

Caracterização Isotópica de Água  
de Formação de um Campo de  
Petróleo da Bacia do Recôncavo

DANILO RIBEIRO SÁ TELES

VIRTUTE SPIRITUS





# Caracterização Isotópica de Água de Formação de um Campo de Petróleo da Bacia do Recôncavo

por

DANILO RIBEIRO SÁ TELES

Licenciado em Física (Universidade Federal da Bahia – 2005)

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos ao grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS

EM

GEOFÍSICA

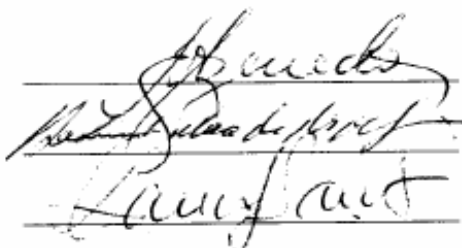
à

Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa

da

Universidade Federal da Bahia

Comissão Examinadora



Dr. Antônio Expedito Gomes de Azevedo (Orientador)

Dr. Roberto Max Argollo

Dra. Vera Lúcia Câncio Souza Santos

Aprovada em 13 de abril de 2010

A presente pesquisa foi desenvolvida no Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia da UFBA, com recursos próprios, da CAPES, da CNPq, e do convênio UFBA/PETROBRAS

T269 Teles, Danilo Ribeiro Sá,

Caracterização Isotópica de Água de Formação de um Campo de Petróleo da Bacia do Recôncavo / Danilo Ribeiro Sá Teles. — Salvador, 2010.

ix, 32 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Geofísica. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, 2010.

1. Bacias Sedimentares - Recôncavo (BA).2.Águas de Formação - Poços de Petróleo - Análise por Caracterização Isotópica .I.Azevedo, Antônio Expedito Gomes de. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências.Título.

556.314(813.8)

”Viva o povo brasileiro.”

# Resumo

Esse trabalho apresenta um estudo das características físico-químicas e isotópicas de Águas de Formação de um Campo de Petróleo, visando avaliar sua evolução, interação com as rochas reservatório e interconexão em subsuperfície. Para isto, analisou-se a composição isotópica do hidrogênio e do oxigênio da Água de Formação de determinados níveis de extração deste campo, utilizando um total de 13 amostras em 10 poços diferentes, situados em profundidades que variaram de 450 metros à 1800 metros, drenando 4 níveis diferentes de produção. Devido a alta concentração de sais totais dissolvidos foi desenvolvido e aperfeiçoado um método de tratamento de amostras hipersalinas, de forma que o excesso de solutos nas águas amostradas fosse extraído possibilitando a análise isotópica das mesmas. Os resultados obtidos para a condutividade elétrica variaram entre 99,5 mS/cm e 168,7 mS/cm correspondentes a 79600 mg/L e 135000 mg/L para a concentração de sais dissolvidos. A medida do pH, que variou entre 5,9 e 7,5 evidencia um caráter neutro a ligeiramente ácido das amostras. Notou-se também, uma evolução da composição isotópica das amostras em função da profundidade, observando-se um enriquecimento em isótopos pesados de Hidrogênio e Oxigênio em direção aos níveis mais profundos, possivelmente causado pela interação água-rocha, potencializada pelo acréscimo de temperatura característico nos níveis mais profundos, e pelo longo período de residência dessas águas. À profundidade de 1450 a 1520 metros, nível de produção de 7 dos 10 poços amostrados, verifica-se pouca variação da composição isotópica e da condutividade elétrica, indicando homogeneidade das amostras neste nível do reservatório. No nível mais raso, situado à 450 metros abaixo da superfície, obteve-se as menores concentrações de sólidos dissolvidos e dos valores do  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  que apresentam valores similares aos encontrados na água do mar, possivelmente representando a água que entrou na formação durante a sedimentação da Bacia.

# Abstract

This work report physicochemical and isotopic analysis of formation water collected from a petroleum field of the Reconcavo Basin looking for the evolution, rock-water interaction and interconnection in subsurface. It was analyzed the hydrogen and oxygen isotopic composition of 13 samples from 10 wells, produced from depths of 450 to 1800 meters draining 4 different levels. To overcome the high concentration of dissolved salts it was developed an salt extraction process by cryogenic distillation to permit the isotopic analysis. The electrical conductivity ranged from 99.5 to 168.7 mS/cm, corresponding to total dissolved salts in the range of 79600 to 135000 mg/L. The pH varied between 5.9 to 7.5 showing the character neutral to acidic of the samples. It was observed an enrichment of deuterium and oxygen-18 with the depth of production zone, probably due to the water-rock interaction potentially increased by the higher temperature of the deeper levels and longer residence times. The samples from the production zone between 1450 to 1520 m, drained by 7 of the 10 wells sampled, show a small range in isotopic composition and electric conductivity, indicating homogeneity in this level of the reservoir. In the shallow level of 450 m the values of  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  and EC are lower, with isotopic composition similar to the sea water, possibly representing the original water that entered the reservoir during the sedimentation of the basin.



# Índice

<b>Resumo</b> . . . . .	iv
<b>Abstract</b> . . . . .	v
<b>Índice</b> . . . . .	vi
<b>Índice de Tabelas</b> . . . . .	viii
<b>Índice de Figuras</b> . . . . .	ix
<b>Introdução</b> . . . . .	1
<b>1 Características da Área de Estudo</b> . . . . .	4
1.1 Geologia da Bacia do Recôncavo . . . . .	4
1.2 Fluidos em um Reservatório de Petróleo . . . . .	9
1.2.1 Sistema Petrolífero . . . . .	9
1.2.2 Características da Água de Formação . . . . .	12
1.2.2.1 Arrasto com Água . . . . .	13
1.2.2.2 Biodegradação . . . . .	15
<b>2 Amostragem e Métodos</b> . . . . .	17
2.1 Amostragem . . . . .	17
2.2 Tratamento das amostras . . . . .	18
2.3 Parâmetros Físico-químicos e Isotópicos . . . . .	18
2.3.1 Íons Constituintes Principais . . . . .	18
2.3.2 Potencial de Hidrogênio - (pH) . . . . .	19
2.3.3 Concentração de Sais Dissolvidos . . . . .	21
2.3.4 Isótopos Estáveis do Oxigênio e do Hidrogênio . . . . .	22
2.3.4.1 Fracionamento Isotópico . . . . .	24
2.3.4.2 Caracterização isotópica de águas . . . . .	26
2.3.4.3 Espectrometria de Massa de Razão Isotópica . . . . .	27

---

2.4	Preparação das Amostras . . . . .	30
2.4.1	Análise das razões isotópicas do hidrogênio e do oxigênio . . . . .	30
2.4.2	Destilação Criogênica de Água Hipersalina . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão . . . . .</b>	<b>36</b>
3.1	Parâmetros físico-químicos . . . . .	36
3.2	Composição Isotópica . . . . .	37
3.2.1	Controle da Destilação Criogênica por Meio de Amostras Sintéticas .	37
3.2.2	Dados Isotópicos da Água de Formação . . . . .	38
3.3	Discussão . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>45</b>
	<b>Agradecimentos . . . . .</b>	<b>47</b>
	<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>48</b>

# Índice de Tabelas

3.1	Resultados das análises isotópicas e físico-químicas das amostras de águas de Formação coletadas, em profundidades distintas, no campo estudado . . . . .	36
3.2	Resultados das análises isotópicas das águas sintéticas . . . . .	38
3.3	Resultados das análises isotópicas das amostras de águas de Formação coletadas, em profundidades distintas, na Bacia do Recôncavo . . . . .	39
3.4	Parâmetros físico-químicos, valores médios da composição isotópica e excesso de deutério das amostras de Água de Formação coletadas, em profundidades distintas, na Bacia do Recôncavo . . . . .	40

# Índice de Figuras

1.1	Localização da Bacia do Recôncavo . . . . .	5
1.2	Carta Estratigráfica simplificada da Bacia do Recôncavo - Fonte: Caixeta et al., 1994 . . . . .	6
1.3	Seção Geológica, similar a região amostrada, de um campo de Petróleo da Bacia do Recôncavo, localizado próximo ao campo estudado. . . . .	8
1.4	Arcabouço estrutural do bloco 3D da Bacia do Recôncavo. Em destaque falhas que atingem a superfície. Fonte: Coutinho, 2008. . . . .	9
1.5	Armadilhas de petróleo. (a) Armadilha anticlinal; (b) armadilha de falha; (c) armadilha estratigráfica; (d) petróleo bloqueado por domo de sal. O gás natural e o petróleo são aprisionados por uma camada impermeável acima de formação permeável produtora de petróleo, que flutua sobre a água. Fonte: Press et al, 2000 . . . . .	10
1.6	Seção idealizada ilustrando a água o óleo e o gás ocupando os espaços vazios entre as rochas. Fonte: Press, et al., 2000 . . . . .	13
1.7	Seção esquemática ilustrando a distribuição relativa de fluídos em um reservatório de petróleo típico. Fonte:Lavorsen, 1958. . . . .	14
1.8	Os poros das rochas são, em geral, parcial ou inteiramente preenchidos com água (Os poros de arenitos e calcários portadores de petróleo ou gás são preenchidos com esses fluídos. Fonte: Santos, Alberto Enriquez Remigio.) . .	14
1.9	Processo de separação dos hidrocarbonetos por arrasto com água - "Water Washing-. Fonte: collins, 1975 . . . . .	15
2.1	Esquematização da coleta de amostra na cabeça do poço . . . . .	17
2.2	Gráfico de Eh - pH apresentando a distribuição aproximada de vários tipos de águas. Fonte: Selley, 1998 . . . . .	20
2.3	Gráfico da salinidade versus profundidade de águas subterrâneas. Fonte (selley, 1998) . . . . .	22

2.4	Relação entre a energia potencial e a distância interatômica para isótopos pesados e leves de uma molécula. A energia de dissociação difere para dois isótopos, e afeta as taxas de reação - Fonte: Clark e Fritz, 1997. . . . .	24
2.5	Princípio físico do Espectrômetro de massas de razão isotópica. (Fonte: Clark e Fritz, 1997) . . . . .	28
2.6	Reator de Oxi-Redução contendo Cromo-metálico para análise isotópica do hidrogênio da água. Fonte: Groot, 2009 . . . . .	32
2.7	Diagrama esquemático do GasBench II da Finnigan. . . . .	32
2.8	Aparato utilizado para a destilação criogênica da Água de Formação hipersalina. . . . .	33
2.9	Esquema detalhado dos frascos coletor e amostrador da linha de extração - Fonte: West, et al., 2006- adaptado. . . . .	34
3.1	Relação $\delta^{18}O$ versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo. . . . .	41
3.2	Relação $\delta^2H$ versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo . . . . .	42
3.3	Relação excesso de deutério versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo . . . . .	43
3.4	Diagrama $\delta^2H$ Versus $\delta^{18}O$ das amostras de Águas, destiladas e não destiladas, de Formação da Bacia do Recôncavo . . . . .	44

# Introdução

Os isótopos estáveis ambientais, sobretudo os do oxigênio, hidrogênio e carbono vêm cada vez mais sendo utilizados em estudos hidrogeológicos na investigação de problemas tais como identificação de mecanismos de salinização, definição de áreas de recarga, quantificação e origem de mistura entre unidades hídras. Aplicado à água subterrânea, o estudo destes isótopos, fornece informações sobre o seu movimento, origem e interação em subsuperfície. Em geral, a composição isotópica da água subterrânea reflete o valor médio da razão isotópica da precipitação que lhe deu origem. Por outro lado, durante a infiltração, a água meteórica pode sofrer fracionamento isotópico variando devido a processos como evaporação, hidratação e desidratação de minerais, ultrafiltração, mistura, difusão e também as trocas isotópicas com a rocha matriz que podem afetar a composição química e isotópica dessas águas de modo que nem sempre seja possível identificar a origem desses processos.

Segundo O'Neil (1967) as trocas isotópicas entre a água subterrânea e os minerais são lentas em baixa temperatura o que retarda o equilíbrio químico e isotópico. Sendo assim, as águas subterrâneas com diferentes origens podem conservar sua composição isotópica primária podendo, dessa forma, revelar sua ou suas origens. Entretanto, tratando-se da Água de Formação, resíduo ligado à atividade de extração do petróleo, cujo tempo de residência no aquífero é de milhões de anos, os efeitos isotópicos devido aos processos diagenéticos possuem grande importância, resultando geralmente no enriquecimento da água em isótopos pesados. Nelas, o estudo desses isótopos permite levantar hipóteses a respeito do grau de evolução hidrológica do campo, da sua classificação hidroquímica e principalmente da classificação genética, ou seja, sua origem. A partir desses resultados é possível determinar se o reservatório que armazena essa água tem ligação com outros reservatórios, aquíferos ou se sofre infiltração de água meteórica.

Ao analisar os isótopos do oxigênio, hidrogênio, carbono e estrôncio e a salinidade das Águas de Formação da Formação Chaunoy na Bacia de Paris, Worden et al. (1999) concluíram haver nesse local, uma dependência da concentração de solutos totais relacionadas com a profundidade em que o líquido se encontra e com a localização geográfica dos poços. Seus resultados indicaram que a concentração de solutos decresce do norte para o sul da

Bacia devido à entrada de água doce principalmente de origem meteórica. Os isótopos analisados apresentaram valores bem similares aos das águas meteóricas locais o que sugere que a entrada dessas águas é um fenômeno recente e dá-se devido a falhas localizadas principalmente na faixa aflorante da formação sul da bacia. As altas concentrações de solutos encontradas no nível mais profundo dos poços localizados ao norte foram interpretadas como originadas, principalmente, da interação água-rocha a partir da dissolução de halita, levando a um enriquecimento considerável no  $\delta^{18}O$  e em íons de  $Cl^-$  e  $Na^+$ . A parte central da bacia ainda conserva a água aprisionada durante a sua formação, mas que não interagiu tão intensamente com as rochas. Essas águas, provavelmente de origem paleo-meteórica, moveram-se para a porção leste da bacia, devido ao gradiente de temperatura e pressão em diferentes pontos levando ao fracionamento do líquido e enriquecendo-o em isótopos pesados.

A partir do estudo de traçadores como o Cl, Br,  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  e da salinidade, Ziegler et al. (2001) descreveram um modelo Paleohidrodinâmico para a origem e movimentação de fluidos no Campo de Oseberg (Mar do Norte) concluindo que houve a entrada de água de origem marinha após a principal fase de migração do óleo. Isso foi indicado pela diferença de sua composição isotópica em relação a outros poços o que evidenciou uma mistura de água do mar e água meteórica atual.

Clayton et al. (1966), estudando as relações entre as composições químicas e isotópicas de águas de formação hipersalinas de campos petrolíferos da América do Norte, concluíram que essas águas eram, predominantemente de origem meteórica local com o  $\delta^2H$  não tendo sofrido grandes alterações por trocas ou fracionamento, diferentemente do oxigênio que, a partir da interação com a rocha, teve sua razão isotópica modificada.

Rostron e Holmden (2003) analisaram a razão isotópica do oxigênio em águas de formação coletadas em campos da Bacia de Williston (Canadá -EUA), concluindo que ela sofreu e sofre infiltração de água em determinadas áreas levando a um empobrecimento em isótopos pesados em seus aquíferos. Além disso, identificaram um lento fluxo de salmoura em direção a áreas estagnadas bem como a presença de água glacial recente que indica uma recarga de água em superfície.

Varsany e Kovacs (2009), investigando as fontes e evoluções de águas de formação da bacia Pannoniana na Hungria, distinguiram três tipos principais de água: as originadas de águas meteóricas; da água do mar; de uma mistura de ambas. Ainda, segundo aqueles autores, muitos processos naturais que ocorrem em subsuperfície, como evaporação, intercâmbio isotópico com rochas e misturas de águas de diferentes origens, podem comprometer a relação entre  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  variando, principalmente, o valor do coeficiente angular que é 8,0 para a médias de precipitações mundial. Em sistemas geotermiais, ou naqueles mais frios, porém com

contato água-rocha prolongado sob o tempo geológico, observa-se uma significativa alteração na composição isotópica da água (Craig, 1961); (Clark e Fritz, 1997);(Coplen e Hanshaw, 1973).

Juan et al. (2009), estudando os isótopos do oxigênio e hidrogênio de águas geotermiais de bacias chinesas, observaram uma intensa variação da composição isotópica dessas águas, principalmente no que diz respeito ao oxigênio que, diferentemente do hidrogênio, enriquece em  $^{18}\text{O}$  sua concentração em direção ao centro da bacia. Nesse ponto, no qual as rochas apresentam baixa saturação de água, obteve-se um excesso de deutério próximo a -40 ‰. Segundo aqueles autores, o intercâmbio intenso entre as rochas e a água leva a um decréscimo do excesso de deutério devido ao acentuado enriquecimento de  $^{18}\text{O}$  em detrimento do  $^2\text{H}$  o que sugere que as águas nessas faixas estão em equilíbrio ou movendo lentamente, potencializando as interações com as rochas. Analisando o excesso de deutério na parte central da bacia os mesmos autores concluíram que, em profundidades inferiores a 1000 metros, seus valores variaram entre 0 e 10 ‰, o que representa amostras com composição isotópica próximas a da linha meteórica, sugerindo ser essa a fonte das águas neste ponto da bacia.

De acordo com Morad (2003) as águas de formação podem ser originadas a partir das águas conatas, águas oceânicas e oceânicas evaporadas, águas meteóricas, águas subterrâneas evaporadas ou, ainda, águas magmáticas. De acordo com aquele autor toda a água de formação sofre interações com rochas, resultando em uma evolução de sua composição isotópica. Ainda segundo aquele autor, a contaminação de reservatórios por águas ricas em oxigênio e microorganismos, como é o caso das águas meteóricas, podem causar a biodegradação do óleo acarretando perda de suas frações leves com a diminuição do grau API, elevando assim, a sua viscosidade e acidez, tornando dispendiosos a produção, transporte, processamento e refino.

Neste trabalho, apresenta-se um estudo sobre a caracterização físico-químicas e isotópicas da água de formação de um campo de petróleo e gás da Bacia do Recôncavo, em poços com zona de extração entre 450 e 1850 metros de profundidade e livres de recuperação secundária por injeção de água, envolvendo vários níveis de produção, de onde foram retiradas 12 amostras provenientes de 10 poços diferentes. As características físico-químicas analisadas foram a condutividade elétrica o pH, feitas com uma sonda multiparâmetros, e as razões isotópicas do  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  da molécula da água, determinadas com um espectrômetro de massa de razão isotópica. Para esta análise desenvolvemos uma técnica de extração de solutos dissolvidos, de modo a obter-se uma amostra sem os solutos, e que conservasse as mesmas características isotópicas de antes do processo.



# 1

## Características da Área de Estudo

### 1.1 Geologia da Bacia do Recôncavo

Primeira bacia petrolífera explorada no país, a Bacia do Recôncavo tem aproximadamente 11500 km<sup>2</sup> de área e possui hoje mais de 5000 poços perfurados, e é reconhecida como uma das bacias mais prolíficas do País devido ao seu eficiente sistema petrolífero (Magnavita et al., 2005).

Bacia do Cretáceo inferior, ela integra o Rifte intracontinental do Recôncavo-Tucano-Jatobá e tem sua origem e evolução ligadas aos momentos iniciais de ruptura do paleocontinente Gondwana ocidental, no Eocretáceo, sob tensões que produziram o Atlântico Sul, guardando um importante registro geológico na forma de uma seção lacustre. Em seu depocentro, abriga uma seção sedimentar com espessura de até 7000 m sendo limitada ao norte pelo alto do Aporá, ao sul pela extremidade sul da ilha de Itaparica, a oeste pelo sistema de falhas de Maragogipe e a leste pelo alto de Salvador (Ghignone e Andrade (1970)). Nessa Bacia, são reconhecidas duas direções principais de falhas: uma primeira, com direção N 20° -30°E, divide a bacia numa série de blocos de dimensões e inclinações diferentes sob a forma de plataformas e grabéns; e um segundo sistema de falhas, com direção N30° - 40°W, que divide a Bacia em três sub-bacias: Recôncavo Sul, Central e Nordeste (Milane, 1987).

Segundo Coutinho (2008), uma forte discordância erosiva marca a transição entre as sequências rifte e pós-rifte. A sequência pós-rifte possui espessura máxima de sedimentos de cerca de 300 m composta por: 1) arenitos e conglomerados da Formação Marizal (Aptiano); 2) as argilas marinhas foraminíferas da Formação Sabiá do Mioceno (Petri, 1972); 3) as areias e conglomerados continentais da Formação Barreiras (Plioceno); e 4) os sedimentos

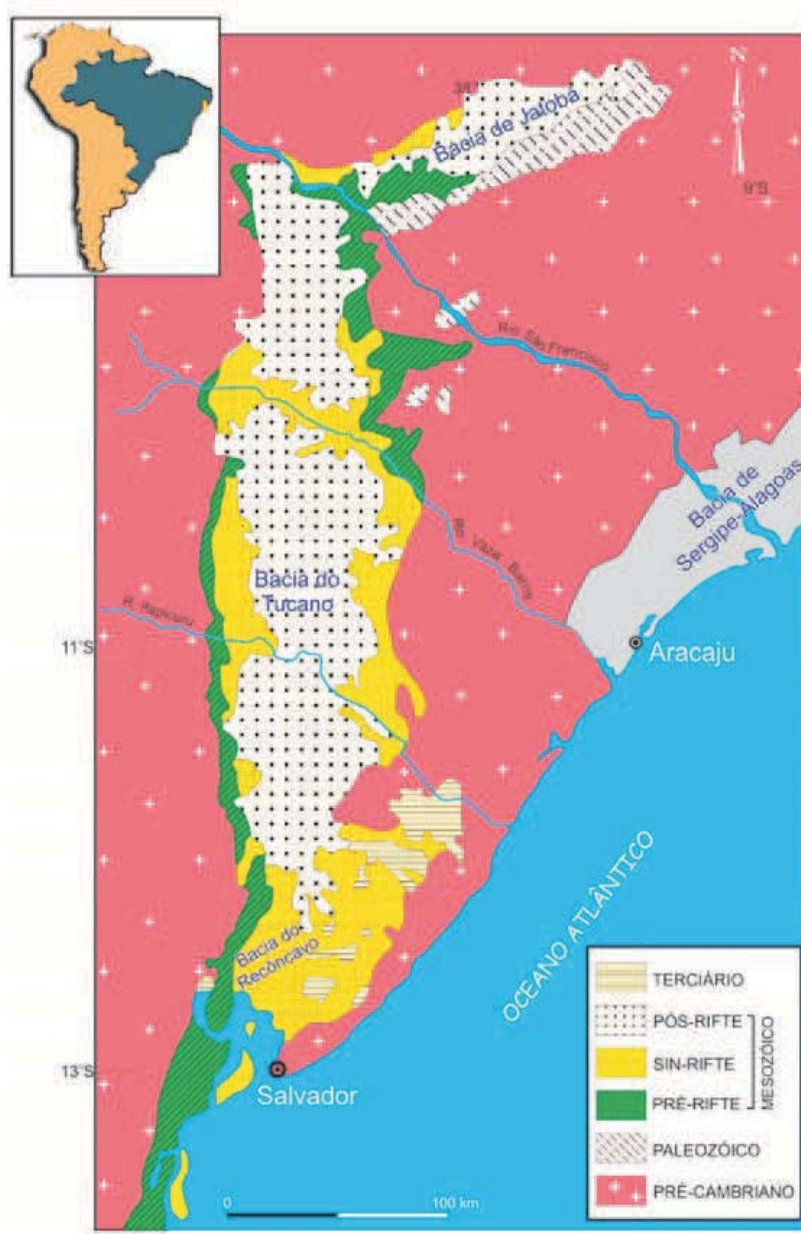


Figura 1.1: Localização da Bacia do Recôncavo

costeiros e aluviais do Quaternário (Caixeta et al. 1994).

Os dados litoestratigráficos, ( figura 1.2) ,e os dados de ambiente deposicional das rochas sedimentares , obtidos através de Viana et al. (1971), Caixeta et al. (1994) e Neto (1978) serão descritos a seguir:

- A Formação Aliança, pertencente ao Sistema Jurássico Superior (Andar Dom João), é representado por um conjunto de red beds, em contato discordante com rochas do embasamento. Essa formação é subdividida em três membros:
  1. Membro Afligidos, depositado em lagos rasos, localmente dissecados como playa-

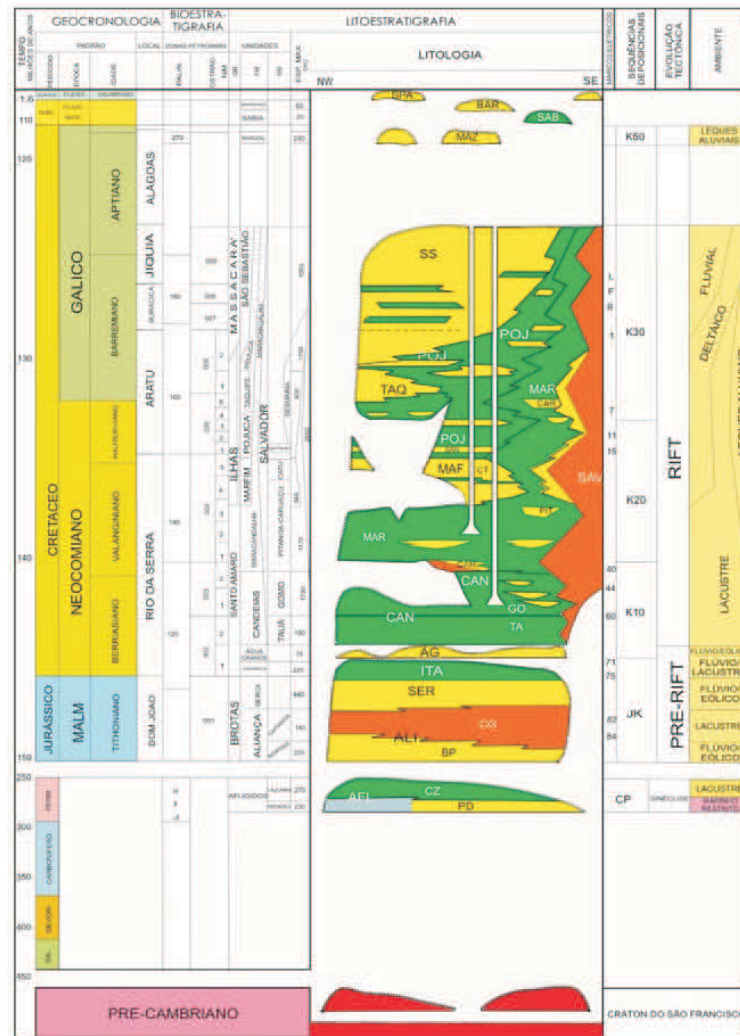


Figura 1.2: Carta Estratigráfica simplificada da Bacia do Recôncavo - Fonte: Cai-xeta et al., 1994

lakes com precipitação de evaporitos, é constituído de folhelhos vermelhos com intercalações de siltitos também vermelhos;

2. Membro Boipeba representa uma planície aluvial com canais confinados que acumularam arenitos avermelhados, finos a médios , chegando até 230 m de espessura;
  3. Membro Capianga, parte superior do pacote Aliança, depositado em áreas alagadas rasas, de grande extensão, constitui-se de lamitos e folhelhos vermelhos.
- A Formação Sergi sobrepõe-se concordantemente à Formação Aliança, sendo constituída de arenitos finos a conglomeráticos, depositados sob a forma de leques aluviais, fluviais bifurcados e capeados por dunas eólicas. Esses arenitos apresentam grande extensão, com espessura máxima, no sul do Reconcavo, de até 440 m.
  - A Formação Itaparica, depositada principalmente em regime fluvial, de idade Cretáceo Inferior (Andar Rio da Serra) é composta de folhelhos, siltitos e arenitos. Os folhelhos

são cinza-esverdeados, fossilíferos, passando a marrons no topo. Na parte mediana ocorre um corpo de arenito, fino a sítico. Capeando toda a sequência, ocorre o Membro Água Grande, é representado por arenito, fino a médio, raramente grosseiro a conglomerático, com espessura máxima ao redor de 50 m.

- A Formação Candeias, pertencente ao Andar Rio da Serra, é constituída de folhelhos e siltitos, contendo intercalações finas de calcários e espessos corpos de arenito. O pacote Candeias, depositado em ambiente lacustre, é subdividido nos seguintes membros: Tauá, Gomo, Pitanga e Maracangalha.
- A Formação Salvador é constituída por fanglomerados com fragmentos de rochas cristalinas, calcários e metassedimentos, intercalados com sedimentos das formações Candeias, Marfim e Pojuca. O início da deposição desta sequência é muito bem assinalado, ocorrendo simultaneamente à deposição dos sedimentos Gomo. Estes ocorrem ao longo da borda leste da Bacia, apresentando-se em forma de leque, com grande espessura e elevado grau de mergulho.
- A Formação Marfim é constituída de intercalações de arenitos finos e silticos, folhelhos cinza-esverdeados, claros e escuros, e siltitos cinza-esverdeados, depositados em ambiente lacustre. O contato superior com a Formação Pojuca é gradacional e marcado no topo da Marfim pelos arenitos do Membro Catu.
- A Formação Pojuca, depositada em regime de delta lacustre, consiste de: arenitos muito finos a silticos; folhelhos cinza-esverdeados, castanhos e negros, fossilíferos; siltitos e calcários castanhos.
- A Formação São Sebastião, depositada em ambiente que varia de fluvial a planície de inundação, correspondente aos andares Buracica e Jiquiá, constitui-se de arenitos grosseiros e finos, intercalados com folhelhos silticos. O "folhelho preto", considerado uma boa camada-chave, é fossilífero e calcífero.

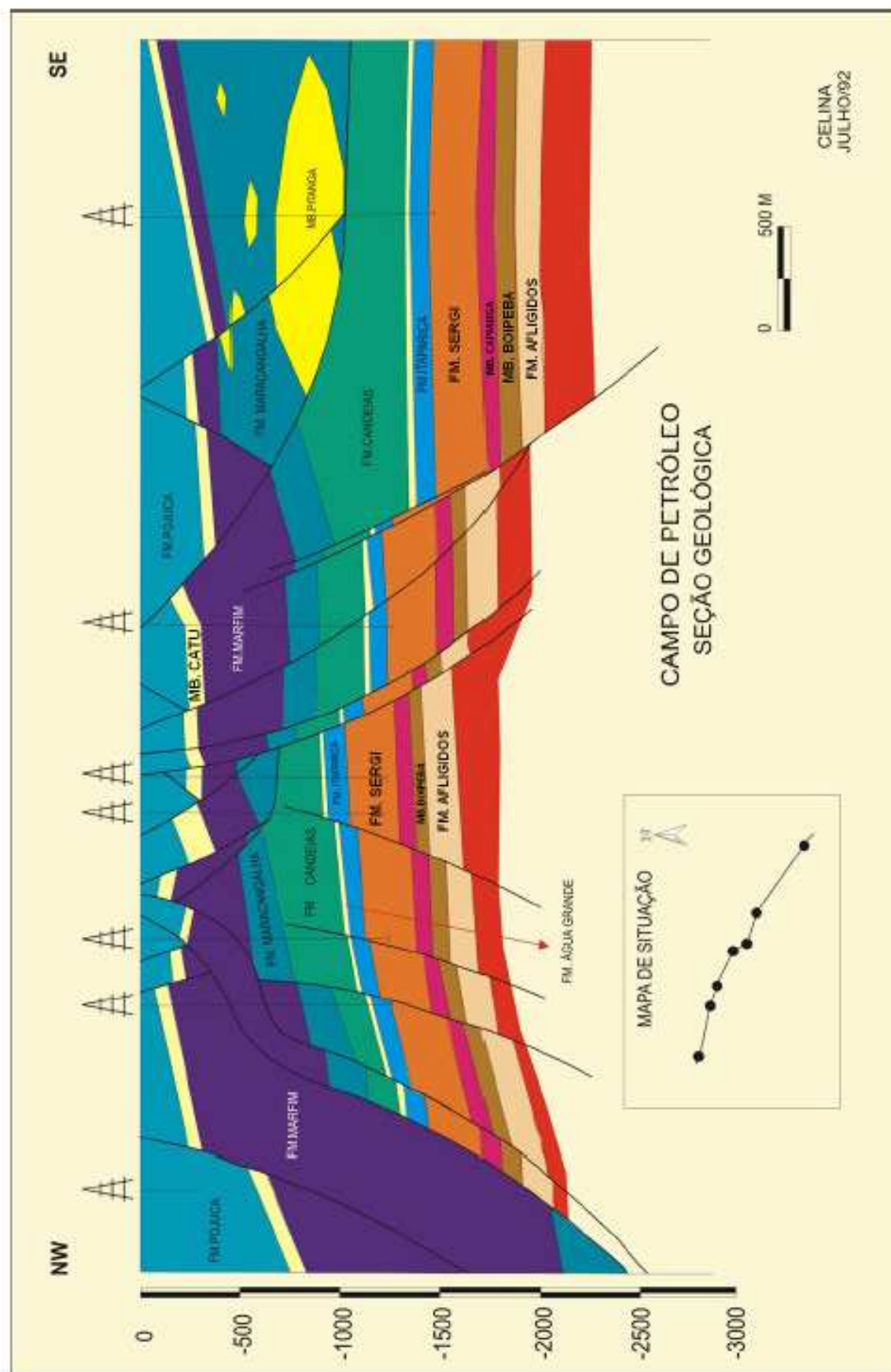


Figura 1.3: Seção Geológica, similar a região amostrada, de um campo de Petróleo da Bacia do Recôncavo, localizado próximo ao campo estudado.

Segundo Coutinho (2008), baseado nos estudos de Milane (1987), são conhecidas duas direções principais de falhas que dividem a Bacia numa série de blocos e sub bacias que apresentam características estruturais e estratigráficas diferentes. Uma dessas falhas, denominada de Mata-Catu, classificada de falha de transferência, possui características de falhas normais de alívio. Analisando biomarcadores e carbazóis na bacia, obtidos de extratos em testemunhos da Formação Água Grande, Schwark et al. (1999) indicaram importante papel desta falha no controle dos caminhos de migração secundária servindo de barreira ao fluxo de petróleo entre compartimentos da Bacia. Prinzhofer et al. (2000), a partir da assinatura isotópica do  $\delta^{13}C$  em metano, acreditam que esta Falha teria um papel importante na alimentação dos campos de petróleo situados ao longo de seu comprimento, apresentando características selantes.

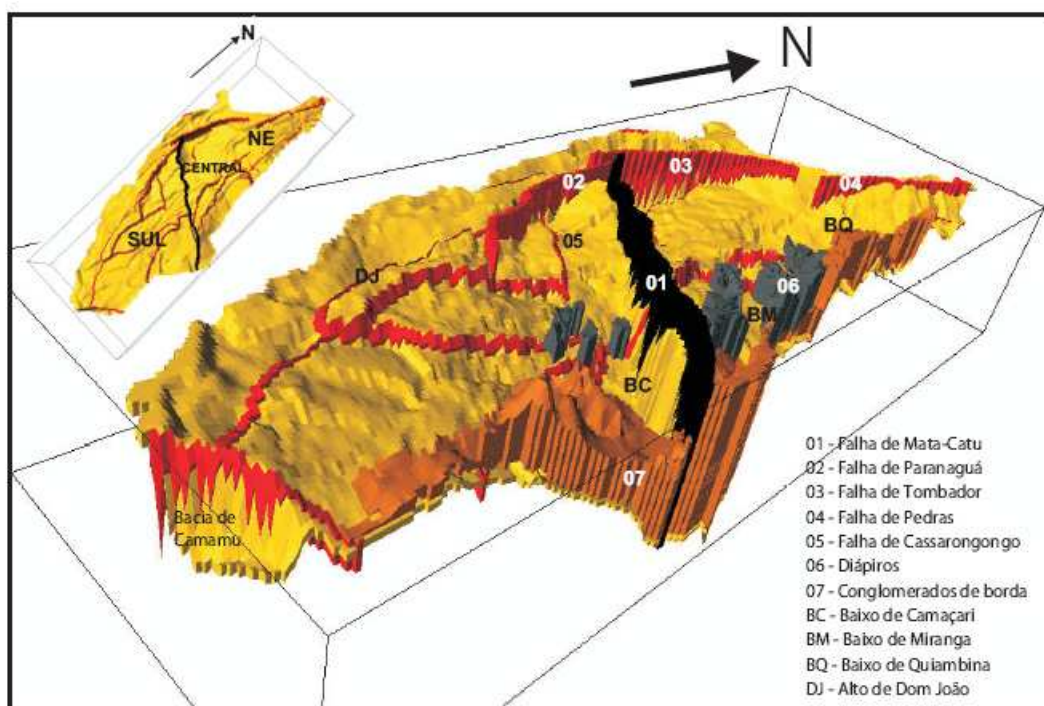


Figura 1.4: Arcabouço estrutural do bloco 3D da Bacia do Recôncavo. Em destaque falhas que atingem a superfície. Fonte: Coutinho, 2008.

## 1.2 Fluidos em um Reservatório de Petróleo

### 1.2.1 Sistema Petrolífero

Em uma bacia sedimentar a geração de petróleo e gás dá-se a partir da acumulação de matéria orgânica submetidas às condições adequadas de temperatura e pressão e livre de decomposição por microorganismos. Durante milhões de anos de soterramento, os sedimentos

são compactados e as reações químicas desencadeadas pelas elevadas temperaturas transformam parte do material orgânico em hidrocarbonetos compostos de hidrogênio e carbono, líquidos e gasosos. A compactação dos sedimentos orgânicos lamosos, que são as fontes dos hidrocarbonetos, força os fluidos a deslocarem-se para as camadas de rochas permeáveis, denominadas Rochas Reservatório, compostas principalmente de arenito e carbonatos, as quais, aliadas às rochas selantes, criam uma barreira impermeável à migração dos hidrocarbonetos e formam um arranjo geométrico, denominado armadilhas que favorecem a acumulação de um volume significativo de hidrocarbonetos. Nestas, o petróleo e o gás acumulam-se na parte mais alta, o petróleo logo abaixo, flutuando na água de formação que satura o arenito. As Armadilhas podem ser classificadas em estruturais, de falha, estratigráficas e de domos de sal como ilustra a figura 1.5.

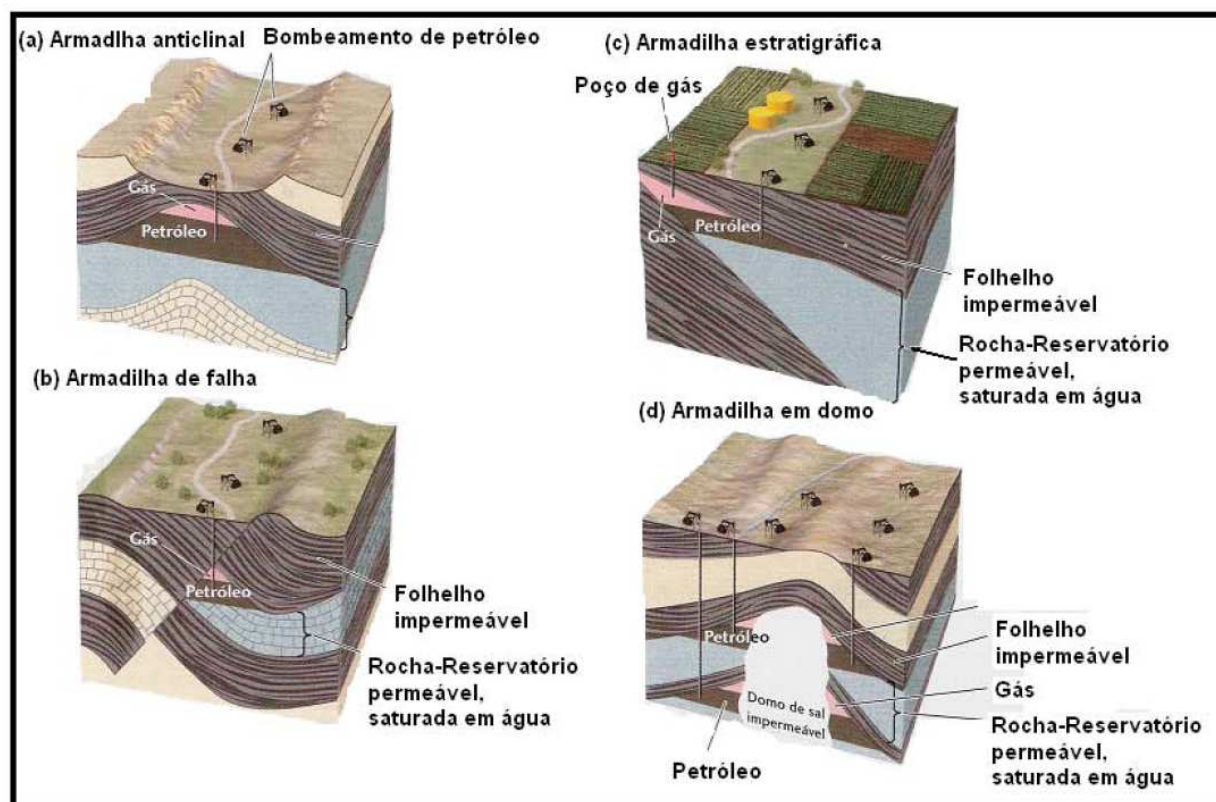


Figura 1.5: Armadilhas de petróleo. (a) Armadilha anticlinal; (b) armadilha de falha; (c) armadilha estratigráfica; (d) petróleo bloqueado por domo de sal. O gás natural e o petróleo são aprisionados por uma camada impermeável acima de formação permeável produtora de petróleo, que flutua sobre a água. Fonte: Press et al, 2000

Segundo Lopes et al. (2008), baseados em England e Mackenzie (1989) e England (1990) o petróleo inicialmente preenche um reservatório através dos poros que apresentam menor pressão de entrada, as quais estão, frequentemente, relacionadas com as litologias mais grossas. A migração contínua conduz a um gradativo aumento na força de empuxo, o que leva

ao preenchimento dos poros menores, além do trapeamento da Água de Formação residual. O preenchimento ocorre a partir de determinada direção, e avança por meio de frentes de migração, deslocando os fluidos previamente armazenados, tanto lateralmente quanto verticalmente, dificultando neste caso a mistura da coluna de óleo e favorecendo o aparecimento de heterogeneidades composicionais. Tais variações ocorrem devido a aumento da temperatura, ou se uma segunda rocha geradora torna-se matura durante o processo de ocupação do reservatório.

Os fluidos inicialmente expelidos de uma rocha geradora são relativamente densos e com o aumento da maturação térmica da rocha, sofrem redução em sua densidade, preenchendo cada compartimento do reservatório o qual, a depender de sua porosidade e permeabilidade, pode ou não propiciar acumulações comerciais de hidrocarbonetos. Após o preenchimento, o reservatório, sujeito a forças direcionadas por densidade e difusão molecular procura eliminar estas variações composicionais, buscando alcançar o equilíbrio químico e mecânico na coluna de óleo.

A água, sempre presente com os hidrocarbonetos, é responsável por grande parte dos processos físicos e químicos que ocorrem no reservatório, causando alterações significantes ao petróleo. Tais processos, como o Arrasto com Água e a Biodegradação ocorrem localmente com o óleo já no reservatório, levando a variações em sua densidade. Uma forma de expressar a densidade relativa do óleo é o Grau API (American Petroleum Institute). A escala API varia inversamente com a densidade relativa do óleo, ou seja, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API e vice-versa. Segundo North (1985) óleos com grau API maiores que 30° são considerados leves; aqueles entre 30° e 22° médios; e os com valores abaixo de 22° são pesados.

Segundo Ghignone (1979), dados geoquímicos da Bacia do Recôncavo caracterizam o paleoambiente deposicional das rochas geradoras, incluídas principalmente na Formação Candeias (Membro Gomo), como lacustre de água doce com fundo anóxico. Este fato propiciou a eficiência da preservação da matéria orgânica ali depositada, sendo esta predominantemente rica em lipídios, derivada principalmente de algas, bactérias e alguns vegetais superiores (angiospermas). O fato de o óleo estar acumulado em reservatórios sobre e sotopostos sugere migração à longa distância, através dos dutos originados pela grande quantidade de falhamentos na bacia. Desse modo, a multiplicidade de zonas produtoras empilhadas verticalmente é comum na bacia do Recôncavo. O campo de Araçás, descoberto em 1965, é um exemplo desse tipo de acumulação múltipla. Nele a produção de óleo provém da formação Sergi, do arenito Água Grande e de mais dez diferentes reservatórios das formações Marfim e Pojuca, estruturados em feições dômicas falhadas.



Gaglianone e Trindade (1988), a partir de análises geoquímicas caracterizaram os óleos da Bacia do Recôncavo como leves, maduros e de composição bruta revelando alta porcentagem de parafinas e baixos conteúdo de resinas e teor de enxofre, com razões isotópicas de carbono típicos de óleos de origem continental. Ainda segundo aqueles autores, os óleos da Bacia do Recôncavo são classificados em uma única família, com variações composicionais em função da maturação. São óleos leves, sem evidência de biodegradação, do tipo parafínico com baixa proporção de componentes asfálticos, baixo teor de enxofre e Possuem densidade superior a 29,5 °API que aumenta com o aumento da profundidade. A partir de dados obtidos de análises cromatográficas e de isótopos de carbono os autores observaram que os óleos foram gerados a partir de matéria orgânica depositada em ambiente continental, lacustre de água doce.

### 1.2.2 Características da Água de Formação

A água que acompanha o óleo e o gás em acumulações de hidrocarbonetos é denominada de Água de Formação. Aprisionada durante a sedimentação da Bacia quando águas meteóricas ou outras massas d'água se infiltraram no solo e em outros materiais superficiais não consolidados, penetrando até mesmo em rachaduras e fendas do substrato rochoso, formando grandes massas d'água, conforme a figura ( 1.6). Em subsuperfície, ela e se separa dos hidrocarbonetos em função de sua densidade relativa: o gás, menos denso, ocupa a parte mais elevada estruturalmente vindo logo abaixo o petróleo que flutua sobre a água. Devido ao fato de estarem permanentemente em contato com os as rochas, dissolvem seus minerais, tornando-se muitas vezes hipersalinas podendo variar desde essencialmente doces, com menos de 1 g/L, até salmoras com mais de 250 g/L de solutos dissolvidos (Levorsen, 1958).

Conforme as peculiaridades da formação e os minerais constituintes do aquífero, as características das águas encontradas podem variar amplamente no que diz respeito às suas características hidroquímicas, podendo estas variações serem laterais, isto é, no mesmo intervalo estratigráfico, ou verticalmente entre diferentes zonas produtivas situadas umas sobre as outras.

Estruturalmente, em uma mesma Bacia Sedimentar, a concentração de sais dissolvidos aumenta com a profundidade. Isto se dá em parte devido ao equilíbrio da água em função de sua densidade sendo as águas mais profundas mais salinas por terem permanecido por mais tempo na formação, dissolvendo os minerais das rochas que elas tem contato.

A água presente com petróleo nos reservatórios é responsável por grande parte dos processos físicos e químicos que ocorrem no reservatório, causando alterações significantes

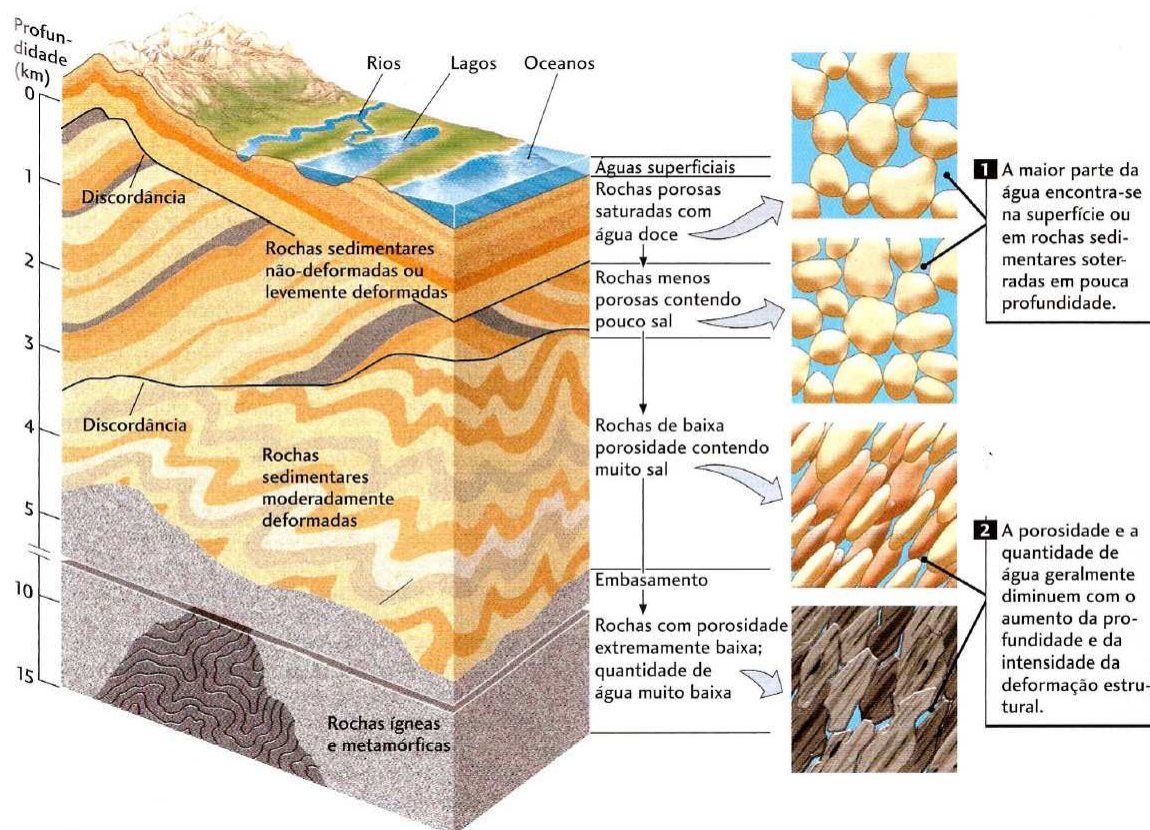


Figura 1.6: Seção idealizada ilustrando a água o óleo e o gás ocupando os espaços vazios entre as rochas. Fonte: Press, et al., 2000

aos hidrocarbonetos, dentre eles o Arrasto com Água e a biodegradação, que levam à variação da densidade dos fluidos.

### 1.2.2.1 Arrasto com Água

Arrasto com Água ou "Water washing" em inglês é um processo de dissolução de hidrocarbonetos leves pelo movimento de água em um reservatório, ocasionando o fracionamento dos fluidos. Este processo, ilustrado na figura 1.9, causa uma separação entre frações do óleo resultando em uma nova acumulação de hidrocarbonetos mais leves, tornando a acumulação residual mais concentrada em moléculas pesadas com um menor grau API. o Water washing ocorre quando água fresca infiltra através de um afloramento e consegue alcançar o reservatório.

De modo geral, o poder de dissolução da água aumenta com a pressão e a temperatura. A água em movimento arrasta os hidrocarbonetos solúveis em camadas mais profundas e, em regiões mais elevadas de pressão e temperatura inferiores, separam-se por precipitação.

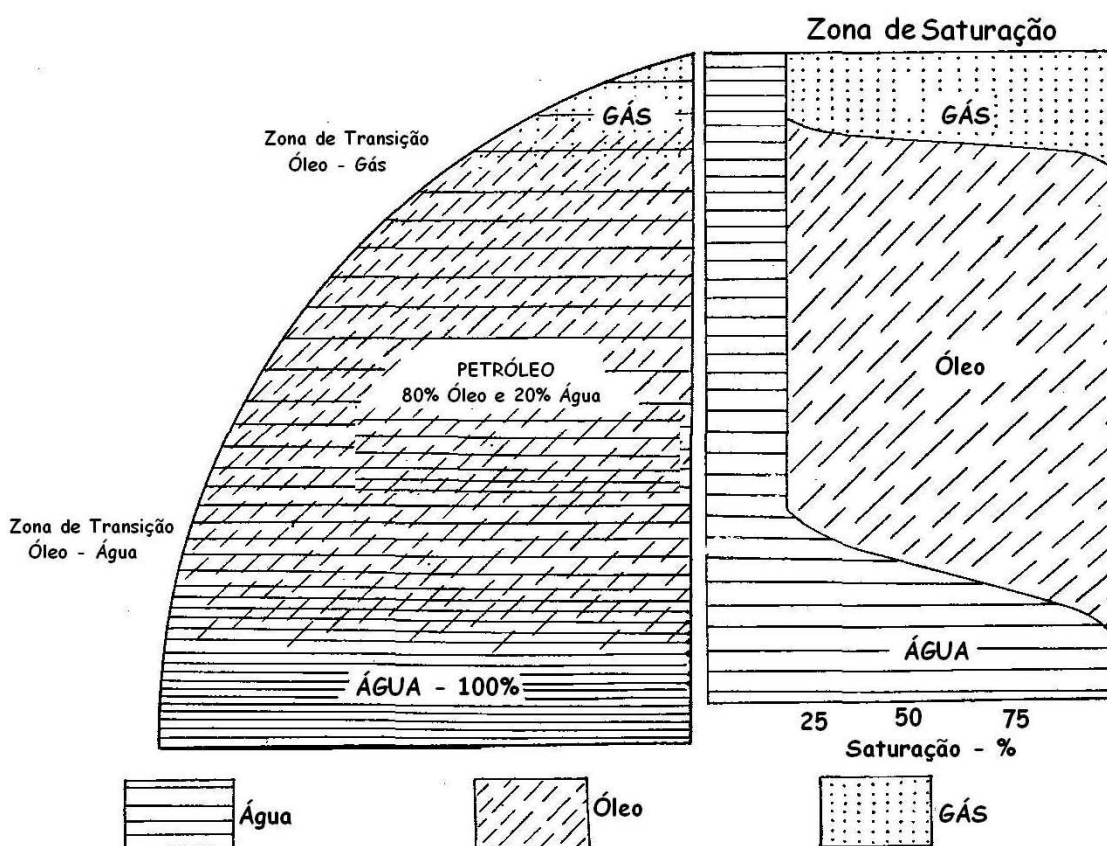


Figura 1.7: Seção esquemática ilustrando a distribuição relativa de fluidos em um reservatório de petróleo típico. Fonte: Lavorsen, 1958.

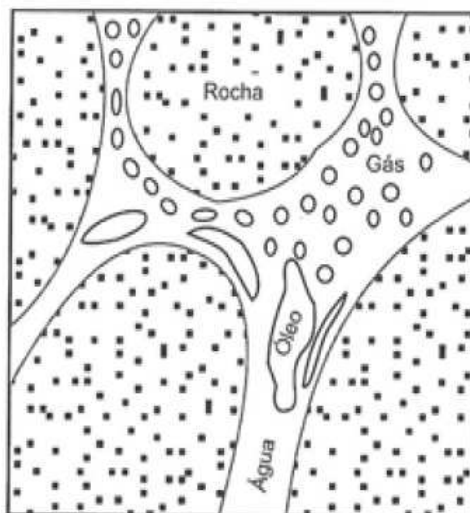


Figura 1.8: Os poros das rochas são, em geral, parcial ou inteiramente preenchidos com água (Os poros de arenitos e calcários portadores de petróleo ou gás são preenchidos com esses fluidos. Fonte: Santos, Alberto Enriquez Remigio.)

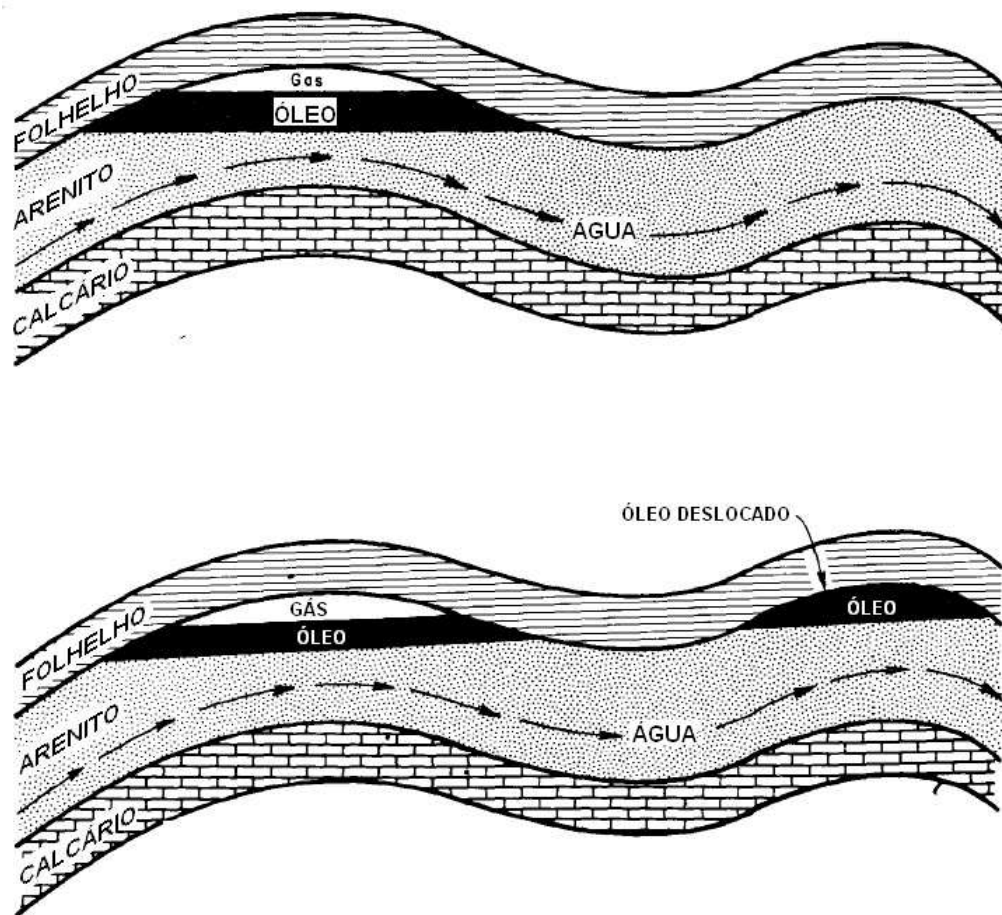


Figura 1.9: Processo de separação dos hidrocarbonetos por arrasto com água - "Water Washing". Fonte: collins, 1975

### 1.2.2.2 Biodegradação

A degradação biológica de hidrocarbonetos, ou biodegradação, é outro exemplo de alteração secundária do petróleo. É resultado da entrada de bactérias aeróbicas no reservatório pela infiltração de água meteórica, ricas também em oxigênio necessário para a manutenção das mesmas. Inúmeros fatores geológicos controlam a biodegradação, interagindo entre si, de modo a inibir ou proporcionar condições favoráveis para que o processo ocorra. Entre estes fatores destacam-se como mais importantes:

- temperatura do reservatório: a temperatura de aproximadamente 70°C é tida como limite máximo para um processo efetivo de biodegradação (Phillipi, 1977);
- composição química da água de formação: a presença de  $SO_4$  e  $O_2$  favorecem a biodegradação aeróbica e a salinidade é um fator limitante;
- facilidades de movimentação da água através da trapa;

- posição do óleo em relação ao contato óleo-água;

De acordo com Santos Neto (2004) existe uma tendência recente, sugeridas por um número significativo de pesquisadores, de que o processo anaeróbico, durante a biodegradação de petróleo, seja mais importante que o aeróbico. Na realidade, não existe um grupo específico de bactérias atuando de modo isolado na biodegradação dos hidrocarbonetos, mas sim consórcios delas, sendo que o material excretado por algumas torna-se a matéria-prima para a biossíntese de outras (Fenchel e Finlay, 1994).

As alterações bacteriológicas removem, seletivamente, as frações mais leves do petróleo começando com os n-alcanos, seguido pelos isoalcanos e as cadeias laterais dos componentes cíclicos dos alifáticos, enriquecendo relativamente o óleo em naftenos, aromáticos, asfaltenos e componentes sulfúricos reduzindo o grau API e conseqüentemente o seu valor comercial. Na Bacia do Recôncavo, segundo Gaglianone e Trindade (1988), não há evidências de ataque de microorganismos sobre os hidrocarbonetos e conseqüentemente de biodegradação o que sugere não ocorrerem infiltrações de águas meteóricas nos reservatórios dessa bacia.

# 2

## Amostragem e Métodos

### 2.1 Amostragem

As amostras foram coletadas em um Campo da Bacia do Recôncavo, por técnicos da Petrobras, com o acompanhamento da equipe do LFNA. Durante o processo de amostragem, houve bastante cautela nas etapas de transporte e armazenamento, evitando-se perdas por evaporação e/ou trocas isotópicas com o meio. Por isso, visando assegurar a pureza das amostras coletadas bem como a padronização dos métodos de amostragem, a metodologia adotada nas coletas e na estocagem da amostras procurou seguir o protocolo indicado por (Lemay, 2002).

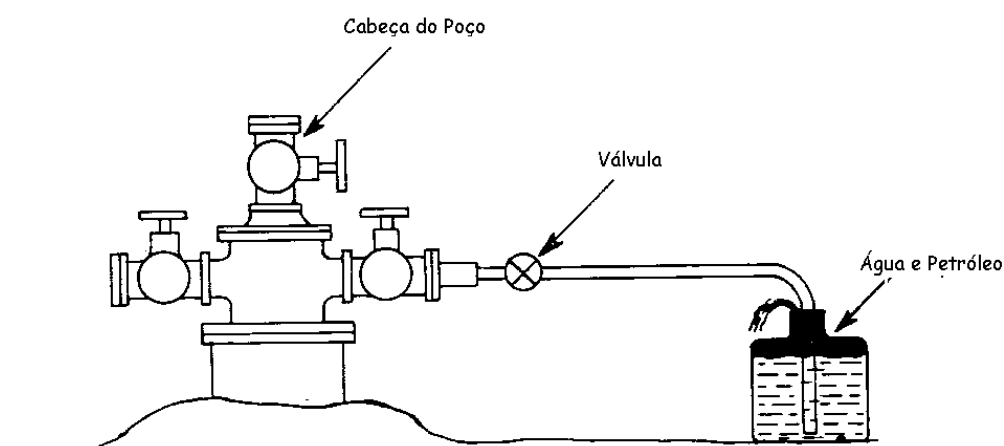


Figura 2.1: Esquemática da coleta de amostra na cabeça do poço

A amostragem das águas foi realizada em 10 poços, localizados em um campo da Bacia do Recôncavo, em períodos distintos, entre os meses de abril de 2008 e junho de 2009 totalizando

13 amostras, sendo 3 repetidas (poços 1, 4 e 10). As coletas foram realizadas em áreas livres de recuperação secundária por injeção de água, com o auxílio de técnicos da Petrobrás.

## 2.2 Tratamento das amostras

As amostras, retiradas pela cabeça de poço, eram constituídas basicamente de uma mistura de água, óleo e gás e armazenadas em barriletes de plástico de 5 litros, compostos por uma torneira na parte inferior, lacrados e levados ao LFNA para que fossem tratadas e analisadas. Alí foram deixadas em repouso por 24 horas para que decantassem e, dessa forma, separassem o óleo da água que, por diferença de densidade, ocupava a parte inferior do recipiente fazendo o óleo flutuar. Em seguida, a água era retirada por uma torneira disposta na parte inferior do recipiente, filtrada em lã de vidro e em um filtro qualitativo passando em seguida por um novo processo de filtração, agora utilizando um filtro milipore<sup>®</sup>, que retém partículas de até 0,45  $\mu\text{m}$ . Depois de filtradas, foram medidos a condutividade elétrica e o pH. A água foi então armazenada em frascos de vidro de 1 litro e frascos menores de 100 ml, fechados com batoques e tampas plásticos e acondicionada em geladeira, onde foi mantida à temperatura de cerca de 7°C. Posteriormente, as amostras passaram por um processo de destilação, de modo que o excesso de sais totais dissolvidos fossem extraídos para que pudessem ser analisadas.

## 2.3 Parâmetros Físico-químicos e Isotópicos

### 2.3.1 Íons Constituintes Principais

Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas encontram-se na forma de íons. Destes, os principais, estão presentes em quase todas as águas subterrâneas e a sua soma representa a quase totalidade dos íons. Dos cátions, os que se distribuem abundantemente nas águas naturais são o sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{++}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{++}$ ). Por outro lado, os ânions dominantes nas águas são o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{--}$ ), bicarbonato e carbonato ( $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{--}$ , respectivamente). Uma breve descrição dos principais íons constituintes principais, é feita a seguir, baseada fundamentalmente em Cústódio e Llamas (1983):

- o sódio é o principal elemento responsável pelo aumento da salinidade das águas naturais do ponto de vista dos cátions. Ocorre principalmente sob a forma de cloretos nas águas subterrâneas e seus minerais fontes são essencialmente os feldspatos, plagioclásios, anfibólios e piroxênios. Há, em geral, um aumento gradativo dos teores

de sódio das águas subterrâneas a partir da zona de recarga do aquífero em direção às planícies superficiais. A concentração de sódio, geralmente, varia entre águas de diferentes origens, podendo alcançar 11.100 mg/L em águas oceânicas. O cátion potássio, geralmente, ocorre em pequenas quantidades ou está quase ausente nas águas subterrâneas, devido a sua participação intensa em processos de troca iônica, além de possuir facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila e, ainda de seus compostos salinos serem aproveitados pelos vegetais;

- O cálcio possui sais de solubilidade moderada a elevada. Ocorre principalmente nos minerais calcita, aragonita e dolomita. Nas águas subterrâneas, os teores de cálcio variam, em geral, no intervalo entre 10 e 100 mg/L, sendo que no Oceano Atlântico seus valores oscilam em torno de 480 mg/L;
- O magnésio, por sua vez, apresenta propriedades similares às do cálcio, porém é mais solúvel. Ocorre principalmente em rochas carbonáticas na forma do mineral dolomita. Juntamente com o cálcio, é o responsável pela dureza e produz gosto salobro nas águas. Nas águas subterrâneas, os teores mais frequentes variam de 1 a 40 mg/L, enquanto que nas águas do Oceano Atlântico seu valor médio é de 1410 mg/L;
- O cloreto é um íon que está presente em todas as águas naturais. Em geral, possui alta solubilidade. As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de cloretos inferiores a 100 mg/L.
- O sulfato forma sais moderadamente solúveis a muito solúveis, com poucas exceções. Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da dissolução de sulfatos. As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfato inferiores a 100 mg/L.
- O bicarbonato junto com o carbonato constituem, na maior parte das águas, a alcalinidade sendo que na maioria das águas naturais varia numa faixa entre 10 e 500 mg/L.

### 2.3.2 Potencial de Hidrogênio - (pH)

O potencial de hidrogênio iônico (pH), expresso em moles por litro, é uma medida físico-química utilizada para quantificar a concentração do íon hidrogênio ( $H^+$ ), numa determinada solução e é definido pela relação:

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.1)$$



A escala do pH varia de 1 a 14, sendo *neutro* com o valor 7, *ácido* com valores inferiores a 7, e *alcalino* ou *básico* com valores superiores a 7. A maioria das águas subterrâneas apresentam pH entre 5,5 e 8,5. Em casos excepcionais pode variar entre 3 e 11. Dados gerais de Eh e pH, de águas de diversas origens são apresentados na figura 2.2.

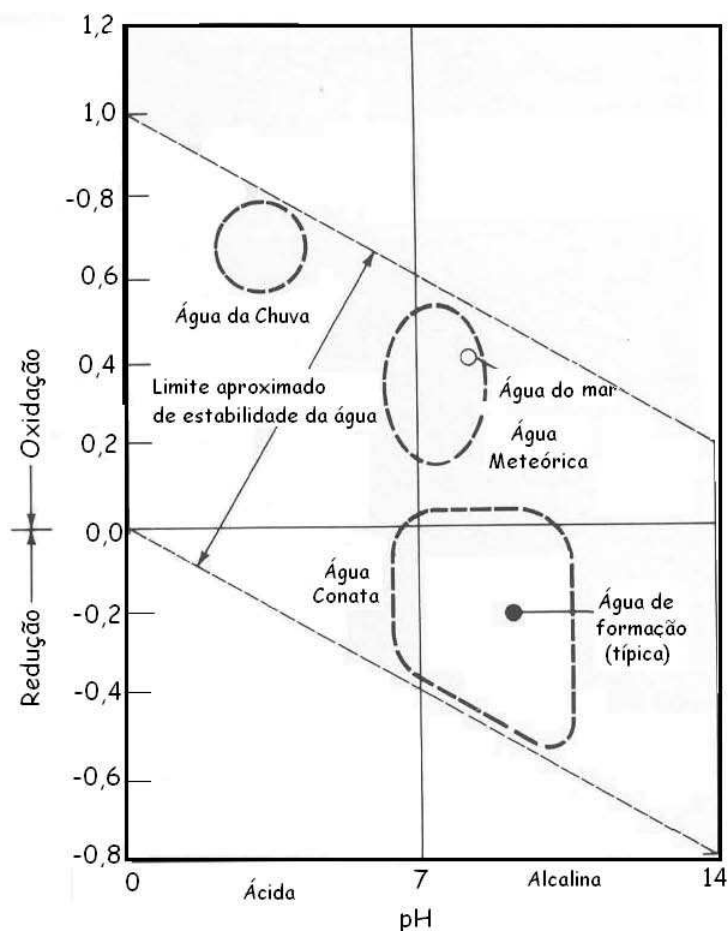


Figura 2.2: Gráfico de Eh - pH apresentando a distribuição aproximada de vários tipos de águas. Fonte: Selley, 1998

A água meteórica é ácida, geralmente contendo oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono em solução. Quando percola o solo, dissolve os sais e gradualmente vai aumentando o seu pH. A Água Conata mostra uma gama de valores de Eh e pH que variam conforme a história geológica da mesma, e particularmente de misturas com águas de outras origens como as meteóricas. Sendo geralmente uma mistura de águas Paleo-meteórica e Conata, as Águas de Formação apresentam um pH e Eh médios de 8,5 e -0,2, respectivamente, sendo portanto classificadas de alcalinas e fortemente reduzidas (Selley, 1998).

### 2.3.3 Concentração de Sais Dissolvidos

Segundo Archer e Wall (1994), a salinidade das águas de Formação é a principal forma de controle da resistividade da água e um parâmetro essencial para o cálculo de reservas de óleo. Na água sua concentração é calculada a partir da medida da condutividade elétrica a qual é diretamente relacionada com o seu conteúdo iônico e expresso em mS/cm. Quando convertido em STD pode ser quantificado em miligramas por litro ou ainda em partes por milhão. Nas Águas de Formação a concentração de sais dissolvidos é bastante variável, sendo encontradas desde água doce, com alguns miligramas por litro até salmoras que podem ultrapassar a marca dos 300 g/L.

Estruturalmente, em um mesmo reservatório, a concentração de sais dissolvidos aumenta com a profundidade. Isto se dá, em parte devido ao equilíbrio da água em função de sua densidade, e por outro lado, pelo fato de que são as mais profundas que necessariamente tem permanecido por mais tempo na formação, dissolvendo os minerais das rochas que elas têm contato. Caso estejam em movimento, é provável que as águas de mesma salinidade, não estejam no mesmo nível, fazendo com que busquem o equilíbrio homogeneizando-se. Baseado em estudos no golfo do México e no delta Mackenzie, Overton (1973) e Van Elsberg (1978) definiram 4 zonas de salinidades características:

Zona 1: subterrâneo, 1 km abaixo da superfície; zona de circulação de água meteórica, com salinidade razoavelmente uniforme;

Zona 2: profundidade entre 1 a 3 km; A salinidade aumenta gradualmente com a profundidade. Nesse nível, as águas de Formação são ionizadas;

Zona 3: localizada em profundidades superiores a 3 km, apresenta ambiente redutor e Salinidade uniforme que aumenta com a profundidade, mas que pode reduzir se for uma zona de alta pressão;

Zona 4: ambiente de metamorfismo no qual ocorre recristalização de argilas para mica.

Além das variações verticais de salinidade, variações laterais da concentração de sólidos dissolvidos também ocorrem, principalmente às margens da bacia que por serem mais expostas ao contato com água meteórica tem suas águas diluídas modificando a concentração nesse local em comparação com partes mais centrais da bacia, que por serem menos susceptíveis preservam mais eficientemente suas acumulações de hidrocarbonetos.

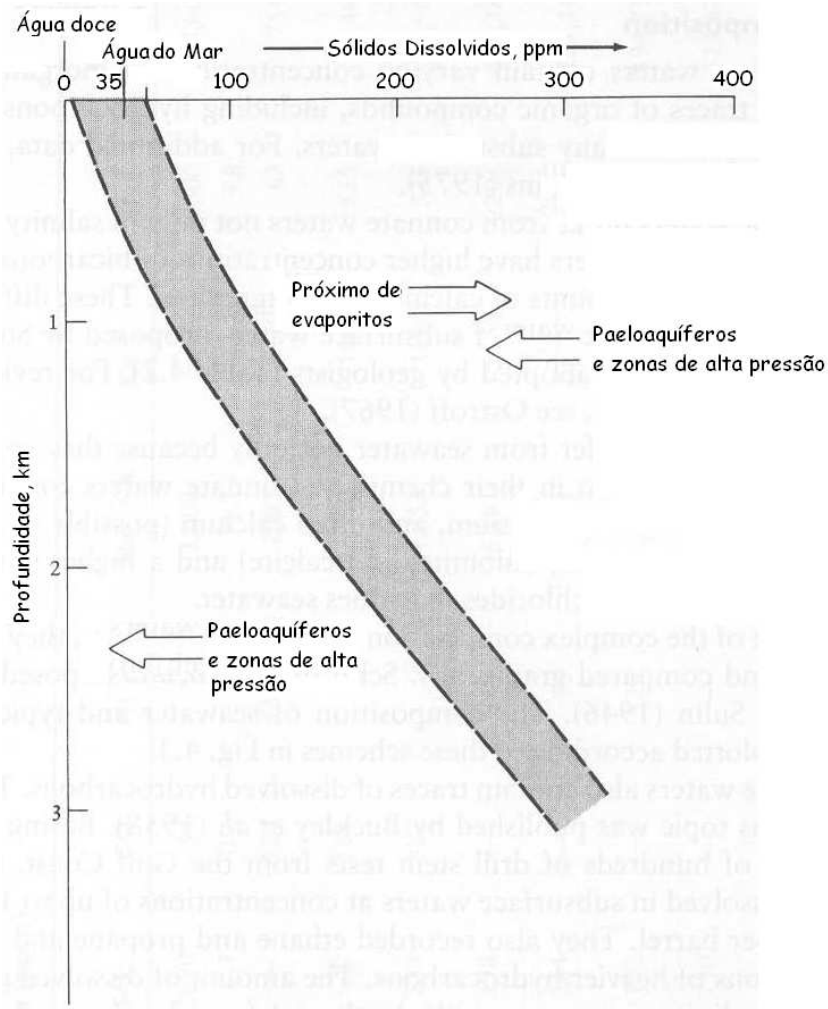


Figura 2.3: Gráfico da salinidade versus profundidade de águas subterrâneas. Fonte (selley, 1998)

### 2.3.4 Isótopos Estáveis do Oxigênio e do Hidrogênio

Um elemento químico, caracterizado pelo seu número atômico ( $Z$ ), pode possuir diferente número de nêutrons ( $N$ ) e consequentemente diferente número de massa atômica, determinando assim os isótopos deste elemento. Classificados em instáveis e estáveis, podem ocorrer naturalmente, sendo nesse caso denominados isótopos ambientais, ou por ações antropogênicas, principalmente devido a eventos nucleares. Quando presentes em quantidades mensuráveis podem ser utilizados como traçadores e marcadores cronológicos. Na hidrogeologia utiliza-se principalmente os isótopos do hidrogênio, oxigênio e carbono. Os dois primeiros, constituintes da própria molécula da água, são excelentes traçadores, sendo os mais aplicados nos estudos de água subterrânea (Mook e Vries, 2001).

O oxigênio é o elemento mais abundante na crosta terrestre e, combinado com dois átomos de hidrogênio, forma uma molécula de água. Ele possui três isótopos estáveis,  $^{16}\text{O}$ ,

$^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ , com abundâncias respectivas de 99,756% , 0,039% e 0,205% ((Hoefs, 1973); (Garlick,1969)). O hidrogênio possui três isótopos naturais sendo dois estáveis, hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e deutério ( $^2\text{H}$ ) com abundâncias respectivas de 99,9844% e 0,0156% ((Hoefs, 1973); (Way et al.,1950)). O isótopo pesado do hidrogênio ( $^2\text{H}$ ), foi descoberto por Urey e Brickwedde (1932). Por causa da existência de três isótopos estáveis do oxigênio e dois isótopos estáveis do hidrogênio, moléculas da águas existem em nove tipos de diferentes configurações isotópicas cujas massas moleculares variam entre 18 e 22 unidades de massa atômica (Faure,1977)  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (18),  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (19),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (20),  $\text{HD}^{16}\text{O}$  (19),  $\text{HD}^{17}\text{O}$  (20),  $\text{HD}^{18}\text{O}$ (21),  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  (20),  $\text{D}_2^{17}\text{O}$  (21) e  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  (22). Devido a complexidade, os valores absolutos da abundância isotópica não são rotineiramente medidos em laboratório, utilizando-se em vez disso o desvio da razão isotópica de interesse em relação à razão isotópica de um padrão, um delta, definido por McKiney et al. (1950), que é mais preciso e fácil de ser medido.

$$\delta = \frac{R_{amostra} - R_{padr\tilde{a}o}}{R_{padr\tilde{a}o}} \times 1000(\text{‰}) \quad (2.2)$$

onde R são as razões (D/H), ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) ou ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ).

Os valores do  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  são referidos ao padrão (VSMOW - Água oceânica média de Vienna) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

Para facilitar a comparação interlaboratorial, padrões internacionais, como por exemplo o Viena SMOW e o PDB, são indispensáveis para reportar a composição isotópica de amostras. Por questão de custos, os laboratórios utilizam padrões secundários que são calibrados em função dos padrões internacionais citados acima. Neste caso, todos os valores de delta, dados em relação aos padrões secundários são convertidos para o seu respectivo padrão universal (internacional) através da expressão de Craig (1957) dada por

$$\delta_{X-A} = \delta_{X-B} + \delta_{B-A} + 10^{-3} \cdot (\delta_{X-B} \cdot \delta_{X-A}) \quad (2.3)$$

onde  $\delta_{X-A}$  é o valor de delta da amostra  $X$  em relação ao padrão  $A$  e  $\delta_{X-B}$  são os valores de delta da amostra  $X$  em relação ao padrão  $B$ .  $\delta_{B-A}$  é o valor de delta do padrão  $B$  em relação ao padrão  $A$ .

No Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UFBA atualmente utiliza-se os padrões secundários de água, denominados Padrões Bahia, PB1 e PB2, os quais têm valores calibrados para o  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em relação ao VSMOW.

### 2.3.4.1 Fracionamento Isotópico

Os isótopos de um elemento químico, possuem basicamente as mesmas propriedades químicas porém, existem pequenas diferenças tanto no comportamento físico quanto químico entre isótopos distintos. Elas podem produzir uma separação parcial entre os isótopos mais abundantes e os menos abundantes, de um mesmo elemento e estão associadas à energia de ligação, produzindo diferenças em suas taxas de variação. Esta diferença na energia de ligação é mostrada na figura 2.4 que ilustra um diagrama de energia potencial em função da distância interatômica entre os isótopos leve e pesado de um mesmo elemento. A energia de ponto zero é essencialmente a energia potencial mínima de uma ligação entre átomos numa molécula. A energia necessária para romper a ligação difere para moléculas isotopicamente diferentes. As moléculas com isótopos pesados têm uma ligação mais forte, então eles requerem uma energia maior para se dissociar.

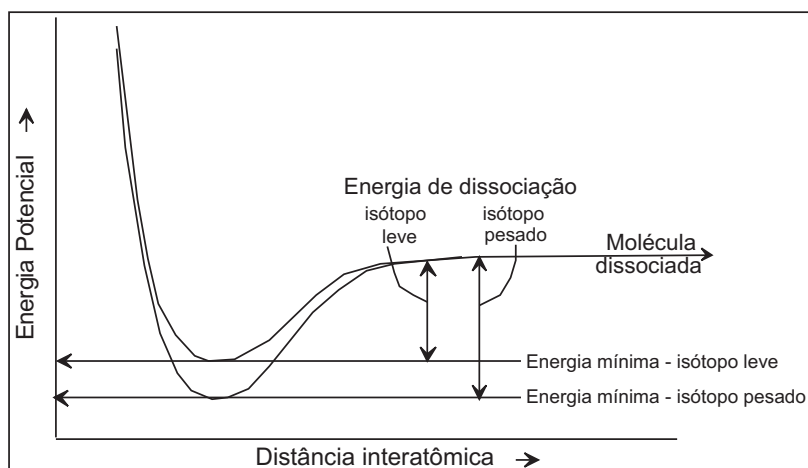


Figura 2.4: Relação entre a energia potencial e a distância interatômica para isótopos pesados e leves de uma molécula. A energia de dissociação difere para dois isótopos, e afeta as taxas de reação - Fonte: Clark e Fritz, 1997.

Na natureza, devido aos processos de circulação da água, nos quais a mesma tem o seu estado físico modificado constantemente, as composições isotópicas do hidrogênio e do oxigênio modificam-se. Esse fenômeno, denominado de fracionamento isotópico, produz uma separação parcial entre os isótopos leves e pesados sendo utilizado como um indicativo do tipo de processo ocorrido, apesar de não podermos, pela medida do fracionamento, determinar especificamente o processo que ocorreu. O fracionamento isotópico resulta no enriquecimento ou empobrecimento dos isótopos mais raros em relação aos mais abundantes através de processos físicos e químicos reversíveis ou não. Ele pode ocorrer como uma mudança na composição isotópica pela transição de um componente de um estado físico para outro (água líquida-vapor) ou em outro componente ( $\text{CO}_2$  em carbono orgânico de planta), ou

pode manifestar-se como uma mudança na composição isotópica entre dois componentes em equilíbrio (carbonato dissolvido e  $\text{CO}_2$ ). Segundo Dansgaard (1964) e Mook e Vries (2001), os principais tipos de fracionamento que ocorrem na natureza são o de equilíbrio e o cinético (não equilíbrio), que são descritos a seguir.

O fracionamento de equilíbrio é aquele que ocorre em reações de troca isotópica entre duas fases diferentes de um composto a uma taxa que se mantém em equilíbrio. Durante essas reações, os processos físicos ou químicos contribuem para que o isótopo mais pesado se acumule em uma das fases, e com isso, a fase mais densa tende a ser enriquecida nos isótopos mais pesados. Um exemplo de um processo típico de equilíbrio, é a condensação do vapor d'água nas nuvens. O que ocorre neste caso, é que há uma tendência de que a fase vapor seja empobrecida enquanto que a fase líquida é enriquecida em isótopos pesados, que se condensam preferencialmente. O fracionamento associado a reação de troca em situação de equilíbrio entre duas substâncias A e B, pode ser expresso pelo fator de fracionamento ( $\alpha$ ) dado pela equação

$$\alpha_{A/B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2.4)$$

onde  $R$  representa a razão do isótopo mais pesado para o isótopo mais leve.

O fator de fracionamento depende de muitos fatores dentre os quais a temperatura, em geral, é o mais importante. Para o caso do equilíbrio, na situação da mudança de fase da água do estado líquido para o vapor e vice-versa, esse fator depende apenas da temperatura (Majoube, 1971).

Pode-se relacionar o fator de fracionamento com o  $\delta$ , através da relação:

$$\alpha_{A/B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (2.5)$$

Pode-se escrever outras relações a partir do fator de fracionamento,

$$\varepsilon_{A/B} = (\alpha_{A/B} - 1) \times 10^3 (\text{‰}) \quad (2.6)$$

onde  $\varepsilon$  é chamado de enriquecimento isotópico. Para valores pequenos de  $\varepsilon$

$$\varepsilon_{A/B} \cong \delta_A - \delta_B (\text{‰}) \quad (2.7)$$

Pode-se então escrever a diferença na composição isotópica entre duas espécies A e B como

$$\varepsilon_{A/B} \cong \delta_A - \delta_B \cong 1000 \times \ln \alpha_{B/A} (\text{‰}) \quad (2.8)$$

A expressão acima é uma aproximação mais exata para o fracionamento isotópico expresso em partes por mil, especialmente para o caso em que os valores de  $(\alpha)$  se aproximam da unidade, típico da maioria dos elementos de interesse. Como o valor  $10^3 \ln \alpha$  é aproximadamente proporcional ao inverso da temperatura ( $1/T$ ) considera-se que em baixas temperaturas o fracionamento é mais acentuado (O'Neil, 1967). Gráficos de  $(\alpha)$  em função da temperatura são geralmente determinados como  $10^3 \ln \alpha$  contra  $(1/T)$  (Friedman e O'Neil, 1977).

O outro tipo de fracionamento, denominado cinético ou de não equilíbrio resulta de processos físicos ou químicos irreversíveis. Ele geralmente ocorre em uma direção, ocasionando com isso um fator de fracionamento normalmente maior do que o de equilíbrio. Os efeitos deste fracionamento são primariamente determinados a partir da energia de ligação dos componentes originais que se dá através de processos físicos, nos quais as moléculas mais leves isotopicamente têm velocidades mais altas e energias de ligação menores. Nos processos químicos, geralmente, as moléculas leves tendem a reagir mais rapidamente do que as pesadas (Mook e Vries, 2001). Para avaliar o fracionamento cinético na evaporação de um corpo d'água na interface líquido-vapor, Gonfiantini (1986) propõe a equação

$$\varepsilon_{c(l-v)} = C_k(1 - h) (\text{‰}) \quad (2.9)$$

onde  $h$  é a umidade relativa do ar e  $C_k$  tem valores empíricos definidos por 14,2 e 12,5 para os isótopos do oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Quanto menor a umidade, maior é o enriquecimento isotópico devido ao fracionamento cinético.

#### 2.3.4.2 Caracterização isotópica de águas

O fracionamento isotópico do oxigênio e do hidrogênio, nos processos de evaporação e condensação da água, levam a variações na sua composição isotópica. Os estudos clássicos de Craig (1961) e Dansgaard (1964) mostraram que existe um forte relacionamento entre a composição isotópica do oxigênio e do hidrogênio em águas de precipitação, que mesmo numa escala global se distribuem, em um diagrama  $\delta D$  x  $\delta^{18}O$ , muito próximas a linha de regressão linear dada pela equação

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10 \quad (2.10)$$

A composição isotópica das precipitações em um dado local geralmente mostra variações sazonais e relativas às intensidades de precipitação, mas se distribuem próximo à linha meteórica global, existindo também uma boa correlação entre a temperatura média anual e o valor médio da composição isotópica, com as chuvas das regiões de grande latitude muito empobrecidas em deutério e  $^{18}\text{O}$ .

A partir da equação da linha meteórica global, Dansgaard (1964) introduziu o parâmetro "excesso de deutério", composto a partir do  $\delta D$  e do  $\delta^{18}\text{O}$ , definido como

$$d = \delta D - 8\delta^{18}\text{O} \quad (2.11)$$

cujos valores médios para águas meteóricas são, em geral, próximos a 10, particularmente para águas meteóricas de origem oceânica. Em precipitações provenientes de massas de vapor de água com história de sucessivos processos de evaporação e condensação, o valor de  $d$  geralmente oscila entre 5 a 20.

No caso da evaporação em condições de baixa umidade relativa do ar, quando o fracionamento cinético devido à difusividade mais alta da molécula  $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ , com respeito à molécula  $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ , origina um maior excesso de deutério no vapor, e conseqüentemente um menor excesso no líquido residual, a evolução da composição isotópica do corpo de água residual evolui ao longo de uma linha com inclinação inferior a 8 no diagrama  $\delta D$  x  $\delta^{18}\text{O}$ .

Desde os trabalhos pioneiros de Craig e Dansgaard foi observado que águas termais mostram um deslocamento positivo no  $^{18}\text{O}$ , atribuído a um enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  da água devido à troca isotópica com minerais enriquecidos em  $^{18}\text{O}$ , particularmente em situações de altas pressões e temperaturas. Juan et al. (2009), analisando a composição isotópica de águas termais na Bacia de Guanzhong (China), observaram que nas zonas mais profundas, com maior tempo de residência e maior quantidade de sais dissolvidos e temperaturas mais altas, a troca isotópica do oxigênio se acelera, baixando o valor do excesso de deutério para a faixa de 0 a -40.

### 2.3.4.3 Espectrometria de Massa de Razão Isotópica

Técnica analítica fundamental para o estudo dos isótopos a espectrometria de massas é um dos métodos analíticos mais antigos remontando a 1886, com a descoberta dos raios positivos, por Goldstein, e posteriormente a 1912, com Thomson mostrando, a partir do neon, que estes raios positivos eram, na verdade, feixes de íons confirmando a estrutura isotópica da matéria. Os feixes descritos por Thomson correspondiam ao  $^{20}\text{N}$  e  $^{22}\text{N}$ . Segundo Barrie e Prosser (1996) os espectrômetros de massa são equipamentos que ionizam moléculas gasosas e separam os



íons em um espectro de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ) usando campos magnéticos e elétricos. Atualmente possuindo uma alta qualidade e fornecendo resultados cada vez mais precisos, os espectrômetros de massas vêm sendo empregados em pesquisas sobre a estrutura de compostos orgânicos, na análise de misturas orgânicas complexas, na análise elementar, em estudos ambientais e de águas subterrâneas, em estudos paleoclimáticos, etc. o tipo de espectrômetro de massa utilizado no nosso trabalho é composto essencialmente por um sistema de admissão de amostra e padrão, fonte de ionização, unidade aceleradora de íons, analisador magnético, um sistema de bombas e um detetor.

O gás é introduzido no aparelho e ionizado por uma fonte de ionização. Os íons positivos são acelerados por uma diferença de potencial ( $\Delta V$ ) e lançados em um campo magnético  $B$  perpendicular ao fluxo. Nesse campo, uma força defletora magnética lateral, atua sobre eles fazendo com que descrevam uma trajetória semi-circular, cujo raio é proporcional a massa do íon, isto é, íons com massas maiores seguem a trajetória de raio maior. Dessa forma, íons de diferentes massas são separados nos coletores de (massas 2 e 3), para o  $H_2$ , e de (massas 44, 45 e 46) para o  $CO_2$ .

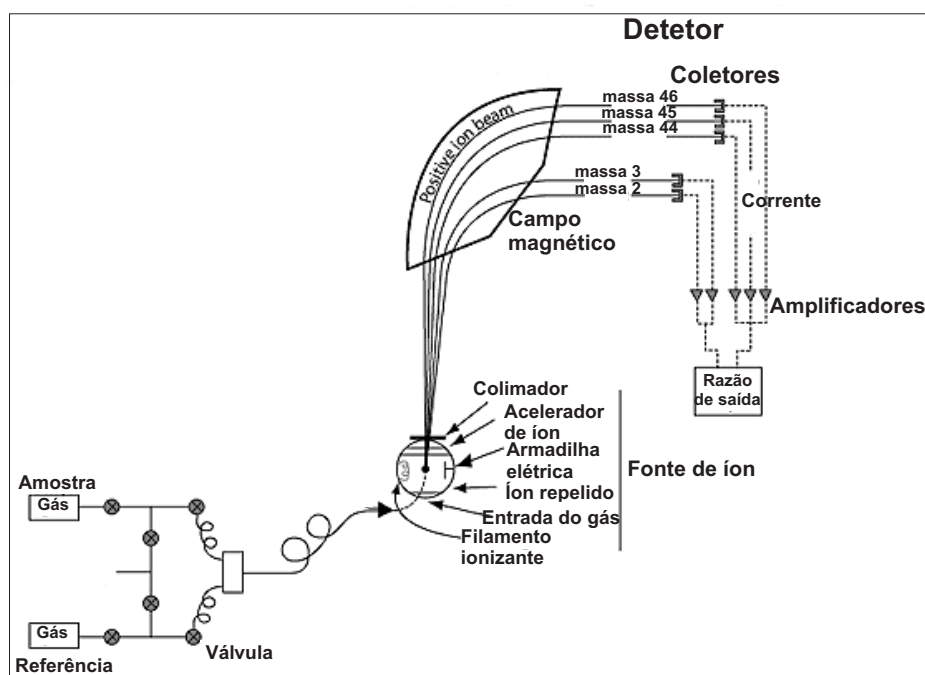


Figura 2.5: Princípio físico do Espectrômetro de massas de razão isotópica. (Fonte: clark e Fritz, 1997)

A força magnética sobre os cátions, pode ser escrita como

$$\vec{F} = \vec{B} \times q\vec{v} \quad (2.12)$$

Sabendo-se que os cátions movem-se perpendicularmente ao campo magnético, se aplicarmos a Segunda lei de Newton, concluímos que

$$F = qvB = mv^2/r \quad (2.13)$$

Como a velocidade (  $v$  ) da partícula depende da energia potencial elétrica e da energia cinética, temos a seguinte igualdade

$$E = qV = mv^2/2 \quad (2.14)$$

Durante a medidas das amostras, a voltagem elétrica e o campo magnético são mantidos constantes, sendo que o raio será diretamente proporcional a raiz quadrada da massa  $m$  do íon.

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{q}} \quad (2.15)$$

Sendo que  $q$  é a carga do eletrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  Coulomb).

$\vec{B}$  e  $\vec{v}$  variam de acordo com o tipo de espectrometro de massas utilizado.

O feixe de íons, consistindo de varios ions positivos das moleculas isotopicas do gás, é focado e transferido para os coletores resultando em correntes eletricas (I) nas conexões dos coletores. A partir das medidas destas correntes, as razões isotopicas dos gases são determinadas sendo que, cada corrente é proporcional à pressão parcial do respectivo componente no gás. Para o  $CO_2$  tem-se:

$$I_{44} = c_{44}[C^{12}O_2^{16}+] \quad (2.16)$$

$$I_{45} = c_{45}[C^{13}O_2^{16} + +C^{12}O^{17}O^{16}+] \quad (2.17)$$

$$I_{46} = c_{46}[C^{12}O^{18}O^{16} + +C^{13}O^{16}O^{17} + C^{12}O_2^{17}+] \quad (2.18)$$

Os coeficientes de proporcionalidade " $c_m$ ", indicam a eficiência de ionização e transmissão para cada combinação isotópica do composto. Como a eficiência de ionização e transmissão das moléculas isotópicas não é 100 %, os valores dos fatores de proporcionalidade não podem ser substituídos por 1. Para resolver este problema é necessário fazer a comparação das razões dos feixes de íons da amostra com relação ao padrão. Só assim esses coeficientes irão se cancelar, possibilitando a comparação dos resultados com o de outros

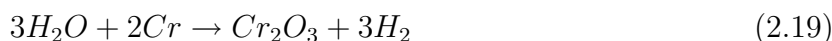
laboratórios. Tal procedimento é realizado devido à peculiaridades de cada máquina, ou até mesmo quando se faz um ajuste na própria máquina. Sendo assim, rotineiramente, os laboratórios usam seu próprio gás de referência (um padrão secundário calibrado em relação a um internacional). Estas providências permitem uma padronização de valores que podem ser comparados por diferentes laboratórios que possuem diversos modelos de espectrômetros de massas de medida da razão isotópica.

## 2.4 Preparação das Amostras

Na fase de preparação das amostras para a análise isotópica um grande empecilho foi a hipersalinidade característica das águas de formação, que danificaria, durante a análise do hidrogênio, os equipamentos, inviabilizando assim medidas posteriores. A grande quantidade de sais deveria ser retirada, evitando que ele se precipitasse no reator do referido aparelho, impedindo a entrada de amostras no Espectrômetro. Como solução deste problema optou-se pela destilação da água, para que dessa forma o excesso de solutos fosse extraído. Porém, se tratando de um estudo de isótopos estáveis, a destilação poderia danificar a amostra, pois levaria ao fracionamento da mesma e, alterar a sua identidade isotópica. Assim, foram fabricados vários sistemas de destilação, utilizando águas com identidades isotópicas já conhecidas de forma que sua razão isotópica, antes e depois do processo fosse comparada e atestasse a eficiência do destilador e do método de extração. Foram feitos e testados, no laboratório, três sistemas de extração, todos utilizando nitrogênio líquido, para resfriamento, até chegar a um quarto que efetivamente mostrou-se eficiente, apresentando amostras com identidades isotópicas idênticas, considerando-se os desvio tolerado de 1 ‰ e 0,1 ‰, para o deutério e o oxigênio, respectivamente.

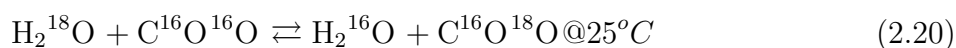
### 2.4.1 Análise das razões isotópicas do hidrogênio e do oxigênio

Para determinar a razão Deutério/Hidrogênio (D/H) é utilizado, principalmente, o método apresentado por Brand et al. (1999), que consiste em obter o hidrogênio que constitui a água, através da redução da mesma a 850 °C com cromo metálico, em um aparelho denominado H-device que é diretamente ligado ao espectrômetro de massa. Alíquotas de aproximadamente 2,0  $\mu\text{L}$  da amostra são injetadas nesse reator com conseqüente liberação do  $\text{H}_2$  representado pela equação abaixo:



O hidrogênio é então direcionado para o espectrômetro de massa onde é analisado em relação a um gás de referência. Quando se trata de águas hipersalinas, como geralmente são as Águas de Formação, este processo de oxi-redução é comprometido devido à grande quantidade de sais totais dissolvidos que precipita e danifica o reator. Como alternativa para este problema há vários trabalhos na literatura especializada dentre os quais Bourget et al, que utilizou-se do método de equilíbrio água-gás, com o qual chegou à conclusão de que havia um certo efeito da concentração dos solutos sobre a razão D/H da amostra em relação a essa mesma razão da água pura, o que tornaria o processo impreciso. Em contrapartida, concluiu não haver significativa influência da salinidade na medida da composição isotópica do oxigênio. Koehler et al. (1991) realizaram medidas da composição isotópica de soluções salinas com diferentes concentrações utilizando destilação por micro-equilíbrio com o qual chegou a conclusão de não haver variação isotópica da amostra com o aumento da quantidade de sais totais dissolvidos, no que diz respeito ao hidrogênio, porém notou um certo fracionamento que ocorre devido aos sais de Mg contido na solução analisada. Nessas águas um pré-tratamento faz-se necessário, visto que, o excesso de sais totais dissolvidos seria precipitado durante o processo de oxi-redução danificando o reator que contém o cromo metálico. O pré-tratamento consiste em destilar a amostra de modo a retirar o excesso de sais totais dissolvidos, mas preservando integralmente suas características isotópicas, possibilitando desta forma, a análise em espectrômetro de massa a partir do H-Device.

Para determinar a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  foram preparadas em uma linha de extração, separada do espectrômetro, conforme técnica de equilíbrio da reação  $\text{CO}_2$  - água descrita por Epstein e Mayeda (1953) dada por



As amostras, em contato com o dióxido de carbono, permaneciam em repouso em um banho ultratermostático, a  $25^\circ\text{C}$  por 24 horas para em seguida, a partir da linha de extração extrair o  $\text{CO}_2$  resultante que, equilibrado isotopicamente com a água, era analisado revelando a sua composição isotópica. Com o processo de modernização do laboratório, foi introduzido um novo equipamento, o GásBenh II da ThermoFinnigan, ligado diretamente ao espectrômetro de massas, que realiza as medidas utilizando fluxo contínuo. O aparelho possui um amostrador automático, o qual juntamente com o sistema de injeção em loop, garante alta reprodutibilidade e precisão das medidas. Na medida da razão isotópica do oxigênio da molécula da água, a mesma é colocada em contato com o  $\text{CO}_2$  em pequenos fracos "Vials" por 18 horas. Após este período, o dióxido de carbono equilibrado isotopicamente com a água, é levado por um gás de arraste, chegando em seguida ao espectrômetro

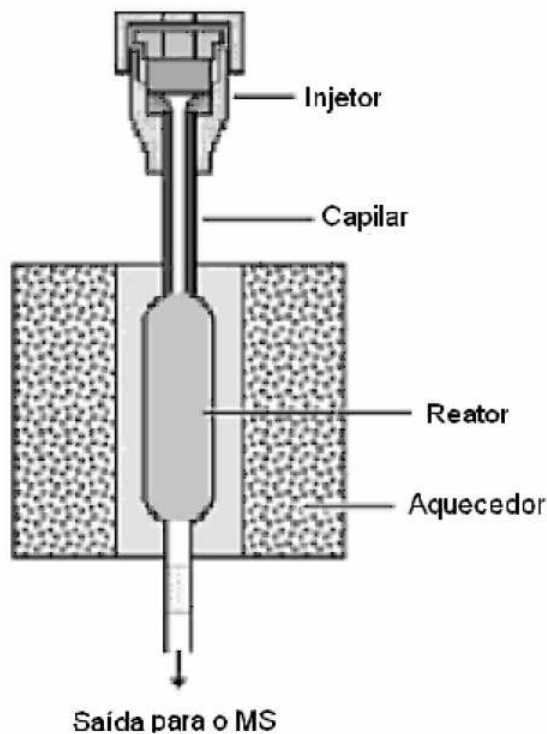


Figura 2.6: Reator de Oxi-Redução contendo Cromo-metálico para análise isotópica do hidrogênio da água. Fonte: Groot, 2009

de massas como ilustra a figura 2.7.

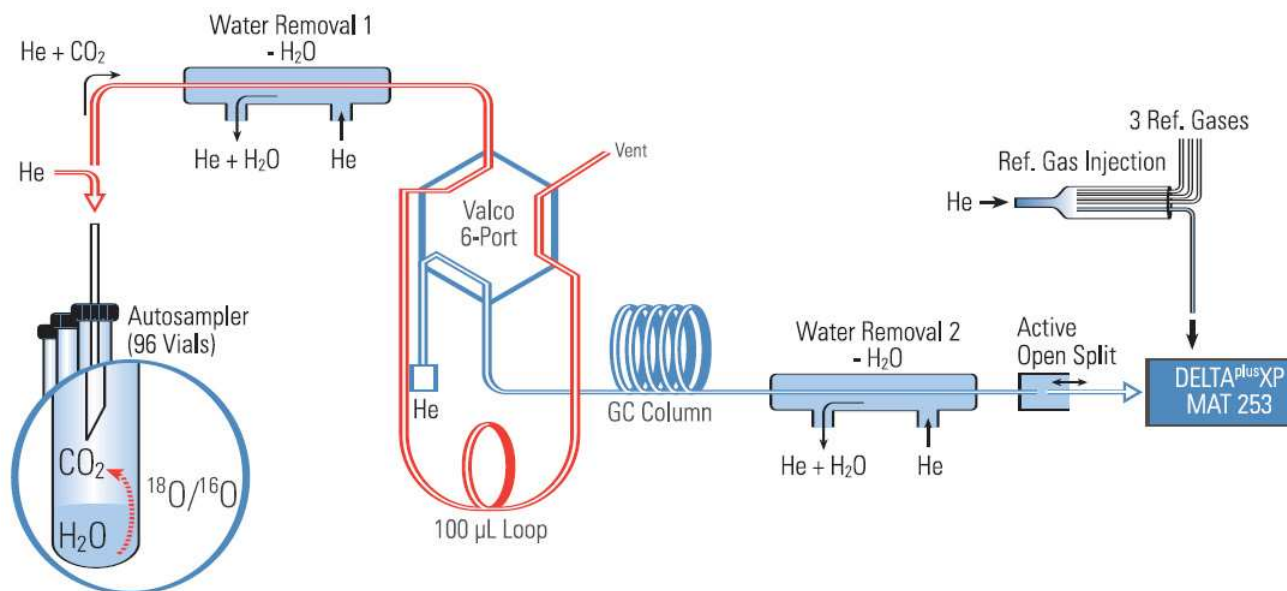


Figura 2.7: Diagrama esquemático do GasBench II da Finnigan.

Para várias amostras foram utilizados os dois métodos de preparação e os seus resultados foram posteriormente comparados, de forma a certificar sobre o seu bom funcionamento além

de assegurar sua precisão e reprodutibilidade.

## 2.4.2 Destilação Criogênica de Água Hipersalina

A extração do excesso de sólidos dissolvidos foi obtida a partir de uma destilação criogênica sob vácuo. O aparato de destilação, desenvolvido pela equipe do LFNA-UFBA, consiste de uma linha cilíndrica de aproximadamente 150 cm ligada lateralmente a uma bomba evacuadora e inferiormente a seis linhas mais curtas com cerca de 25cm de comprimento, independentes uma da outra, e tendo encaixados em suas extremidades dois balões de 100 ml de volume cada um como ilustra a figura 2.8.

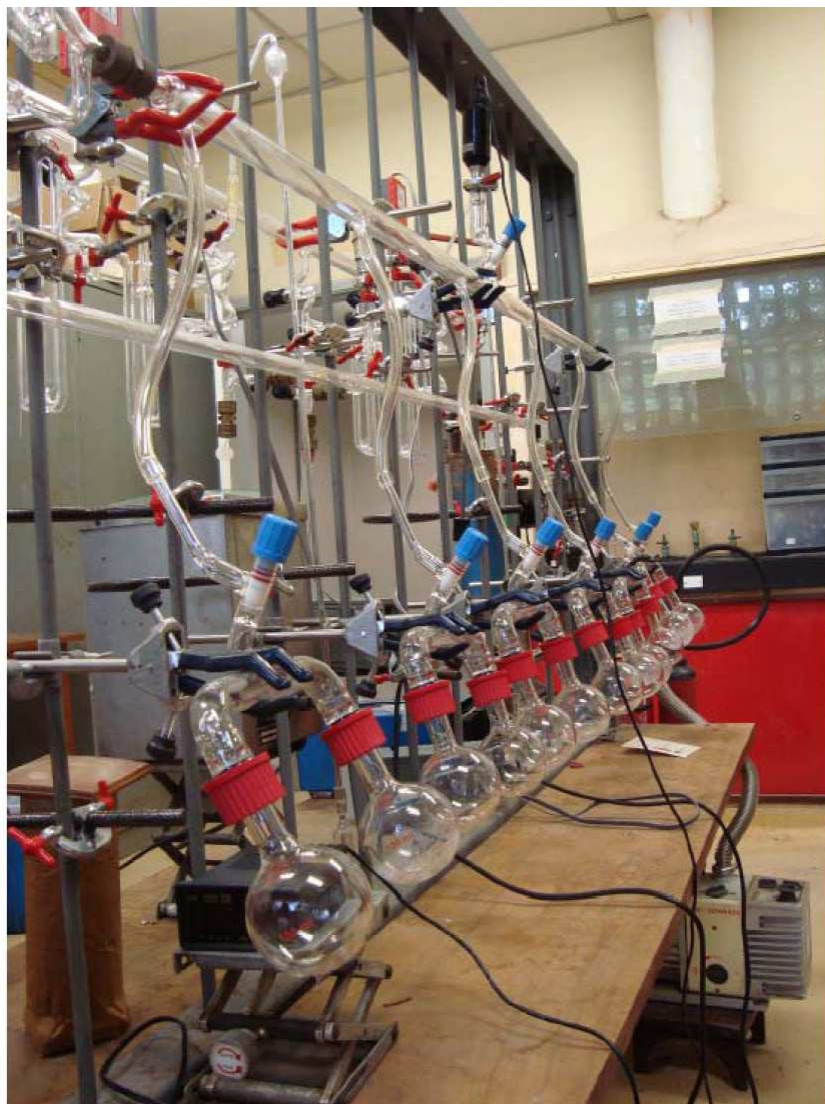


Figura 2.8: Aparato utilizado para a destilação criogênica da Água de Formação hipersalina.

Após passar pelo processo de filtração, cerca de 15 ml da amostra foram colocados em

um dos balões (balão amostrador) que em seguida foi mergulhado em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 minutos, tempo suficiente para que toda a amostra congelasse.



Figura 2.9: Esquema detalhado dos frascos coletor e amostrador da linha de extração - Fonte: West, et al., 2006- adaptado.

Posteriormente, evacuou-se cada linha isoladamente de modo a evitar a contaminação entre as amostras, obtendo-se um ambiente de baixa pressão ( $10^{-2}$ mbar), e assim conseguisse destilar o líquido em menos tempo e sob baixa temperatura. Obtendo-se a pressão desejada, o nitrogênio líquido foi retirado e o balão com a amostra aquecido em banho-maria á temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ . A água evaporava e condensava em outro balão, mergulhado em nitrogênio líquido, denominado em nosso trabalho de balão coletor. Observada a evaporação quase completa da água, após um tempo médio de 20 minutos, o balão amostrador é aquecido a  $150^{\circ}\text{C}$  com uma manta térmica por cerca de 8 min a fim de se obter a máxima captura da água evitando o seu fracionamento. No balão coletor toda a água coletada está congelada e, retirado o nitrogênio líquido, se funde sob temperatura ambiente e, em seguida, é recolhida num frasco de vidro de 15,0 ml fechado com batoque e tampa plásticos. Devido ao volume de sal precipitado no balão amostrador, observava-se uma redução do volume coletado de água em comparação com o volume inicial.

Na destilação deve-se evitar o fracionamento isotópico que é uma variação na razão isotópica de um determinado composto. Ressalta-se que na natureza são justamente essas

variações na abundância dos isótopos ambientais tais como H, C, N, O, Si e S de um mesmo elemento que tornam possível sua utilização como traçadores. Em laboratório, depois de coletada uma determinada amostra, o fracionamento deve ser evitado ao máximo, ou do contrário, levaria a uma perda da identidade isotópica da mesma, descaracterizando-a.



# 3

## Resultados e Discussão

### 3.1 Parâmetros físico-químicos

Na tabela 3.1 apresentam-se o pH, a condutividade elétrica, a quantidade de solutos totais dissolvidos e a profundidade média de cada nível de produção. O pH das águas coletadas, exceto pela amostra do poço 10.2, variou entre 5,9 e 7,5 evidenciando um caráter neutro a ligeiramente ácido. A amostra 10.2, que representa uma segunda coleta no poço 10, possivelmente teve o seu pH alterado por algum fator externo, que embora tenha alterado o seu pH, não comprometeu a composição isotópica.

Tabela 3.1: Resultados das análises isotópicas e físico-químicas das amostras de águas de Formação coletadas, em profundidades distintas, no campo estudado

AMOSTRAS	Profundidade(m)	pH	CE(mS/cm)	concentração(mg/L)
POÇO 1.1	435-486	7,4	100,7	80600
POÇO 1.2	435-486	7,5	99,5	79600
POÇO 2	1266-1268	6,7	162,4	129900
POÇO 3	1456-1458	6,5	161,3	129000
POÇO 4.1	1443-1457	6,1	167,7	134200
POÇO 4.2	1443-1457	6,0	163,8	131000
POÇO 5	1441-1479	6,6	165,0	132000
POÇO 6	1485-1508	6,2	165,6	132500
POÇO 7	1498-1541	6,5	159,1	127300
POÇO 8	1454-1500	6,7	168,7	135000
POÇO 9	1448-1451	5,9	166,3	133000
POÇO 10.1	1805-1815	5,9	162,9	130300
POÇO 10.2	1805-1815	4,4	161,0	128800

Nos poços amostrados, as medidas da concentração de solutos totais dissolvidos foram aferidos a partir das medidas de condutividade elétrica, as quais foram expressas em unidades

de mS/cm e convertidas para STD utilizando-se um fator de conversão de 800. Inicialmente, foi utilizado um condutivímetro de baixa sensibilidade e que, devido às suas limitações, foi necessário que as amostras fossem diluídas, numa razão 1:10, para que assim as medidas pudessem ser realizadas e os valores da condutividade estimados. Posteriormente foi adquirida pelo Laboratório uma sonda multiparâmetros, Hanna 9828, que além das medidas de condutividade, pH, temperatura estimava a concentração de sais totais dissolvidos diretamente sem necessidade de diluição das amostras.

Os valores da condutividade elétrica variaram numa faixa de 69,2 mS/cm cujos valores mínimos e máximos foram 99,5 e 168,7 mS/cm, que correspondem aproximadamente a uma faixa de valores de STD equivalentes à 79600 a 135000 gramas por litro e que caracteriza as amostras como hipersalinas. Os valores mais baixos de 84 e 86 mS/cm foram registrados na zona de produção mais rasa, situado entre 435 a 486 metros. Nos níveis mais profundos, onde há um gradiente de temperatura em relação às camadas mais rasas, nota-se, a partir de 1200 metros, que a quantidade de sólidos dissolvidos estão próximos à 131000 mg/L, não sofrendo grandes variações, entre si, apresentando um mínimo de 127300 mg/L e um máximo de 135000mg/L, mas considerável se compararmos com os valores encontrados nas menores profundidades. Tal variabilidade evidencia uma acentuada interação água-rocha, potencializado pelo longo tempo de armazenamento e pelo caráter ligeiramente ácido das águas, que se infiltraram na bacia desde a sua sedimentação, pelas temperaturas mais altas características das grandes profundidades.

## 3.2 Composição Isotópica

### 3.2.1 Controle da Destilação Criogênica por Meio de Amostras Sintéticas

Como o método de extração do sal poderia causar o fracionamento da amostra modificando a sua assinatura isotópica, algumas precauções tiveram que ser tomadas a fim de garantir a conservação da massa de água destilada evitando-se, dessa forma, a variação de sua razão isotópica. Amostras de água, artificialmente salinizadas, foram preparadas misturando-se quantidades pré-determinadas de sal marinho em volumes constantes de água, denominada água matriz, cuja composição isotópica era conhecida. Preparou-se 3 tipos diferentes de amostras sintéticas, com a concentração total de sais dissolvidos variando entre 60000 e 240000 gramas de solutos por litro de água matriz. Posteriormente, as 3 amostras de cada água sintética foram submetidas ao processo de destilação, para averiguar a sua eficiência.

Ao fim da destilação, adquiridas as amostras livres do excesso de solutos, as mesmas

Tabela 3.2: Resultados das análises isotópicas das águas sintéticas

AMOSTRAS	$\delta^2H_{destilada}\text{‰}$					$\delta^{18}O\text{‰}$				$\delta^{18}O_{destilada}\text{‰}$			
	M1	M1	M3	M4	Média	M1	M2	M3	Média,	M1	M2	M3	Média
Matriz	0,8	0,3			0,6	-1,1	-1,3	-1,0	-1,1	-1,3	-1,2		-1,3
Matriz Dest	0,8	0,4	1,0	1,0	0,8	-1,3	-1,2		-1,2	-1,3	-1,2		-1,2
60 g/L	-0,1	0,7	0,6		0,4	-1,2	-1,1		-1,2	-1,2			-1,2
120 g/L	-0,6	-1,4	-0,5	0,4	-0,5	-1,4	-1,3	-1,1	-1,3	-1,1	-1,2	-1,0	-1,1
240 g/L	-1,2	-1,3	-1,5	-1,5	-1,4	-1,2	-1,4	-1,3	-1,3	-1,2	-1,4	-1,1	-1,2

foram analisadas e suas razões isotópicas comparadas com os valores isotópicos da água matriz, que foi medida destilada e sem destilar, devendo a diferença absoluta entre eles ser menor que 1‰ para o deutério e 0,1 ‰ para oxigênio que é o desvio avaliado tolerável.

Na tabela 3.2 são apresentadas as características de salinidade de cada amostra sintética bem como sua composição isotópica e seu desvio com relação a Água Matriz utilizada na preparação cuja composição isotópica com e sem destilação, também é apresentada. Os resultados das análises dessas águas apresentam os valores de  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  ambos calculados em relação ao padrão internacional VSMOW, com desvios inferiores aos aceitáveis, em relação à matriz.

A composição isotópica após a destilação não sofreu grandes variações entre si e em relação à Água Matriz atestando a eficiência e reprodutibilidade do método de Destilação Criogênica garantindo sua eficiência em amostras cuja composição isotópica for desconhecida.

### 3.2.2 Dados Isotópicos da Água de Formação

Na tabela 3.3 são iustrados os resultados gerais da análise isotópicas das amostras, de Água de Formação, coletadas no campo estudado. Nela apresentam-se os resultados das análises isotópicas expressos em partes por mil, feitas a partir do Dual inlet e do Gás Bench, das 13 amostras retiradas dos 10 poços amostrados, bem como a suas respectivas faixas de profundidade.

Os resultados obtidos, ilustrados na tabela 3.3, são sintetizados, calculando-se uma média aritmética simples dos valores obtidos do  $\delta^{18}O$  e do  $\delta^2H$  e apresentados na tabela abaixo, na qual além dos parâmetros já citados também consta o excesso de deutério.

Tabela 3.3: Resultados das análises isotópicas das amostras de águas de Formação coletadas, em profundidades distintas, na Bacia do Recôncavo

AMOSTRAS	Profundidade	$\delta^{18}O$		$\delta^{18}O_{destilada}(\text{‰})$		$\delta^2H_{destilada}(\text{‰})$	
		Dual Inlet	Gás Bench	Dual Inlet	Gás Bench	Dual Inlet	Gás Bench
POÇO 1.1	435-486	-0,1	-0,1	-0,1	-0,2	2,0	3,3
POÇO 1.2	435-486	NA*	-0,1	NA*	-0,1	NA*	3,1
POÇO 2	1266-1268	1,5	1,4	3,4	1,5	9,4	9,4
POÇO 3	1456-1458	3,0	3,0	3,0	3,0	14,8	13,9
POÇO 4.1	1443-1457	2,8	2,7	2,9	3,0	13,9	13,6
POÇO 4.2	1443-1457	NA*	2,5	NA*	3,0	NA*	14,8
POÇO 5	1441-1479	3,1	2,4	2,9	2,9	13,9	14,1
POÇO 6	1485-1508	NA*	2,8	NA*	2,8	NA*	13,6
POÇO 7	1498-1541	NA*	2,6	NA*	2,6	NA*	12,7
POÇO 8	1454-1500	3,1	3,4	3,4	15,6	15,5	15,5
POÇO 9	1448-1451	NA*	2,6	NA*	2,7	NA*	14,5
POÇO 10.1	1805-1815	2,8	2,4	2,7	2,8	14,0	14,4
POÇO 10.2	1805-1815	NA*	2,5	NA*	2,7	NA*	13,2

\*Não analisado

Tabela 3.4: Parâmetros físico-químicos, valores médios da composição isotópica e excesso de deutério das amostras de Água de Formação coletadas, em profundidades distintas, na Bacia do Recôncavo

AMOSTRAS	Profundidade(m)	pH	CE(mS/cm)	Concentração (mg/L)	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\delta^2H(\text{‰})$	Excesso de deutério(‰)
POÇO 1.1	435-486	7,4	100,7	80600	-0,1	3	5
POÇO 1.2	435-486	7,5	99,5	79600	-0,1	3	4
POÇO 2	1266-1268	6,7	162,4	129900	1,5*	9	-3
POÇO 3	1456-1458	6,5	161,3	129000	3,0	14	-10
POÇO 4.1	1443-1457	6,1	167,7	134200	2,9	14	-10
POÇO 4.2	1443-1457	6,0	163,8	131000	2,8	15	-9
POÇO 5	1441-1479	6,6	165,0	132000	2,8	14	-9
POÇO 6	1485-1508	6,2	165,6	132500	2,8	14	-9
POÇO 7	1498-1541	6,5	159,1	127300	2,6	13	-8
POÇO 8	1454-1500	6,7	168,7	135000	3,4	16	-12
POÇO 9	1448-1451	5,9	166,3	133000	2,7	115	-7
POÇO 10.1	1805-1815	5,9	162,9	130300	2,7	14	-8
POÇO 10.2	1805-1815	4,4	161,0	128800	2,6	13	-8

### 3.3 Discussão

Analisando os dados isotópicos, nota-se que nos 2 poços mais rasos, com zona de produção em 450 e 1260 metros, os valores de  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  são bem distintos, com o poço 2 apresentando valores mais enriquecidos isotopicamente em relação ao primeiro poço. Analisando-se os dados dos demais poços e relacionando-os com o níveis de extração, como ilustram os gráficos 3.1 e 3.2, percebe-se, analogamente à condutividade elétrica, que o enriquecimento se dá em direção aos níveis mais profundos de extração, homogeneizando-se em grandes profundidades sugerindo não haver compartimentalização nessa zona de produção.

Já os poços 3 à 9, cujas profundidades estão concentradas em torno de 1450 metros apresentam pouca variação no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos quanto aos isotópicos indicando que horizontalmente tais parâmetros sofrem pouca alteração, reforçando assim a relação destes parâmetros com a profundidade.

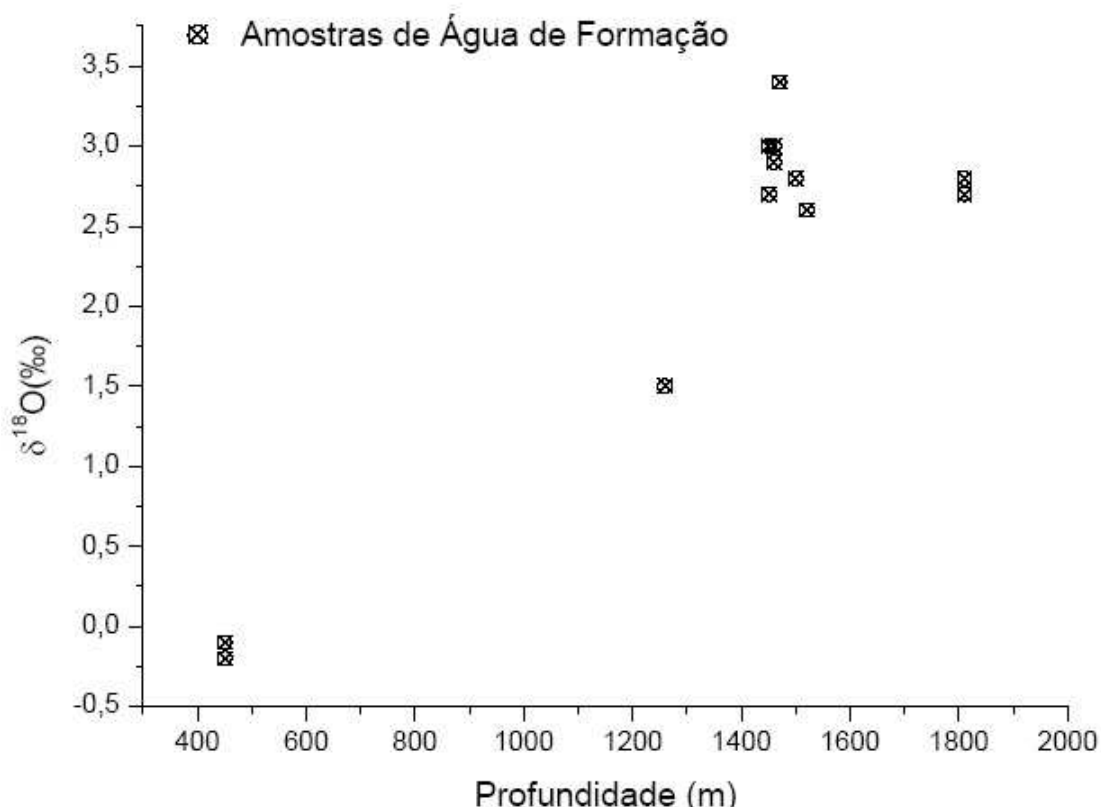


Figura 3.1: Relação  $\delta^{18}O$  versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo.

Das 12 amostras analisadas quase todas, com exceção da produzida no nível mais raso, apresentaram uma composição isotópica rica em deutério e  $^{18}O$  em relação à água do mar, com valores médios de 14‰ e 2,5‰ para o hidrogênio e o oxigênio, respectivamente. Cons-

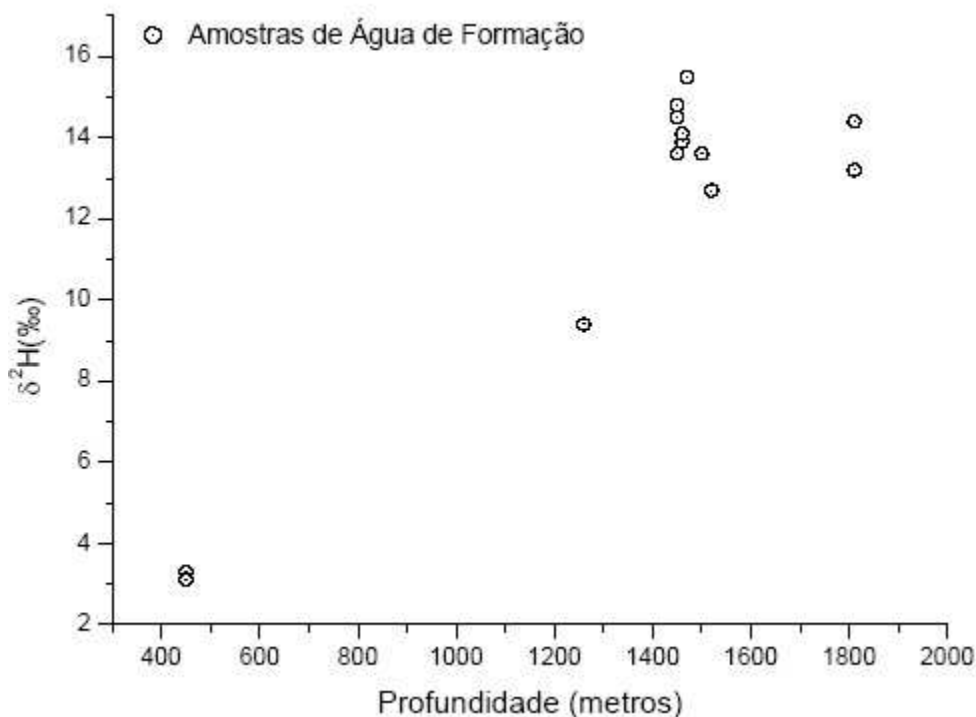


Figura 3.2: Relação  $\delta^2H$  versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo

truindo o diagrama  $\delta^2H$  Vs  $\delta^{18}O$ , ilustrado na figura 3.4, verifica-se que a distribuição dos pontos se alinha em torno da reta de regressão linear com o coeficiente angular bem menor que a linha meteórica global e bem mais enriquecida que a água do mar provavelmente resultado de maior interação água-rocha com o aumento da profundidade.

No gráfico 3.3, que ilustra a relação entre o excesso de deutério e a profundidade, nota-se que há uma redução dos valores de  $d$  em direção aos níveis mais profundos indicando um enriquecimento em  $^{18}O$  maior que o de  $\delta^2H$ , corroborando com a idéia de que as interações água-rocha são as responsáveis pela variação isotópica tornando, conseqüentemente, as águas mais profundas ricas em minerais dissolvidos.

A amostra com composição isotópica próxima a da água do mar está localizada no nível mais raso da formação, a uma profundidade de 450 metros, possivelmente representa a composição isotópica da água que entrou na bacia durante a deposição dos sedimentos. Porém, como o poço em que estas amostras foram retiradas está situado próximo a uma zona de recuperação secundária, feita a partir da injeção de água, pode ter havido uma eventual contaminação das mesmas fazendo variar a sua composição isotópica. A hipótese de uma possível infiltração de água meteórica recente é descartada, pois, a percolação dessas águas ricas em oxigênio dissolvido favoreceria, além do ataque de bactérias aeróbias e anaeróbias

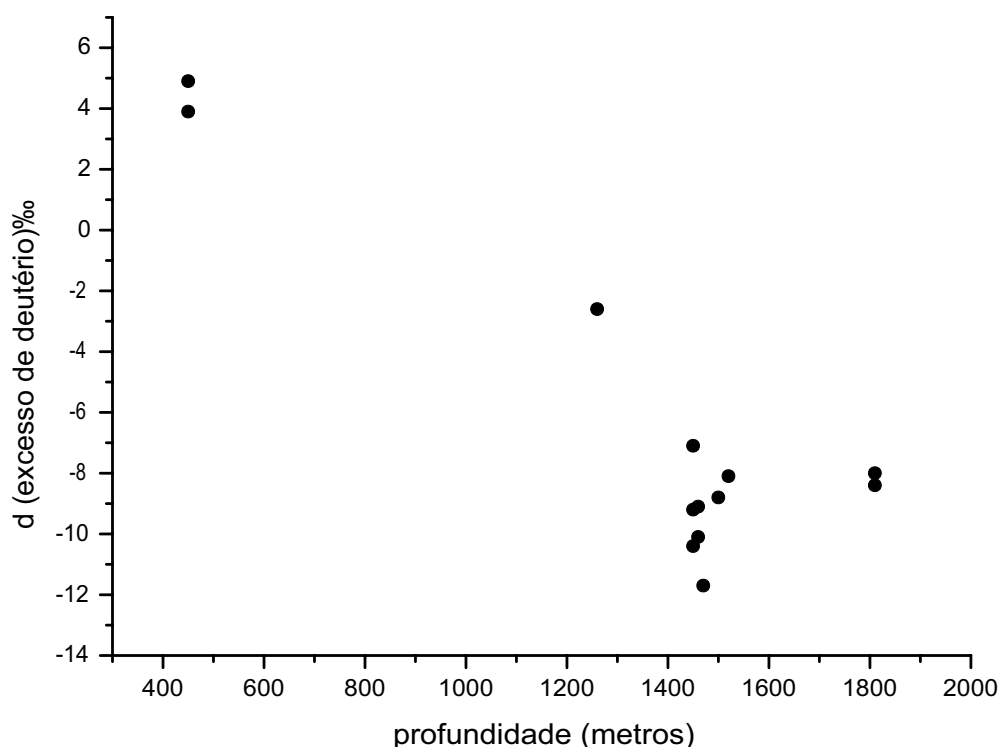


Figura 3.3: Relação excesso de deutério versus profundidade de águas de Formação da bacia do Recôncavo

sobre o óleo, o processo de oxidação da matéria orgânica, degradando o óleo e, segundo (Gaglianone e Trindade, 1988) não há evidências de biodegradação nos hidrocarbonetos da Bacia do Recôncavo.

Os resultados obtidos do  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$ , no dual inlet e no Gás bench, mostraram-se bem similares para ambos isótopos, sendo praticamente iguais no que diz respeito ao hidrogênio, com variações menores que o desvio avaliado, ou seja menor que 1‰. Com exceção da amostra retirada do poço 2 cuja medida feita, apenas com a amostra destilada, no dual inlet, apresentou-se um pouco mais enriquecida.

Comparando os valores de  $\delta^{18}O$  obtidos de amostras, adquiridas e em um mesmo poço, destiladas e não destiladas, verifica-se que entre si, os resultados são praticamente constantes, atestando a eficiência da destilação assegurando que não houve fracionamento durante o procedimento da mesma.



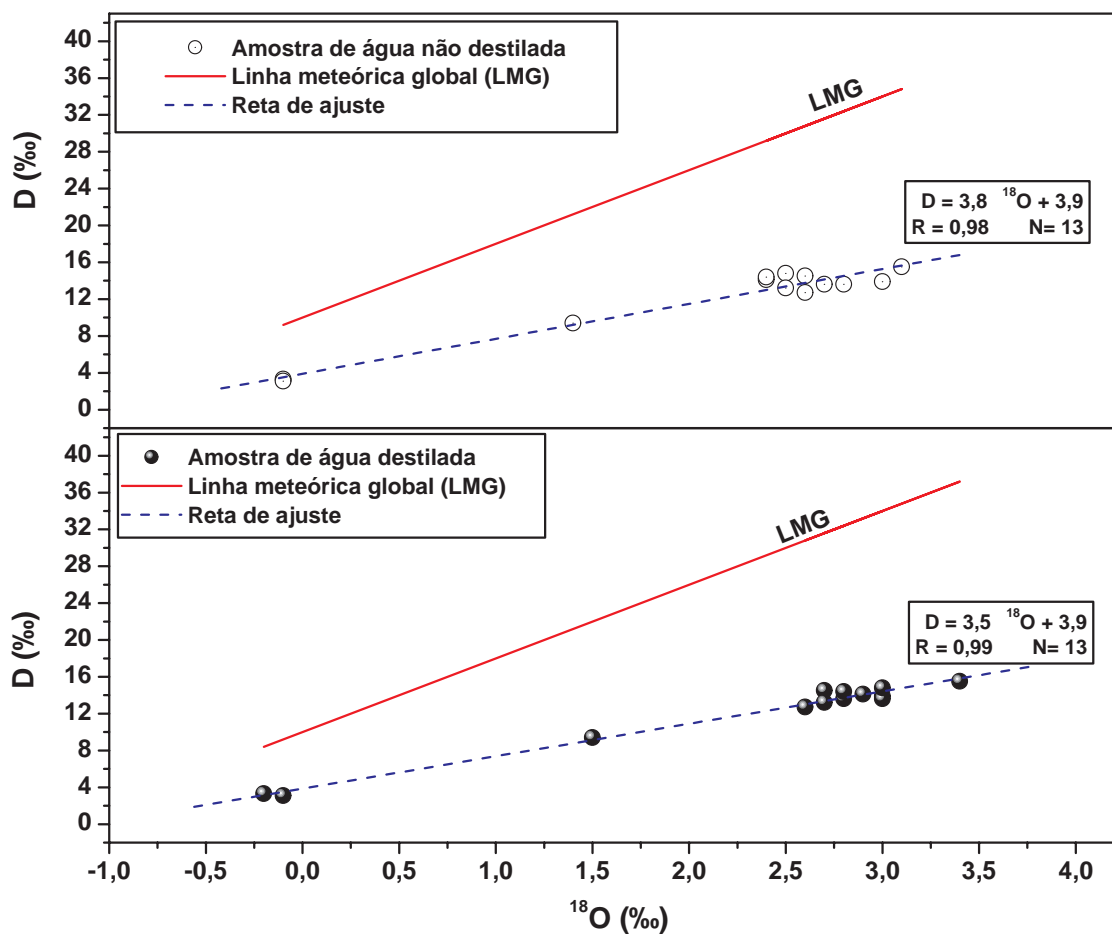


Figura 3.4: Diagrama  $\delta^2H$  Versus  $\delta^{18}O$  das amostras de Águas, destiladas e não destiladas, de Formação da Bacia do Recôncavo

# 4

## Conclusões

A partir dos resultados apresentados nesta dissertação conclui-se que a destilação Criogênica de águas hipersalinas utilizada nesse trabalho revelou-se segura e reprodutível à análise de isótopos, não interferindo significativamente na composição isotópica das amostras, isto é, não gerou o fracionamento e conseqüentemente a perda da identidade isotópica da mesma, podendo portanto, ser aplicável, não só a amostras de Águas de Formação como também a qualquer solução aquosa que contenha uma alta concentração de solutos dissolvidos. O aprimoramento da referida técnica foi obtido a partir do estudo de amostras sinteticamente salinizadas que, depois de destiladas, eram analisadas e os seus resultados comparados com os obtidos com a água matriz, revelando não ter havido fracionamento após a destilação já que os desvios encontrados foram menores que o máximo tolerável.

Aplicada às águas de formação, coletadas na Bacia do Recôncavo, a técnica mostrou-se bastante útil, sendo que sua eficiência foi testada em cada destilação comparando-se os resultados das análises do  $\delta^{18}O$  das amostras destiladas e não destiladas, já que na medida dos isótopos deste elemento a extração de sais não era necessária. Os valores de  $\delta^{18}O$  mostraram-se bastante concordantes, com desvios menores que o máximo tolerado, atestando assim o sucesso do processo.

Os resultados obtidos para o  $\delta^2H$  e  $\delta^{18}O$  assim como a análise da condutividade elétrica indicam um enriquecimento em isótopos pesados e em solutos dissolvidos com a profundidade, como é ilustrado nos diagramas 3.1 e 3.2 á o fato das amostras revelarem um enriquecimento maior dos isótopos de oxigênio que os de hidrogênio, como ilustra o parâmetro excesso de deutério que apresenta valores negativos, sugere que a variação da composição isotópica da água neste campo é resultado do intercâmbio com as rochas e não pela entrada

de outras massas de água. O aumento de solutos dissolvidos na água leva a um aumento da densidade da mesma, dessa forma o fato da salinidade, e conseqüentemente a densidade, estarem aumentando com a profundidade indica que estas águas encontram-se em equilíbrio vertical, não havendo movimento da água entre diferentes níveis da formação.

O poço 1, com zona de extração no nível mais raso, apresentou uma composição isotópica e físico química peculiar, com abundâncias isotópicas similares á da água do mar e os menores valores de sólidos dissolvidos. Tais resultados sugerem que essa amostra pode representar a identidade isotópica da água original que entrou na formação durante a sedimentação da bacia, desde que a falta de correlação com água meteórica superficial é atestada pela inexistência de biodegradação dos óleos deste campo.

O diagrama  $\delta^2H$  Vs  $\delta^{18}O$  montado com os valores de  $\delta^{18}O$  das amostras destiladas e não destiladas, apresentam pontos bem correlacionados entre si, alinhando-se na regressão linear com um coeficiente angular menor que o da linha meteórica global, estando os dados isotópicos fora e à direita dessa mesma linha, o que reforça a hipótese de aumento da interação água-rocha com a profundidade, já que os valores mais enriquecidos estão concentrados nas maiores profundidades, tornando-se constantes a partir de um determinado nível.

Este trabalho contribui para o estudo de águas de formação, que pelo fato de serem normalmente hipersalinas necessitam de um processo de extração de sais dissolvidos para a análise isotópica. A utilização conjunta de dados isotópicos e físico-químicos permitiu determinar o grau de interação da água no reservatório e entre poços, bem como o seu estado de equilíbrio. Esta técnica também pode ser utilizada em reservatórios sujeitos a recuperação secundária por injeção de água para determinar o grau de interconexão dos fluídos entre poços para que assim possa estabelecer medidas preventivas, no sentido de evitar a degradação dos hidrocarbonetos.

Para trabalhos futuros recomenda-se a análise não só do hidrogênio e do oxigênio, como também do carbono inorgânico dissolvido na água. A análise físico-química e isotópica do óleo também é recomendada visando uma modelagem isotópica mais completa para a caracterização da interação água -rocha - petróleo, não só para o Recôncavo como para outras Bacias Petrolíferas.

# Agradecimentos

Agradeço enormemente às pessoas que diretamente e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial ao meu orientador, Prof Dr. Antônio Expedito Gomes de Azevedo, pelas sugestões, críticas, ensinamentos e correções que possibilitaram o desenvolvimento e conclusão desta dissertação. No mesmo sentido, agradeço também os professores e amigos Alexandre Barreto e Maria Zucchi e Alberto Brum, que tiveram grande contribuição na minha formação acadêmica desde o período da Iniciação Científica, pelas discussões e críticas.

Aos meus pais Mário e Valdenízia, irmãs Mariana e aninha pessoas fundamentais para a minha formação moral e à minha esposa Thaísa pela paciência e incentivo durante a execução deste trabalho e pelo inestimável amor.

Agradeço aos amigos Christian lopes e Augusto Oliveira pela amizade e pelo inestimável apoio na parte experimental deste trabalho. Aos amigos do Ariston, Hildérico, Átila, Michel, Renato, Luís Fernando, Wellington Carlos, Zé Roberto entre outros que tornaram estes dois anos de pós graduação menos árduos.

Agradeço também aos Professores e funcionários do CPGG e LFNA que juntamente com a Capes e ao CNPQ proporcionaram condições para a execução deste trabalho. Bem como à Petrobras, pelo financiamento e disponibilidade de amostras. Aos Geólogos Bruno e Michael, integrantes da UN-Ba, pelo apoio técnico e pelas sugestões e correções feitas ao decorrer do trabalho.

# Referências Bibliográficas

- Archer, J. e Wall, C. (1994) Petroleum engineering: Principles and practice, Graham and Trotman, pp. 37–45.
- Barrie, A. e Prosser, S. (1996) Automated analysis of light-element stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry., Boutton, T.W.; Yamasaky,S. (Eds.) Mass Spectrometry of Soils. San Diego: Academic Press., pp. 1–46.
- Brand, W. A.; Avak, H.; Seedorf, R.; Hofmann, D. E. e Conradi, T. (1999) New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level, Phd thesis, University of Bristol, England.
- Caixeta, J.; Bueno, G.; Magnavita, L. e Feijó, F. (1994) Bacias do recôncavo,tucano e jatobá..., Boletim de Geociências da Petrobras, **8**:163–172.
- Clark, I. e Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrology, vol. II, Lewis Press, New York.
- Clayton, R.; Friedman, I.; Graff, D.; Mayeda, T.; Meents, . e Shimp. (1966) The origen of saline formation waters, 1. isotopic composition, Journal of Geophysical Research, **71**:3869–3882.
- Coplen, T. e Hanshaw, B. (1973) Ultrafiltration by compactedclay membrane, i. oxygen and hydrongen fractionation, Geochim. Cosmochim. Acta, **37**:2295–2310.
- Coutinho, L. F. C. (2008) Análise do Balanço Material do Petróleo em uma Região em Fase de Exploração Madura - Bacia do Recôncavo, Brasil, Phd thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE., BRASIL.
- Craig, H. (1961) Isotope variations in meteoric waters, Science, **133**:1702–1703.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopic in Precipitation, Tellus, **16**:436–468.
- England, W. (1990) The geochemistry of petroleum, Organic Geochemistry, **16**:415–425.
- England, W. e Mackenzie, A. (1989) the organic geochemistry of petroleum reservoirs, Geologische Rundschau, **78**:301–317.

- Epstein, S. e Mayeda, T. (1953) Variations of waters from natural sources, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **4**:213–221.
- Friedman, I. e O'Neil, J. R. (1977) Compilation of stable fractionation factors of geochemical, In: *Data of Geochemistry*, vol. 6, U.S.A, U.S. Geological Survey Professional.
- Gaglianone, P. e Trindade, L. (1988) Caracterização geoquímica dos Óleos da bacia do recôncavo, *Geochimica Brasiliensis*, **2**:15–39.
- Ghignone, J. I. (1979) Geologia dos sedimentos fanerozóicos do estado da bahia., *Geologia e Recursos Minerais do estado da Bahia*, Inda, A. V.Coord. Prod. Min. Sec. Minas e Energia do Estado da Bahia, Brasil, **14**:24 –113.
- Ghignone, J. I. e Andrade, G. (1970) General geology and major oil fields of recôncavo basin, brazil, *Geology of Giant Petroleum Fields. AAPG Special Volumes*, The American Association of Petroleum Geologists, **14**:337–358.
- Gonfiantini, R. (1986) Environmental isotopes in lakes studies, vol. 2, cap. Environmental Isotope Geochemistry, pp. 113–168, Elsevier-Amsterdã.
- Juan, Y.; Zhi-yuan, M.; Zhao-wei, W.; Wei-liang, L. e Yan, S. (2009) Oxygen and hydrogen isotope exchange of geopressured thermal water in the central guanzhong basin, *Mining Science and Technology*, **19**:115–119.
- Koehler, G.; Chipley, K. D. e Kyser, T. (1991) Measurement of the hydrogen and oxygen isotopic compositions of concentrated chloride brines and brines from fluid inclusions in halite, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **94**:45–54.
- Lemay, T. (2002) Sampling of formation water from wells in the athabasca oil sands (in situ) area, alberta. a compilation of protocols and methods; albeta energy and utilities board, EUB/AGS Geo-Note.
- Levorsen, A. I. (1958) *Geology of Petroleum*, Freeman and Company, INC, San Francisco.
- Lopes, J. P.; Rangel, M. D.; Morais, E. e G.M., A. H. (2008) Geoquímica de reservatórios, *Revista Brasileira de Geociências*, **38**:3–18.
- Magnavita, L.; Rosa, R. S. e Sanches, C. (2005) Roteiros geológicos - guia de campo da bacia do recôncavo, ne do brasil., *Boletim de geociencias da Petrobras*, **13**:301–334.
- Majoube, M. (1971) Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur, *Chemical Physical*, **197**:1423–1436.
- McKiney, C. R.; McRae, J. M.; Epstein, S.; Allen, H. A. e Urey, H. C. (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotopes abundance ratios., *Review of Scientific Instruments*, **21**:724–730.

- Milane, E. j. (1987) Aspectos da evolução tectônica das bacias do reconcavo e tucano sul, bahia, brasil, *Ciencia Técnica Petróleo- Seção Exploração de Petróleo*, **18**:61p.
- Mook, W. G. e Vries, J. J. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*, vol. 1, International Agency of Atomic Energy.
- Morad, S. and Worden, R. K. J. (2003) Influência de atividades antrópicas na qualidade das águas da Bacia hidrográfica do Rio Salitre, Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Clay Mineral Cement in Sandstones. Int. Assoc. Sediment.*, **34**:63–91.
- Neto, A. (1978) A implantação da fase rift na bacia do reconcavo, XXX conger. Bras. Geol, pp. 605–617.
- North, F. (1985) *Petroleum Geology*, Unwin Hyman.
- O'Neil, J. R. (1967) Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water., *Journal of Physical Chemistry*, **72**:3683–3684.
- Phillipi, G. (1977) On the depth, time, and mechanism of origin of the heavy to medium-gravity naphthenic crude oils., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**:33–52.
- Prinzhofer, A.; Mello, M. R. e Takaki, T. (2000) Geochemical characterization of natural gas: a physical multivariable approach and applications in maturity and migration estimates., *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin.*, **84**:1152–1172.
- Rostron, B, J. e Holmden, C. (2003) Regional variations in oxygen isotopic compositions in the yeomanand duperow aquifers, williston basin (canada-usa), *Of Geochemical Exploration*, **78-79**:337–341.
- Santos Neto, E. (2004) Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos, *B. Geoci. Petrobras*, **12**:357–383.
- Schwark, L.; Trindade, L. A. F. e Aragão, M. A. N. F. (1999) Secondary migration history for the candeias-Água grande petroleum system along the mata-catu fault, reconcavo basin, brazil., *nternal Report, Geological Institute, University of Cologne (Germany) and Cenpes/Petrobras (Brazil).*, **2**:4–17.
- Selley, R. C. (1998) *Elements of Petroleum Geology*, Academic Press, California.
- Varsany, I. e Kovacs, L. O. (2009) Origin, chemical and isotopic evolution of formation water in geopressured zones in the pannonian basin, hungary, *Geochemical Geology*, **264**:187–196.
- Viana, C.; Gama Júnior, E.; Simões, I.; Moura, J.; Fonseca, J. e Alves, R. (1971) Revisão estratigráfica da bacia do reconcavo/tucano, *Boletim Técnico da Petrobras*, **14**:157–192.

- Worden, R.; Tang, L.; M.L., C. e J.M, M. (1999) Basin scale evolution of formation waters: a diagenetic and formation water study of the triassic chaunoy formation, paris basin., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(17).
- Ziegler, K.; Coleman, M. e Howarth, R. (2001) Palaeohydrodynamics of fluids in the brent group (oseberg field, norwegian north sea) from chemical and isotopic compositions of formation waters, *Applied Geochemistry*, **16**(609-632).