{S}$  tem uma participação efetiva no controle dessas reações, que alteram os minerais constituintes das rochas e os fluidos do espaço poroso.

Para este estudo, foram coletadas águas de poços em produção no reservatório A, e utilizados os dados dos testes de formação a poço revestido do reservatório B. O ideal seria tratar águas coletadas da mesma forma, com o rigor que o método exige. Porém, as águas dos poços em fase de avaliação recém estiveram em contato com fluidos de perfuração de composição variada, ou a formação pode ter sido submetida a tratamentos com ácidos, podendo estar parcial ou totalmente contaminada. Como exemplo, pode-se relatar o caso de um poço cujo fluido de perfuração era rico em baritina e magnetita, para combater o possível  $\text{H}_2\text{S}$  existente, e cujo fluido do reservatório foi recuperado na circulação reversa por indução de  $\text{N}_2$ . A Tabela V.4 aponta os valores discrepantes obtidos nas análises químicas destes fluidos e permite compará-los com os valores médios da água de formação da área.

Como não foi possível repetir as coletas de água no reservatório B, este estudo valeu-se apenas das análises cujos

erros do balanço iônico eram aceitáveis (Tabela V.2).

**TABELA V.4**

Composição química de fluidos do reservatório B

TIPO DE ÁGUA	Ca <sup>++</sup> (mg/l)	Mg <sup>++</sup> (mg/l)	Ba <sup>++</sup> (mg/l)	Fe <sub>tot</sub> (mg/l)
contaminada	166.736	340	226	24
média da formação	30.000	550	7	< 10

Diagramas que relacionam os diferentes íons dos reservatórios A e B esclarecem sobre a remoção ou a liberação dos mesmos na solução aquosa.

Se as águas que percolam os reservatórios A e B provêm dos evaporitos subjacentes, a dissolução destes aumenta as concentrações dos íons Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>++</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. A Figura V.23 mostra a variação linear do Ca<sup>++</sup> com o Cl<sup>-</sup>, sendo as maiores concentrações encontradas no reservatório B, mais profundo e próximo a maiores espessuras de sal.

No reservatório B, as reações devidas à TSR, formuladas no item IV.2, são responsáveis pela alteração da composição iônica das águas. A dissolução da anidrita, liberando Ca<sup>++</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, e a precipitação da calcita, retirando este Ca<sup>++</sup> do sistema, é evidenciada na Figura V.24, onde as maiores concentrações de íons SO<sub>4</sub><sup>-</sup> na água do reservatório B, correspondem às menores

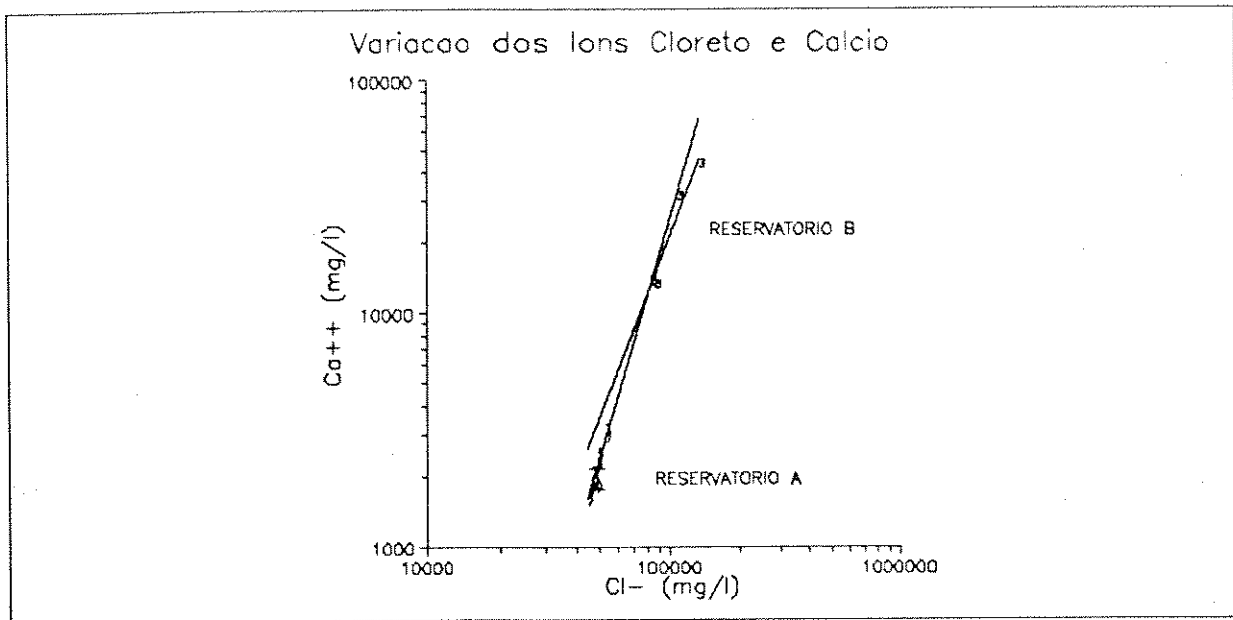


Fig. V.23 - Gráfico mostrando o crescimento linear dos íons cálcio com os íons cloreto nos dois reservatórios.

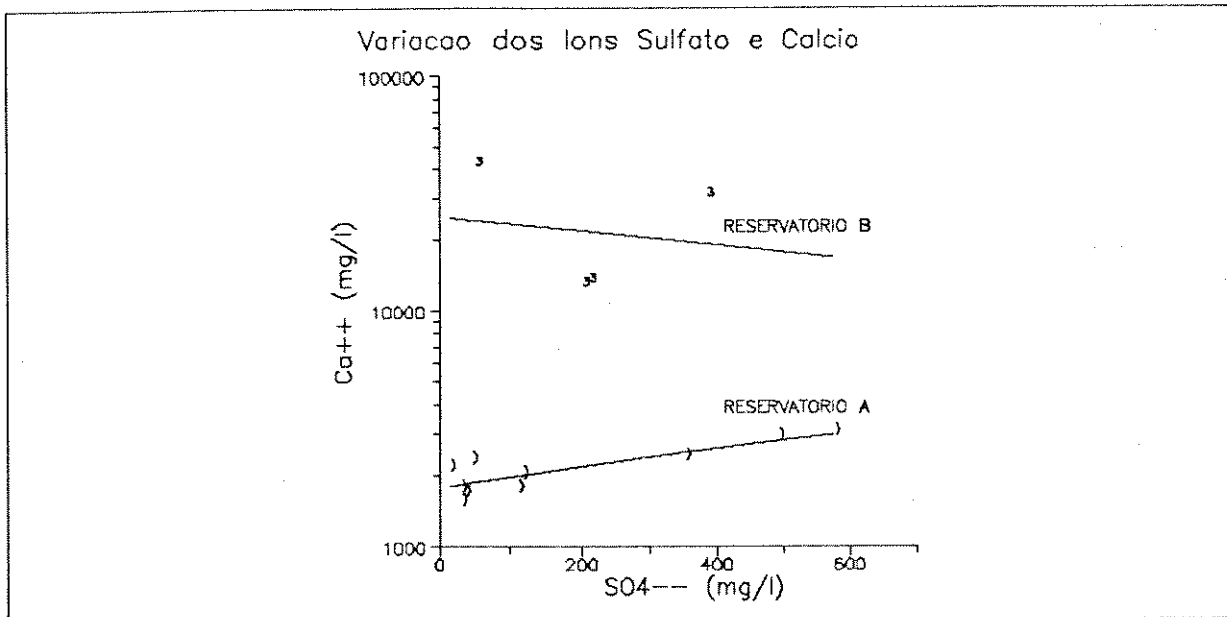


Fig. V.24 - Gráfico das variações de cálcio e sulfato nos reservatórios A e B.

concentrações de íons  $\text{Ca}^{++}$ . A dissolução de anidrita e dolomita em meio ácido (Equação IV.6) libera íons  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Mg}^{++}$  nas soluções. O crescimento linear do sulfato com o magnésio é nítido na Figura V.25. No entanto, alerta-se para o fato destas águas poderem estar contaminadas e não serem representativas.

No reservatório A, o aporte de águas ricas em  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{SO}_4^-$ , devido a dissolução das anidritas é caracterizado pelo aumento desses dois íons em solução (Figura V.24). A diferença entre as inclinações das retas dos reservatórios A e B é explicada pelas condições de realimentação dos sistemas. No reservatório A existe um influxo de águas externas ao campo, provenientes de camadas subjacentes ricas em cálcio e sulfato. Ou seja, o sistema é considerado aberto ao fluxo. No reservatório B as águas são pretéritas, podendo o sistema ser fechado quanto à fonte de suprimento de sulfato.

A variação do  $\text{SO}_4^-$  com o  $\text{Mg}^{++}$  (Figura V.25), apresenta uma tendência de crescimento falsa. Uma análise criteriosa desses dois íons, através do monitoramento de sua distribuição ao longo do campo, não permite dizer que o  $\text{Mg}^{++}$  cresce linearmente com o  $\text{SO}_4^-$  (Figuras V.26 e V.11).

O mapeamento areal dos íons associa os maiores valores de magnésio a concentrações intermediárias de sulfato, mas seus valores baixos a teores variáveis. Isto significa que a distribuição de magnésio não é controlada pelo sulfato. Existem interações rocha-fluido decorrentes da mistura de dois fluidos.

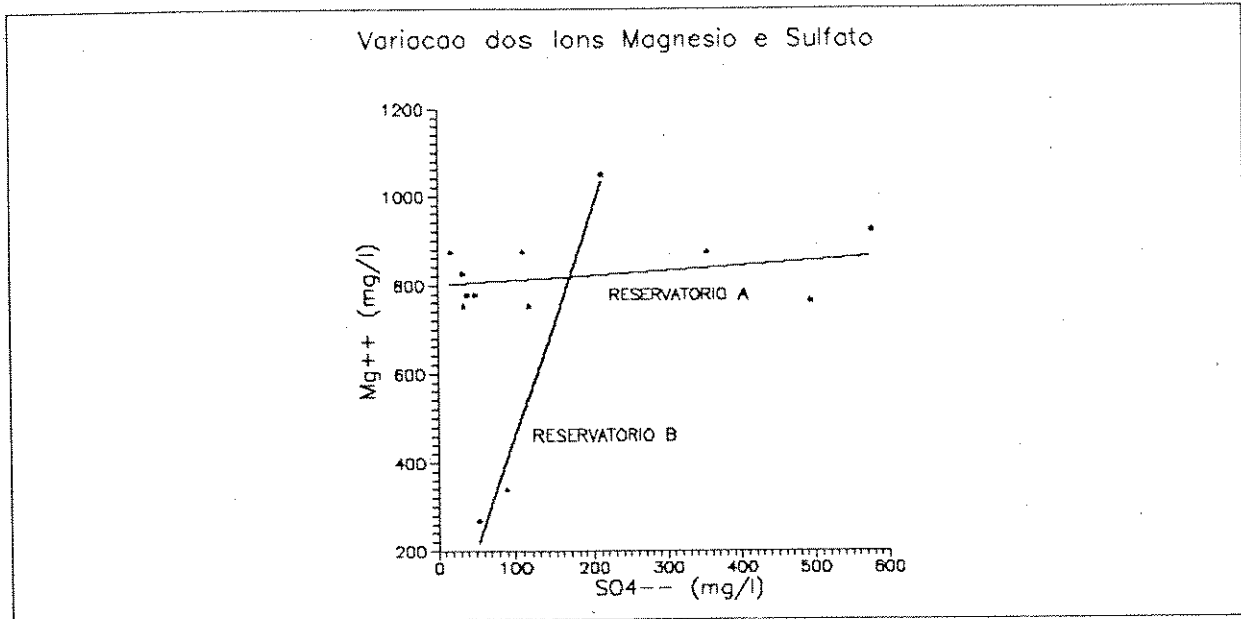


Fig. V.25 - Gráfico mostrando o crescimento linear dos íons magnésio com os íons sulfato, nos reservatórios A e B.

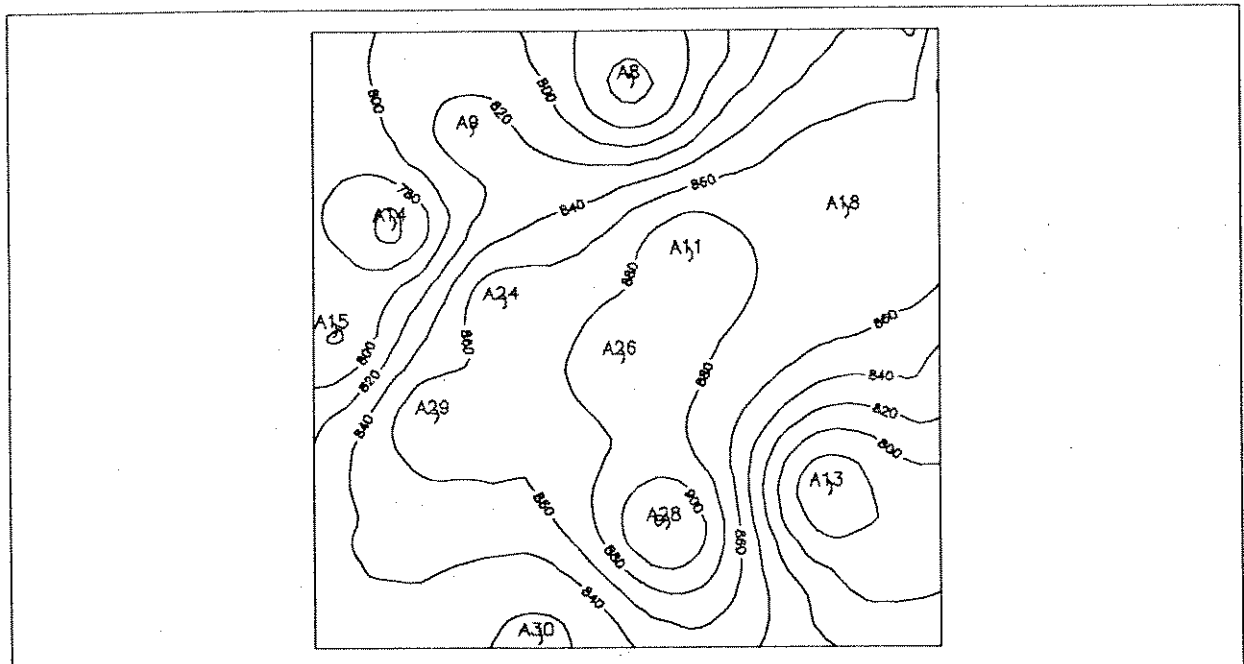


Fig. V.26 - Mapa de distribuição dos íons  $Mg^{++}$ . IC = 20mg/l



distintos que acarretam a precipitação de minerais magnesianos (vide item V.4.4), controlando localmente as concentrações de magnésio.

Para investigar a fase mineral, na qual os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  participam das reações, nas temperaturas e pressões dos reservatórios A e B, confeccionaram-se diagramas de fase. Utilizou-se o programa de modelagem geoquímica SOLMINEQ.88 para calcular as razões de atividades dos íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ . Calculou-se as atividades segundo as equações termodinâmicas de Pitzer (1973) e pela teoria das espécies neutras de Debye-Hückel (Garrels & Christ, 1965). Valeu-se do programa PTA System para visualizar os gráficos de temperatura-atividade.

Plotando-se neste diagrama a razão entre as atividades ( $[\text{Ca}^{++}]$  e  $[\text{Mg}^{++}]$ ), observou-se que elas restringem-se ao campo da dolomita próximas à calcita, para as temperaturas médias de  $65^{\circ}\text{C}$  do reservatório A e para as temperaturas de  $135^{\circ}\text{C}$  do reservatório B.

A Figura V.27 mostra o campo de estabilidade da magnesita, dolomita e calcita, e os valores das razões de atividades, calculadas pelo método de Pitzer, dos dois reservatórios estudados. As atividades obtidas segundo Debye-Hückel apresentaram valores menores, trazendo-os na direção do campo de estabilidade da magnesita. Isso contraria o fato do fluido refletir as características das rochas reservatório.

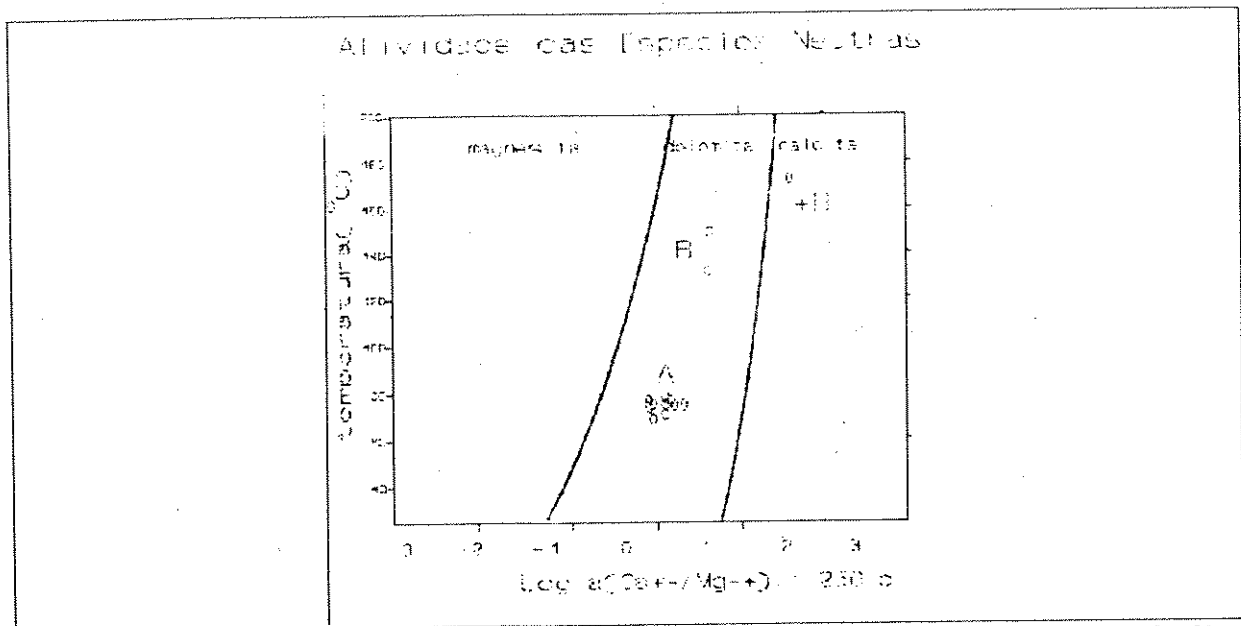


Fig. V.27 - Diagrama de fase temperatura-atividade para  $P=250\text{b}$ ,  $T$  até  $200^\circ\text{C}$ , mostrando os campos de estabilidade da magnesita, calcita e dolomita. Os dados dos reservatórios A e B foram obtidos com o SOLMINEQ.88.

Em termos de interação entre fluidos, a redução dos sulfatos por atividade bacteriana depletou esses íons da solução salina original do reservatório A. Logo, as águas do campo deveriam apresentar altos teores de sulfetos dissolvidos nos poços que produzem os maiores teores de sulfetos gasosos.

No entanto, o gráfico dessas duas variáveis mostra uma tendência inversa de crescimento (Figura V.28). Onde as concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  são elevadas na fase gasosa, são baixas na fase aquosa. Este efeito, aparentemente discrepante, é coerente do ponto de vista da mistura de fluidos, onde as águas mais salinas, ricas em sulfato, se misturam às águas originais, pobres nesta espécie.

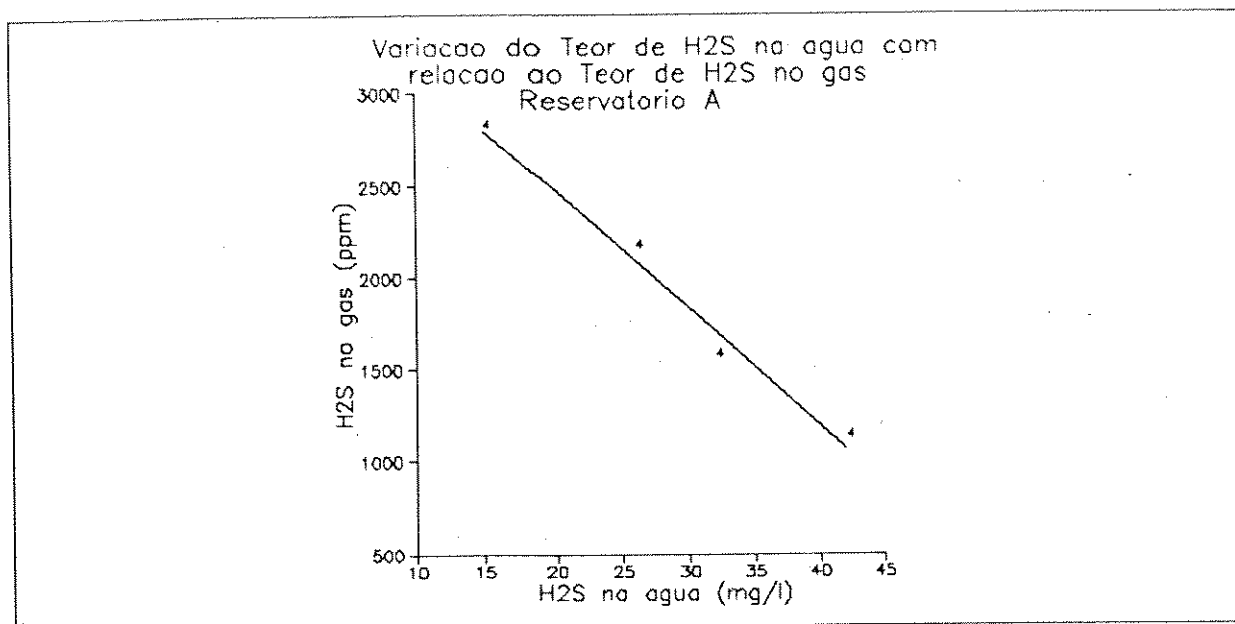


Fig. V.28 - Gráfico mostrando o decréscimo do teor de H<sub>2</sub>S na água em relação ao teor no gás. Obtido para o reservatório A.

Estas águas mais recentes não foram alvo ainda da redução dos sulfatos, por questões cinéticas da reação (vide item V.4).

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

O estudo sobre a origem do gás sulfídrico ( $H_2S$ ), a fonte fornecedora de enxofre e os mecanismos de reações de oxidação-redução, levou as seguintes conclusões:

- A origem dos teores de  $H_2S$  (2.000ppm, em média) do reservatório A é atribuída a BSR, que se caracteriza por apresentar concentrações de  $H_2S$  inferiores a 10.000ppm. O reservatório A está localizado em posição estrutural elevada, conseqüentemente, mais fria (temperatura média de 65°C) e sujeito a influxo de águas meteóricas.

- A fonte de sulfato que as bactérias utilizaram para gerar o  $H_2S$  do reservatório A não pôde ser definida. A mais provável é o sulfato dissolvido da água do mar ou, talvez, minerais de sulfato presentes no cimento da rocha.

- O reservatório B apresenta duas populações com relação às concentrações de  $H_2S$ : baixos teores (em torno de 15ppm, grupo III) gerados pelo mecanismo de craqueamento térmico da matéria orgânica, e altos teores (5.000ppm, grupo II) gerados por TSR, que se beneficiou do processo anterior para acelerar as reações.

- Duas fontes de enxofre podem ser aceitas para os baixos teores (grupo III): compostos sulfurosos do óleo (dessulfurização) ou, o que é mais provável, resultante da própria matéria orgânica (corroborado pela análise de isótopos).

- Para gerar os altos teores (grupo II), são necessárias fontes de enxofre, como por exemplo, o sulfato de minerais (neste caso, anidrita e barita). A anidrita, apesar de não observada nos estudos petrográficos, pode ter sido totalmente dissolvida, já que possui alta solubilidade e tem ocorrência esparsa na formação. Traços de  $\text{CaSO}_4$  fornecem volume suficiente para formar os valores máximos de 8.000ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  encontrados no campo. A barita se encontra em estado de saturação à subsaturação, sendo então passível de dissolução sob as condições de TSR.

- Se a fonte do TSR fosse o sulfato da água intersticial, seriam necessários cerca de quatro vezes e meia o volume de água existente no reservatório para que quantidades suficientes de sulfato fossem reduzidas. Para gerar os teores médios, apenas duas vezes este volume seriam suficientes. Porém, se houver injeção de água do mar, rica em sulfato, visando a recuperação suplementar do hidrocarboneto, um aumento significativo dos volumes de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser esperado.

- A visualização das influências do  $\text{H}_2\text{S}$  nos perfis elétricos ainda é incipiente, mas deve ser aprofundada para garantir uma avaliação quantitativa mais precisa.

As conclusões advindas do estudo de caracterização das águas presentes no reservatório A, são:

- A movimentação de fluidos dentro do reservatório foi evidenciada através das composições químicas das águas definindo o sentido de E-SE para W-NW para o influxo das águas mais salinas. É provável que este fluxo tenha atingido o reservatório através de falhamentos existentes na borda leste do campo.

---

- O sistema é considerado aberto e o suprimento de íons sulfato pode acarretar, com o tempo, um aumento nas concentrações de  $H_2S$ , conforme a cinética das reações.

- A mistura química, decorrente desta infiltração, provoca reações que são responsáveis pela precipitação e dissolução dos minerais que cimentam o espaço permo-poroso do reservatório.

- A modelagem geoquímica das águas associadas ao petróleo, corroborou as evidências petrográficas. As soluções salinas encontram-se supersaturadas com relação à calcita e dolomita e a rocha mostra a presença destes minerais como cimentos.

- A modelagem geoquímica se mostrou uma ferramenta eficaz e de baixo custo para monitorar o avanço de frente de águas e os possíveis danos à formação, necessitando apenas, de coletas e análises químicas precisas e completas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABERCROMBIE, H.J. 1988. *Water-rock interaction during diagenesis and thermal recovery, Cold Lake, Alberta*. Canada, Univ. of Calgary (Msc Dissert. Thesis).
- ARAÚJO, L.M. 1989. *Estudos das águas de formação da Bacia de Campos*. PETROBRÁS/DESUD/DIRGEO/SERPET (Relatório Interno).
- 1991. *Água de formação*. PETROBRÁS/NEXPAR/SEINT (Relatório Interno).
- AZAMBUJA, A.R. et alii 1993. Plano Diretor de Desenvolvimento da Bacia de Santos. PETROBRÁS/DEPRO/DIDEP (Relatório Interno).
- BAILEY, N.J.L. 1983. Hydrocarbon and hydrogen sulphide generation in early diagenesis and by thermal maturation. In: Imperial Coll. et al. Oil & Ore Sediments Forum, Londres, p. 93-108.
- BAUMGARTEN, C.S. & SCUTA, M.S. 1988. Ajuste de porosidades no reservatório Macaé, Campo de Pampo, Bacia de Campos. Bol. de Geociências da PETROBRÁS, 2(1): 3-12.
- BERNER, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. Geoch. et Cosmoch. Acta, 48: 605-615.
- BIRNBAUM, S.J. & WIREMAN, J.W. 1984. Bacterial Sulfate Reduction and pH: Implications for Early Diagenesis. Chemical Geology, 43: 143-149.
- BLAUTH, M. 1993. *Reservatórios carbonáticos oolíticos: fatores geológicos que condicionam o fluxo dos fluidos*. Univ. Federal de Ouro Preto (Tese de Mestrado).

- BOTTRELL, S.H.; SMART, P.L.; WHITAKER, F.; RAISWELL, R. 1991. Geochemistry and isotope systematics of sulphur in the mixing zone of Bahamian blue holes. *Applied Geochemistry*, 6: 97-103.
- BROWN, T.H.; BERMAN, R.G.; PERKINS, E.H. 1988. GeO-Calc: Software package for calculations and display of pressure-temperature-composition phase diagrams using an IBM or compatible personal computer. *Computers & Geosciences*, 14(3): 279-289.
- CARVALHO, M.D.; PRAÇA, U.M.; MORAES Jr, J.J.; SPADINI, A.R. 1990. Reservatórios carbonáticos profundos do Eo/mesoalbio da Bacia de Santos. *Bol. de Geociências da PETROBRÁS*, 4(4): 429-450.
- CASTRO, L.O.C.O. 1992. H<sub>2</sub>S in Brazilian oil fields: an undesirable but predictable reality at Solimões and Potiguar Basins. *In: Latin American Congress on Organic Geochemistry*, 3, Manaus. 1992. Expanded abstract.
- CASTRO, L.O.C.O. & SILVA, O.B. 1988. Gás sulfídrico associado aos hidrocarbonetos na Bacia do Solimões: ocorrência, modelo geológico e implicações. *In: Seminário Técnico de Operações Geológicas*, 2, Salvador, 1988. v.1, p. 194-205.
- CERQUEIRA, J.R.; FERREIRA, J.C.; SILVA, O.B.; JAHNERT, R. 1992. Migração, acumulação e alteração de petróleo nos campos de Pampo e Linguado - Bacia de Campos, Brasil. *In: Latin American Congress on Organic Geochemistry*, 3, Manaus, abstract.
- CERQUEIRA, J.R.; FERREIRA, J.C.; SILVA, O.B. 1993(a). Migration, accumulation and alteration of petroleum in the Enchova and Bonito fields - Campos Basin, Brasil. 16<sup>th</sup> Inter. Meeting on Organic Chemistry, EAOG, Norway, september. Abstract
- CERQUEIRA, J.R.; SILVA, O.B.; JAHNERT, R.J.; FERREIRA, J.C.; HENZ, G. 1993(b). Aspectos relativos ao habitat do hidrocarboneto da



área centro-sul da Bacia de Campos. PETROBRÁS/DESUD/DINTER (Relatório Interno, *no prelo*).

CHANG, H.K. & KOWSMANN, R.O. 1987. Interpretação genética das seqüências estratigráficas das bacias da margem continental brasileira. *Rev. Bras. de Geociências*, 17(2): 74-80.

CLAYPOOL, G.E. & MANCINI, E.A. 1989. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *AAPG Bull.*, 73(7): 904-924.

COCHRANE, W.J.; JONES, P.S.; SANDERS, P.F.; MOSLEY, M.J. 1988. Studies on thermophilic sulfate-reducing bacteria from a souring North Sea oil field. *In: Society of Petroleum Engineers, SPE 18368*, p. 301-316.

CONNOLLY, C.A.; WALTER, L.M.; BAADSGAARD, H.; LONGSTAFFE, F.J. 1990. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin. I. Chemistry. *Applied Geochemistry*, 5: 375-395.

CUSACK, F.; LAPPIN-SCOTT, H.M.; COSTERTON, J.W. 1987. Bacteria can plug waterflood injection wells. *Oil & Gas Journal Technology*, (november): 59-64.

DAVIS, J.B.; STANLEY, J.P.; CUSTARD, H.C. 1970. Evidence against oxidation of hydrogen sulfide by sulfate ions to produce elemental sulfur in salt domes. *AAPG Bull.*, 54(10-12): 2444-2447.

DUNN, T.L. & SURDAM, R.C. 1991. Effects of thermal sulfate reduction on permeability distributions of the Northlet Formation. *AAPG Bull.*, 75(3): 565-566.

- EIDELWEIN, E. 1992. *Interação rocha-fluido na fase de recuperação suplementar e seus reflexos nas propriedades das rochas- Exemplos na Bacia Potiguar*. Univ. Estadual de Campinas (Tese de Mestrado).
- ELIUK, L.S. 1984. A hypothesis for the origin of hydrogen sulphide in Devonian Crossfield Member dolomite, Wabamun Formation, Alberta, Canada. *In: Can. Soc. Petrol. Geol., Core Conf.*, p. 245-289.
- FALKENHEIN, F.U.H.; FRANKE, M.R.; CAROZZI, A.V. 1981. Petroleum geology of the Macaé Formation (Albian-Cenomanian), Campos Basin, Brazil (carbonate microfacies-depositional and diagenetic models-natural and experimental porosity). *Ciência-Técnica-Petróleo, PETROBRÁS/CENPES/DINTEP, Seção Exploração de Petróleo* (11): 140p.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. 1965. *Solutions, minerals and equilibria*. Freeman, Cooper & Co. 450p.
- GHAZBAN, F.; SCHWARCZ, H.P.; FORD, D.C. 1990. Carbon and sulfur isotope for in situ reduction of sulfate, Nanissivik lead-zinc Deposits, northwest Territories, Baffin Island, Canada. *Economic Geology*, 85(2): 360-375.
- GUIMARÃES, M.M.; CASTRO, W.B.M.; TINOCO, F.L.; GRELL, A.P. 1993. Relação entre as fácies-perfil e a movimentação de fluidos no reservatório da Formação Macaé - Campo de Pampo. *In: Sem. de Geologia de Desenvolvimento de Reservatório*, 5, Rio de Janeiro, 1993, p. 447-474.
- HANOR, J.S. 1987. Origin and migration of subsurface sedimentary brines. *In: Lecture Notes for Short Course 21. SEPM*, 247p.
- HELGENSON, H.C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at

elevated temperatures and pressures. American Journal of Science, 267(summer): 729-804.

HELGESON, H.C.; DELANY, J.M.; NESBITT, H.W.; BIRD, D.K. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. Am. Jour. Sci., 278-A: 1-200.

HEYDARI, E. & MOORE, C.H. 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin. Geology, 17(december): 1080-1084.

HEYDARI, E.; MOORE, C.H.; SASSEN, R. 1988. Late burial diagenesis driven by thermal degradation and thermochemical sulfate reduction, Upper Smackover carbonates, southeast Mississippi salt basin. AAPG Bull., 72(2): 197.

HUTCHEON, I. 1990(a). Subsurface dissolution porosity in carbonates: recognition, causes and implications. Part 1: the chemical systematics of carbonate mineral dissolution. In: AAPG/CSPG Short Course Notes, 17p.

HUTCHEON, I. 1990(b). Subsurface dissolution porosity in carbonates: recognition, causes and implications. Part 2: sources of CO<sub>2</sub>, organic acids and H<sub>2</sub>S during diagenesis and their influence on carbonate dissolution. In: AAPG/CSPG Short Course Notes, 20p.

JAHNERT, R.J. 1987. Gradiente geotérmico da Bacia de Campos. Bol. de Geociências da PETROBRÁS, 1(2): 183-189.

JOBSON, A.M.; COOK, F.D.; WESTLAKE, D.W.S. 1979. Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation. Chemical Geology, 24: 355-365.

KIYOSU, Y. 1980. Chemical reduction and sulfur-isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions.

Chemical Geology, 30: 47-56.

KHARAKA, Y. K.; GUNTER, W. D.; AGGARWAL, P. K.; PERKINS, E. H.; DeBraal, J. D. 1988. SOLMINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interaction. In: USGS Water-Resources Investigations Report 88-4227, California, 209p.

KROUSE, H. R. 1977. Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. Journal of Geochemical Exploration, 7: 189-211.

KROUSE, H. R.; VIAU, C. A.; ELIUK, L. S.; UEDA, A.; HALAS, S. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. Nature, 333(june): 415-419.

KROUSE, H. R. & GRINENKO, V. A. 1991. *Stable isotopes. Natural and anthropogenic sulphur in the environment.* SCOPE 43. John Willey & Sons eds., 431p.

LICO, M. S.; KHARAKA, Y. K.; CAROTHERS, W. W.; WRIGHT, V. A. 1982. Methods for collection and analysis of geopressured geothermal and oil fields waters. In: USGS Water Suply, paper N° 2194, 21p.

MacCAIN Jr, W. D. 1973. *The properties of petroleum fluids.* PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 325p.

MACHADO, M. A. P. 1991. Análise preditiva da presença de H<sub>2</sub>S nas bacias brasileiras. In: Sem. Técnico de Operações Geol., 3, Cabo Frio-RJ, Anais, v. 1, p. 111-119.

MACHEL, H. G. 1987. Some aspects of diagenetic sulphate hydrocarbon redox reactions. In: Diagenesis of Sedimentary Sequences, Marshaw, J. D. ed., Geological Soc. Special Publ., 36, p. 15-28.

- MARÇAL, R.A. 1993. *Caracterização das feições diagenéticas e fatores controladores da diagênese em rochas carbonáticas albianas da margem continental brasileira*. Univ. Federal de Ouro Preto (Tese de Mestrado).
- MELLO, M.R.; CERQUEIRA, J.R.; PENTEADO, H.L.B.; MACEDO, J.M. 1992. *Atualização do modelo geoquímico da Bacia de Santos*. PETROBRÁS/CENPES/DIVEX (Relatório Interno).
- MIHAGUTI, M.K. 1991. 7º Relatório de acompanhamento do Campo de Pampo. PETROBRÁS/RPSE/DIRES (Relatório Interno).
- MORAES Jr, J.J.; SPADINI, A.R.; SAITO, M.; LUCCHESI, C.F. 1989. Campo de Tubarão, Bacia de Santos: uma nova fronteira em reservatórios carbonáticos profundos. *In: Sem. Interpretação Exploratória*, 1, p. 223-232.
- ORR, W.L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation - Study of Big Horn Paleozoic Oils. *AAPG Bull.*, 58(11), november, p. 2295-2318.
- 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. *In: CAMPOS, R. & GONI, J. eds., Advances in Organic Geochemistry*. Enadisma, Madrid, Spain, p. 571-597.
- PEREIRA, M.J. & MACEDO, J.M. 1989. A Bacia de Santos: perspectivas de uma nova província petrolífera na Plataforma Continental Sudeste Brasileira. PETROBRÁS/DEPEX, *In: Sem. Interpretação Exploratória*, 1, Rio de Janeiro, p. 157-167.
- PITZER, K.S. 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2): 268-277.

- SALIÉS, J.B. et alii 1991. H<sub>2</sub>S em poços de petróleo. PETROBRÁS/DEPER, (Relatório Interno).
- SCHOELL, M. 1983. Genetic characterization of natural gases. AAPG Bull., 67(12): 2225-2238.
- SCHULIEN, S. 1987. High temperature/high pressure solubility measurements in the systems BaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O and SrSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O in connection with scale studies. In: SPE Int. Symposium on Oilfield Chemistry, S. Antonio, Texas, SPE n° 16264, p.233-246.
- SMART, P.L.; DAWANS, J.M.; WHITAKER, F. 1988. Carbonate dissolution in a modern mixing zone. Nature, 335(october): 811-813.
- STOTT, J.F.D.; MILLER, R.G.; KING, R.A. 1987. Petroleum reservoir souring in the North Sea. In: Corrosion and Protection Centre Industrial Services (CAPCIS), UMIST, january, 3lp.
- STRAUSS, H. & SCHIEBER, J. 1990. A sulfur isotope study of pyrite genesis: the Mid-Proterozoic Newland Formation, Belt Supergroup, Montana. Geoch. et Cosmoch. Acta, 54: 197-204.
- SURDAM, R.C.; DUNN, T.L.; HEASLER, H.P.; MACGOWAN, D.B. 1989. Porosity evolution in sandstone shale system. In: HUTCHEON, I., ed. Short Course Notes in Burial Diagenesis. Min.Assoc.Canada. p. 61-134.
- TEZUKA, M.; NAKAMURA, M.; WAKAMATSUYA, S.; OMI, K.; SATO, K.; KOYAMA, Y. 1972. Alterações nas propriedades químicas em função do tempo nas amostras de águas colhidas em poços perfurados de gás. (trad. por Mário Nishimura, p.17-26): Jour. of the Japanese Assoc. of Petroleum Technologists, 37(3): 119-128.

TOLAND, W.G. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *Journal of American Chem. Society*, 82(april): 1911-1916.

TRUDINGER, P.A.; CHAMBERS, L.A.; SMITH, J.W. 1985. Low-temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Can. Jour. of Earth Science*, 22: 1910-1918.

ZARPELON, P.R. 1989. Sulfeto de hidrogênio: geração, acumulação: Introdução à geoquímica dos isótopos. PETROBRÁS/DESUD/SERNEST, CODES, *Inf.Explor.* 10(setembro), 7p.

ZHABREV, I.P.; AMURSKY, G.I.; MAXIMOV, S.P. 1979. Prediction of hydrogen sulphide distribution in natural gases. *In: World Petroleum Congress*, 10, Bucharest, p. 55-61.

## APÊNDICE A

Os cálculos termodinâmicos efetuados para investigar a possível fonte de sulfato, responsável pela geração dos teores de  $H_2S$  no reservatório B, são aqui apresentados de uma forma mais explícita. Baseiam-se em um balanço de massa simplificado, que permite especular e quantificar os volumes de sulfato e concluir sobre sua origem.

Os dados necessários são:

- propriedades físico-químicas das águas obtidas nos poços sem hidrocarbonetos (Tabela V.2) e teores de  $H_2S$  determinados em testes de formação;

- pressões e temperaturas do reservatório, críticas e reduzidas, e o coeficiente de compressibilidade do gás, obtidos em Garrels & Christ (1965) (Tabela A.1);

- composição e fração molar dos gases, dadas pela cromatografia gasosa (Tabela A.2);

- composição e propriedades físico-químicas do arcabouço e do cimento da fácies saturada com hidrocarboneto e com água.

A premissa adotada é que as soluções salinas que percolaram o reservatório B carregaram íons  $Ca^{++}$  e  $SO_4^-$ , oriundos da dissolução da camada evaporítica subjacente.



Como descrito no item IV.2, a redução termoquímica dos sulfatos (TSR) causa mudanças na composição mineralógica da rocha. Petrograficamente, a fácies apresenta mineralogia distinta conforme o fluido que a satura. Nos intervalos portadores de água, a cimentação é composta por cristais de barita, calcita e dolomita. Neste caso, quando o fluido presente é hidrocarboneto, a cimentação observada restringe-se à calcita com esparsos cristais de dolomita, ou seja, os minerais de sulfato não estão em equilíbrio.

Uma descrição sucinta, em termos composicionais e percentuais, é apresentada a seguir.

O reservatório B é um *grainstone* oolítico/oncolítico bimodal (65% de grãos), com cimentos calcíferos de franja e mosaico (5% no total), cerca de 3% de barita ( $BaSO_4$ ) e 2% de dolomita e alguns pelóides (10%). A porosidade é, predominantemente, intergranular (15%) nos poços secos. Nos poços com hidrocarbonetos os percentuais de porosidade e cimentos de barita e dolomita são 20%, 0% e traços, respectivamente.

Considerando-se que as características iniciais da rocha-reservatório assemelham-se as da fácies antes de ter ocorrido redução de sulfato (pré-TSR), será calculado qual volume de rocha foi subtraído para criar os teores de  $H_2S$  existentes.

APRESENTAÇÃO DOS DADOS:

	fórmula $BaSO_4$
Barita (cimento)	densidade 4,5
	peso molecular 233,4
	fórmula $CaSO_4$
Anidrita (cimento)	densidade 2,96
	peso molecular 136,1
	pressão 3.200psi (22,05Mpa)
Reservatório	temperatura 155°C (428,16°K)
	porosidade 15% pré-TSR e 20% pós-TSR
	constante do gás (R) 8,3143 J/mol.K
Termodinâmica	gás não ideal $PV = nZRT$ (n=1)
	temperatura e pressão críticas (Tc e Pc)
	Z = fator compressibilidade do gás não ideal

**TABELA A.1**

Dados termodinâmicos para a determinação de Z

(Fonte consultada: Garrels & Christ, 1965)

GASES	DADOS TERMODINÂMICOS				
	Tc (k)	Pc (MPa)	Tred* (K)	Pred** (MPa)	Z (adm)
H <sub>2</sub> S	373,5	8,937	1,146	2,467	0,48
CH <sub>4</sub>	190,6	4,599	2,247	4,795	1,08
CO <sub>2</sub>	304,2	7,383	1,408	2,987	0,73
N <sub>2</sub>	126,1	3,393	3,395	6,499	1,80

(\*) - Temperatura reduzida (Tred) é a razão entre a temperatura do reservatório (T<sub>res</sub>) e a temperatura crítica (Tc) obtida da literatura;

$$T_{red} = \frac{T_{res}}{T_c} \quad (A.1)$$

(\*\*) - Pressão reduzida (Pred) é a razão entre a pressão do reservatório (P<sub>res</sub>) e a pressão crítica (Pc) obtida da literatura.

$$P_{red} = \frac{P_{res}}{P_c} \quad (A.2)$$

A Figura A.1 mostra a variação do volume por mol de H<sub>2</sub>S com a pressão, segundo a equação de estado (PV=ZnRT). Os limites de pressão utilizados englobam os reservatórios A e B, e as isotermas

foram traçadas a cada 20°C. Para a construção deste diagrama PVT, determinou-se o fator de compressibilidade (Z) do H<sub>2</sub>S, segundo suas propriedades críticas (Tabela A.1). Este fator também foi calculado para os demais componentes do gás (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>). Para perfazer o número de moles igual a unidade, acrescentou-se à fração molar do metano os componentes etano e propano, por serem os de maior percentual após o metano. Este gráfico indica que, para pressões superiores a 25MPa, o volume de H<sub>2</sub>S gerado tem pouca variação com a temperatura.

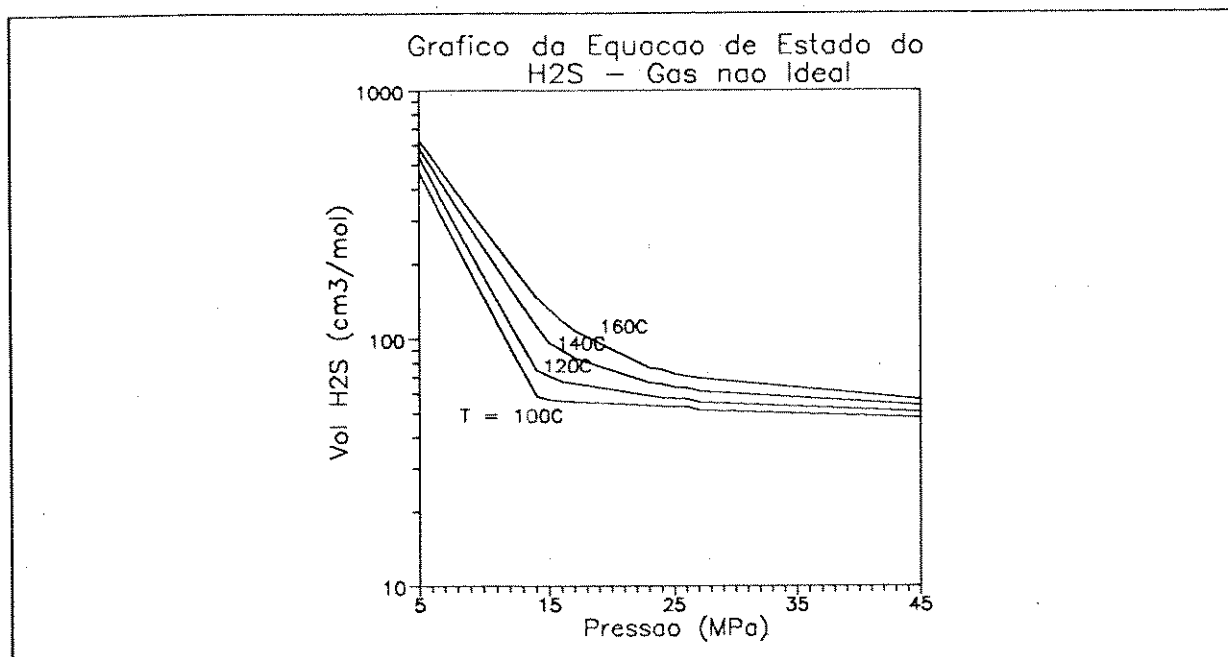


Fig. A.1 - Diagrama da equação de estado (PVT) mostrando a variação, por mol, do volume de H<sub>2</sub>S segundo a pressão e a temperatura. Considerado como componente de um gás não ideal.

Com estes dados termodinâmicos, e juntamente com a fração molar de cada componente do gás (Tabela A.2), determinou-se o número de moles de H<sub>2</sub>S presente nos poros da rocha. Admitindo que todo este enxofre proveio do sulfato ali existente, calculou-se o volume de anidrita e barita, sendo que a presença de um mineral exclui a do outro, para os cálculos elaborados.

**TABELA A.2**

Determinação dos volumes molares de cada componente do gás

GASES	Vol. apar. (cm <sup>3</sup> /mol) (*)	núm. moles (adim.) (**)	Vol. molar (cm <sup>3</sup> ) (***)
H <sub>2</sub> S	88,80	0,0046	0,409
CH <sub>4</sub>	171,13	0,9800	167,71
CO <sub>2</sub>	113,02	0,0082	0,927
N <sub>2</sub>	290,60	0,0072	2,093

(\*) obtido através da Lei dos Gases, com n = 1mol;

$$V_{apar} = \frac{Z_{comp} \cdot n \cdot R \cdot T_{res}}{P_{res}} \quad (A.3)$$

(\*\*) fração molar de cada componente, obtida da cromatografia gasosa, sendo que adicionou-se ao número de moles do metano, os moles do etano e propano, de modo a perfazer 1mol na soma dos componentes do gás;

(\*\*\*) volume total ocupado pela quantidade de moles de cada gás, obtido pela expressão A.4

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de H}_2\text{S} & \text{----- } 88,80\text{cm}^3 & (\text{A.4}) \\
 0,0046 \text{ moles} & \text{----- } x \\
 x & = 0,409\text{cm}^3
 \end{aligned}$$

Considerando os volumes molares dos gases nas condições de reservatório, os cálculos mostram que a migração do H<sub>2</sub>S não é necessária, pois um pequeno volume de barita/anidrita pode gerar as concentrações existentes no reservatório B. Isto contraria a afirmativa de Zhabrev et al. (1979), de que as acumulações deste gás ácido, associadas a espessos estratos de carbonatos e evaporitos, são alóctones aos sedimentos encaixantes.

DESENVOLVIMENTO DOS CÁLCULOS:

$$FV = \frac{V_{\text{molarH}_2\text{S}}}{\sum V_{\text{molarcomponentes}}} = \frac{0,409}{0,409+167,71+0,927+2,093} \quad (\text{A.5})$$

Fração Volumétrica de H<sub>2</sub>S (FV) = 0,00239

$$V_{\text{barita}} = \frac{m}{\rho} = \frac{\text{mol} \cdot PM}{\rho} = \frac{233,4}{4,5} \quad (\text{A.6})$$

Volume de barita/mol = 51,87cm<sup>3</sup>/mol

$$V_{\text{anidrita}} = \frac{m}{\rho} = \frac{\text{mol} \cdot \text{PM}}{\rho} = \frac{136,0}{2,96} \quad (\text{A.7})$$

Volume de anidrita/mol = 45,94cm<sup>3</sup>/mol

CASO 1:

Considerando o reservatório B com 15% de porosidade e teores máximos de 8.000ppm de H<sub>2</sub>S, é possível determinar qual o volume de mineral que o mecanismo de TSR dissolveu para formar esses teores. Além disso, pode-se calcular a massa de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dissolvida na água equivalente.

Considerou-se uma amostra de testemunho com um volume aproximado de 100cm<sup>3</sup>, sendo 15% de porosidade e o restante de sólidos. O volume que o H<sub>2</sub>S ocupa, nesta amostra, é uma fração do volume molar total (Equação A.5). Multiplicando-se esta fração volumétrica pela porosidade, obtem-se o volume que o número de moles de H<sub>2</sub>S ocupa em 15cm<sup>3</sup>:

$$15 \times 0,00239 = 0,036\text{cm}^3 \text{ em } 15\text{cm}^3$$

A Equação A.4 fornece o número de moles de H<sub>2</sub>S contidos em 15cm<sup>3</sup>:

$$\begin{array}{r} 88,80\text{cm}^3 \text{ ----- } 1\text{mol de H}_2\text{S} \\ 0,036\text{cm}^3 \text{ ----- } x \end{array} \quad (\text{A.8})$$

$$x = 0,000404 \text{ molH}_2\text{S em } 15\text{cm}^3$$

Porém, demonstrou-se que 1mol de H<sub>2</sub>S é produzido por um mol de anidrita (Equação IV.6). Logo, a partir de A.6 e A.7, o volume molar de cimento necessário para produzir os teores de H<sub>2</sub>S no gás, em 100cm<sup>3</sup> de amostra com 15% de porosidade é:

$$V_{\text{mineral}} = n^{\circ} \text{ moles H}_2\text{S} \times V_{\text{mineral}}/\text{mol}$$

$$V_{\text{barita}} = 0,00041 \times 51,87 = 0,0210\text{cm}^3 \text{ barita / amostra de } 100\text{cm}^3$$

$$V_{\text{anidrita}} = 0,00041 \times 45,94 = 0,0186\text{cm}^3 \text{ anidrita / amostra de } 100\text{cm}^3$$

Comprovou-se assim que o volume de 3% de barita visto em lâmina, caso solúvel, é suficiente para gerar a quantidade de H<sub>2</sub>S atualmente presente no reservatório B. Se o mineral for anidrita, o volume de, aproximadamente,  $1,86 \cdot 10^{-2}\text{cm}^3$  pode ter sido precipitado e posteriormente dissolvido.

A fim de determinar a massa de sulfato correspondente aos volumes de minerais que formam 8.000ppm de H<sub>2</sub>S, calculou-se o número de moles em 1.000cm<sup>3</sup>, pois a unidade de medida de massa utilizada é em mg/l.

Considerando a fração volumétrica (Equação A.5) e calculando o volume equivalente de moles de H<sub>2</sub>S em 1.000cm<sup>3</sup>, tem-se:

$$1.000 \times 0,00239 = 2,39\text{cm}^3 \text{ em } 1.000\text{cm}^3$$



Assim, em um litro de água o número de moles de H<sub>2</sub>S é determinado pela Equação A.4:

$$\begin{aligned} 88,80\text{cm}^3 & \text{-----} 1\text{mol H}_2\text{S} \\ 2,39\text{cm}^3 & \text{-----} x \text{ moles de H}_2\text{S} \\ x & = 0,0269 \text{ moles de H}_2\text{S em } 1000\text{cm}^3 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Logo, com a molaridade pode-se determinar a concentração de ions sulfato pela Equação A.10:

$$n = \frac{m}{PM} \quad (\text{A.10})$$

$$m_{\text{SO}_4=} = 0,0269 \times 96 = 2,5824\text{g/l}$$

$$m_{\text{SO}_4=} = 2,582 \text{ mg/l}$$

Como a concentração deste íon, determinada em laboratório, é 200mg/l, a solução salina está depletada em 2.300mg/l de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>. No entanto, simulações geoquímicas através do programa SOLMINEQ.88 demonstraram que, a partir de 600mg/l de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, a fase mineral anidrita passa do estado de subsaturação para o equilíbrio, e a barita para a supersaturação. Isto significa que, com os 2.582mg/l de SO<sub>4</sub><sup>=</sup> iônico tem-se a formação de minerais de sulfato, que podem ser posteriormente dissolvidos.

CASO 2:

Este caso é mais realista, pois considera as concentrações de sulfato medidas em solução e o estado de equilíbrio dos minerais de sulfato. Adotando-se as hipóteses assumidas no Caso 1, computou-se o volume de anidrita que poderia ser reduzido, caso houvesse precipitação. Para haver precipitação, são necessários ao menos 600mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  dissolvido na água original. Se esta era a concentração da água original, e ainda restam 200mg/l de  $\text{SO}_4^{2-}$  na água, tem-se a concentração final de:

$$600 - 200 = 400\text{mg/l}$$

Resolvendo o problema para um teor de 400mg/l e solução, através da Equação A.10

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 400\text{mg em } 1.000\text{cm}^3 = 0,4\text{g em } 1.000\text{cm}^3 = 0,006\text{g em } 15\text{cm}^3$$

$$n = 0,4 / 96 = 0,00417\text{moles de } \text{SO}_4^{2-} \text{ em } 1.000\text{cm}^3$$

$$n = 0,006 / 96 = 0,0000625\text{moles de } \text{SO}_4^{2-} \text{ em } 15\text{cm}^3$$

Demonstra-se da Equação A.8 que, se o número de moles de  $\text{H}_2\text{S}$  em 8.000ppm é 0,000404 em  $15\text{cm}^3$ , então 0,0000625 correspondem a aproximadamente 1.240ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

$$0,000404 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 15\text{cm}^3 - 8.000\text{ppm } \text{H}_2\text{S}$$

$$0,0000625 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 15\text{cm}^3 - x\text{ppm } \text{H}_2\text{S}$$

$$\therefore x = 1.240\text{ppm } \text{H}_2\text{S}$$

Utilizando A.6 e A.7, temos os volumes de minerais equivalentes a:

$$V_{\text{barita}} = 0,0000625 \times 51,87 = 0,0033\text{cm}^3 / \text{amostra de } 100\text{cm}^3$$

$$V_{\text{anidrita}} = 0,0000625 \times 45,94 = 0,0029\text{cm}^3 / \text{amostra de } 100\text{cm}^3$$

O resultado final, neste caso, sugere que, com concentrações equivalentes a 600mg/l na água original, ou um volume de anidrita irrisório (6,5 vezes menor que o necessário pra gerar 8.000ppm de H<sub>2</sub>S), é possível formar cerca de 1.240ppm de H<sub>2</sub>S.

Como este teor é menor que a média dos teores do campo, deve-se assumir a renovação de fluidos no reservatório. Se o sistema fosse aberto à circulação de águas, haveria suprimento de íons SO<sub>4</sub><sup>=</sup> necessários à redução. Então, quantificando a massa de sulfatos e sulfetos em 1.000cm<sup>3</sup>, valendo a razão 1:1, tem-se:

$$1.000\text{cm}^3 \text{ de água --- } 200\text{mg SO}_4^=$$

$$15\text{cm}^3 \text{ de água --- } x \text{ mg}$$

$$x = 3\text{mg de SO}_4^=$$

A massa de sulfeto responsável pelos 8.000ppm de H<sub>2</sub>S é dada pela Equação A.10, a partir do valor determinado na Equação A.8:

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = n \times \text{PM}$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = 0,000404 \times 34 = 0,013736\text{g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = 13,7\text{mg}$$

Donde conclue-se que 4,5 vezes o volume de água existente no reservatório seriam requeridos para gerar os 8.000ppm de H<sub>2</sub>S.

CASO 3:

Sabendo-se que o reservatório B é um sistema fechado, sem realimentação de fluidos, e que a moda dos teores de H<sub>2</sub>S encontrada no campo situa-se em torno de 2.000ppm, objetiva-se, com este exercício, quantificar o volume de sulfato suficiente para gerar tais concentrações.

Para determinar a massa de sulfatos dissolvida na solução, preservando-se as concentrações medidas de 200mg/l, e sabendo-se que a razão sulfato-sulfeto é 1:1, calcula-se:

$$\begin{aligned} m_{\text{SO}_4} &= 2,58\text{mg/l} & \text{-----} & 8.000\text{ppm H}_2\text{S} \\ & \times \text{-----} & 2.000\text{ppm H}_2\text{S} \\ & \times & = 646\text{mg/l} \end{aligned}$$

O número de moles equivalentes a esta massa corresponde, segundo a Equação A.10, a:

$$\begin{aligned} m_{\text{SO}_4} &= 646\text{mg em } 1.000\text{cm}^3 = 0,646\text{g em } 1.000\text{cm}^3 = 0,00969\text{g em } 15\text{cm}^3 \\ n &= 0,646 / 96 = 0,00673\text{moles de SO}_4^{2-} \text{ em } 1.000\text{cm}^3 \\ n &= 0,00969 / 96 = 0,00010\text{moles de SO}_4^{2-} \text{ em } 15\text{cm}^3 \end{aligned}$$

Segundo as Equações A.6 e A.7, isto equivale aos volumes de minerais:

$$\begin{aligned} V_{\text{barita}} &= 0,00010 \times 51,87\% = 0,0052\text{cm}^3 / \text{amostra de } 100\text{cm}^3 \\ V_{\text{anidrita}} &= 0,00010 \times 45,94\% = 0,0046\text{cm}^3 / \text{amostra de } 100\text{cm}^3 \end{aligned}$$

Conclui-se que, sem a renovação de fluidos e com a saturação em anidrita, 646mg/l de sulfatos dissolvidos, pequenos volumes ( $0,46 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3$ ) são suficientes para gerar os teores médios de 2.000ppm  $\text{H}_2\text{S}$  do campo.

CASO 4:

Admitindo-se as hipóteses do Caso I, e supondo-se que as concentrações de sulfato dissolvido não ultrapassaram os 200mg/l, a solução salina sempre esteve subsaturada com relação à anidrita e em equilíbrio com a barita; calcula-se o teor máximo que poderia ser formado no campo e qual volume de barita equivalente que deveria ter sido dissolvido.

Da Equação A.10 pode-se determinar o número de moles equivalentes a massa de 200mg:

$$m_{\text{SO}_4} = 0,2\text{g em } 1.000\text{cm}^3 = 0,0030\text{g em } 15\text{cm}^3$$

$$n = 0,2 / 96 = 0,0021 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 1000\text{cm}^3$$

$$n = 0,0030 / 96 = 0,000031 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 15\text{cm}^3$$

Comparando-se o número de moles de  $\text{H}_2\text{S}$  obtidos no Caso I (Equação A.8), para 15% de porosidade, determina-se o teor de  $\text{H}_2\text{S}$ :

$$0,000404 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 15\text{cm}^3 \text{ ---- } 8.000\text{ppm } \text{H}_2\text{S}$$

$$0,000033 \text{ moles } \text{H}_2\text{S em } 15\text{cm}^3 \text{ ---- } x$$

$$x \approx 615\text{ppm de } \text{H}_2\text{S}$$

---

Por A.6, obtém-se um volume de barita equivalente a:

$$V_{\text{barita}} = 0,000031 \times 51,87 = 0,0016\text{cm}^3 / \text{amostra de } 100\text{cm}^3$$

Neste caso, o sulfato reduzido pode ter derivado da dissolução de um volume muito pequeno de barita ( $0,16 \cdot 10^{-2}\text{cm}^3$ ), assim, a solução permaneceria com as concentrações de 200mg/l.