

5.4 Evolução Estratigráfica

Dez seções cronoestratigráficas foram interpretadas baseando-se nos perfis de sondagem fornecidos pela CPRM/DNPM (Projeto Borda Leste). Estas seções estão localadas no Mapa Geológico da Área de Estudo (Anexo A) ou na figura 35 que se encontra a seguir.

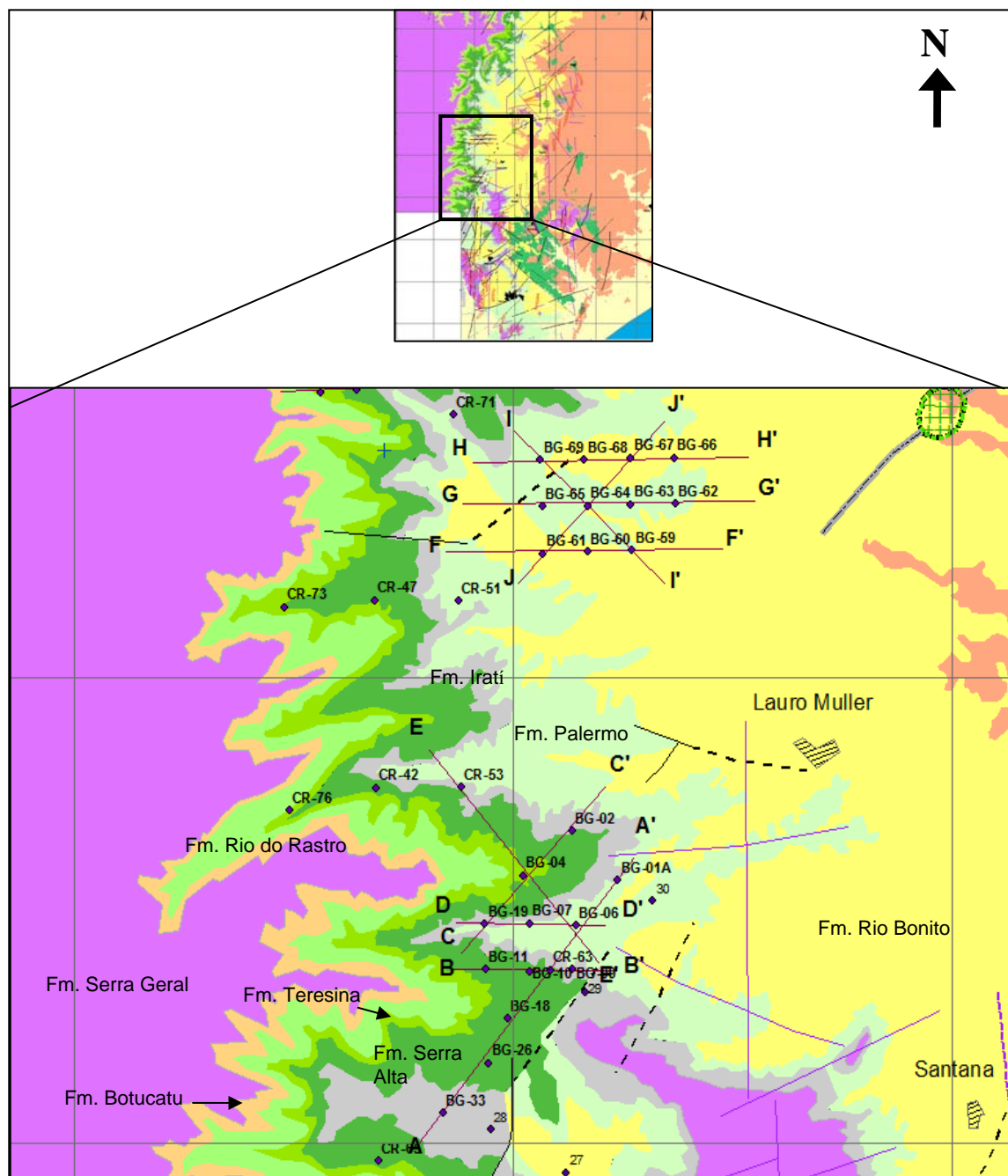


Figura 35: Fragmento ampliado do Mapa Geológico Local da Área de Estudo, mostrando a localização das seções cronoestratigráficas.

A partir das seções cronoestratigráficas, ilustradas nas figuras 36 a 45, foi possível entender o processo evolutivo da bacia durante a fase sin-deposicional da Formação Rio Bonito.

Os arenitos médios a grossos da Formação Rio Bonito, como vimos, é apresentada no subcapítulo 5.3.1 como um ambiente deposicional de frentes deltaicas, que são marcados com aumento de granulometria para o topo devido à progradação das fácies arenosas que avançam no sentido sudeste sobre os prodeltas.

Nas seções cronoestratigráficas, estas frentes deltaicas são apresentadas como pacotes de espessura 2 à 10m de lobos deltaicos que se amalgamam, migrando e acunhando-se lateralmente nos siltitos. Observa-se uma ausência de tectônica ativa durante a deposição da Formação Rio Bonito, exceto presença de algumas falhas de crescimento, encontrados principalmente na porção mediana e inferior do Membro Siderópolis. No ponto 5 do perfil estratigráfico da Formação Rio Bonito (figura 31), possivelmente um espaço de acomodação foi gerado por falhas de crescimento, haja visto a existência de leques deltaicos constituída por sigmoides (Foto 5; figura 31) progredindo sobre arenitos grossos com estratificação cruzada acanalada em ambiente de planície deltaica.

As fácies pelíticas mencionadas no subcapítulo 5.3.1.6 tratam-se das camadas de carvão, siltitos e folhelhos encontrados na Formação Rio Bonito, representados como ambientes onde existem menor energia e depósito de sedimentos em suspensão, em ambientes de prodelta ou interdistributário.

Nas seções cronoestratigráficas foram observadas duas camadas de carvão principais; o Carvão Barro Branco, na parte superior do membro Siderópolis, com espessura de 1 à 3m, e o Carvão Bonito Inferior à aproximadamente 40m de profundidade, na porção inferior do referido membro. As camadas de carvão, como apresentadas na posição estratigráfica do Ponto 3 (figura 31) correspondem às fácies pelítica constituído por argilitos lenhosos ou carbonosos originárias de lagunas e mangues costeiros em baías interdistributárias, que são cobertos por areias que progradam sobre essa fácies carbonosa.

Camadas de folhelhos cinza escuros de grande continuidade lateral marcam ciclos de aprofundamento da bacia. As camadas de siltitos com passagem de areia fina correspondem às planícies deltaicas que são afetadas por frentes deltaicas que progradam sobre estas.

O limite deposicional dos arenitos da Formação Rio Bonito com os pelitos da Formação Palermo apresenta-se em contato concordante, mostrando o início de uma extensa transgressão marinha. Próximo ao contato, a Formação Palermo apresenta uma superfície de

inundação marcada durante o Artinskiano (Permiano Inferior) identificada por um pico de Raio Gama, o qual funciona como um *datum* estratigráfico.

Ocorrências de óleo são encontradas na fácies arenosa, mais precisamente na fácies sigmoidal da Formação Rio Bonito, depositadas em um ambiente deposicional marcada por frentes deltaicas, como descrito no subcapítulo 5.3.1.1. As mesmas são encontradas em arenitos de granulometria média a grossa, de forma intraestratal ou superficial. Os dados fornecidos segundo os furos de sondagem descritos CPRM/DNPM, mostram que óleos são encontrados sobre forma de manchas escuras na matriz da rocha ou em fraturas subverticais. Estas fraturas subverticais, podem estar associadas às fraturas NE/SW apresentadas na figura 30, indicando que estes óleos migraram após a deposição da Formação Rio Bonito; já que durante a fase sindeposicional à Formação Rio Bonito, a tectônica era praticamente inexpressiva.

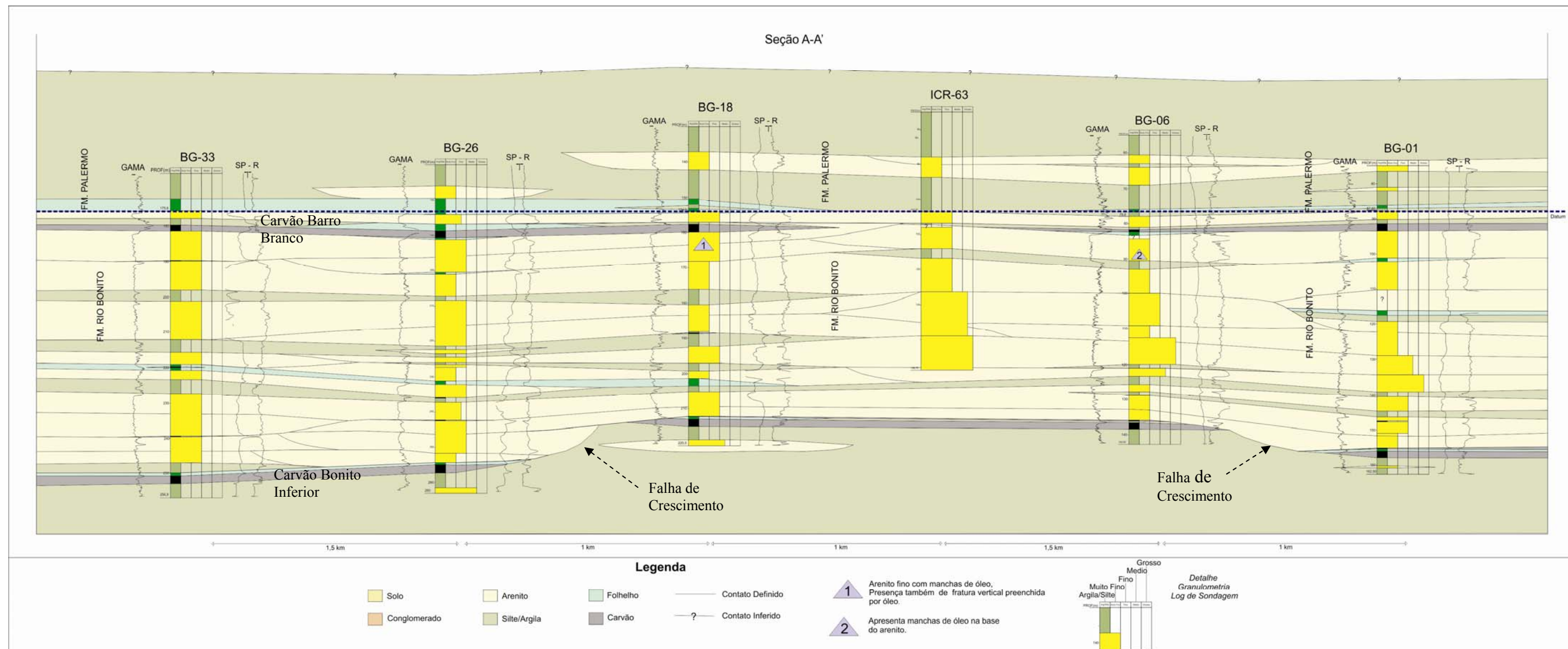


Figura 36 – Seção Cronoestratigráfica A-A' no sentido do mergulho regional das camadas. Presença de manchas de óleo em fácies de lobos deltaicos de granulometria muito fina a fina. Descontinuidade lateral da Camada Carvão Bonito Inferior devido à presença de falhas de crescimento.

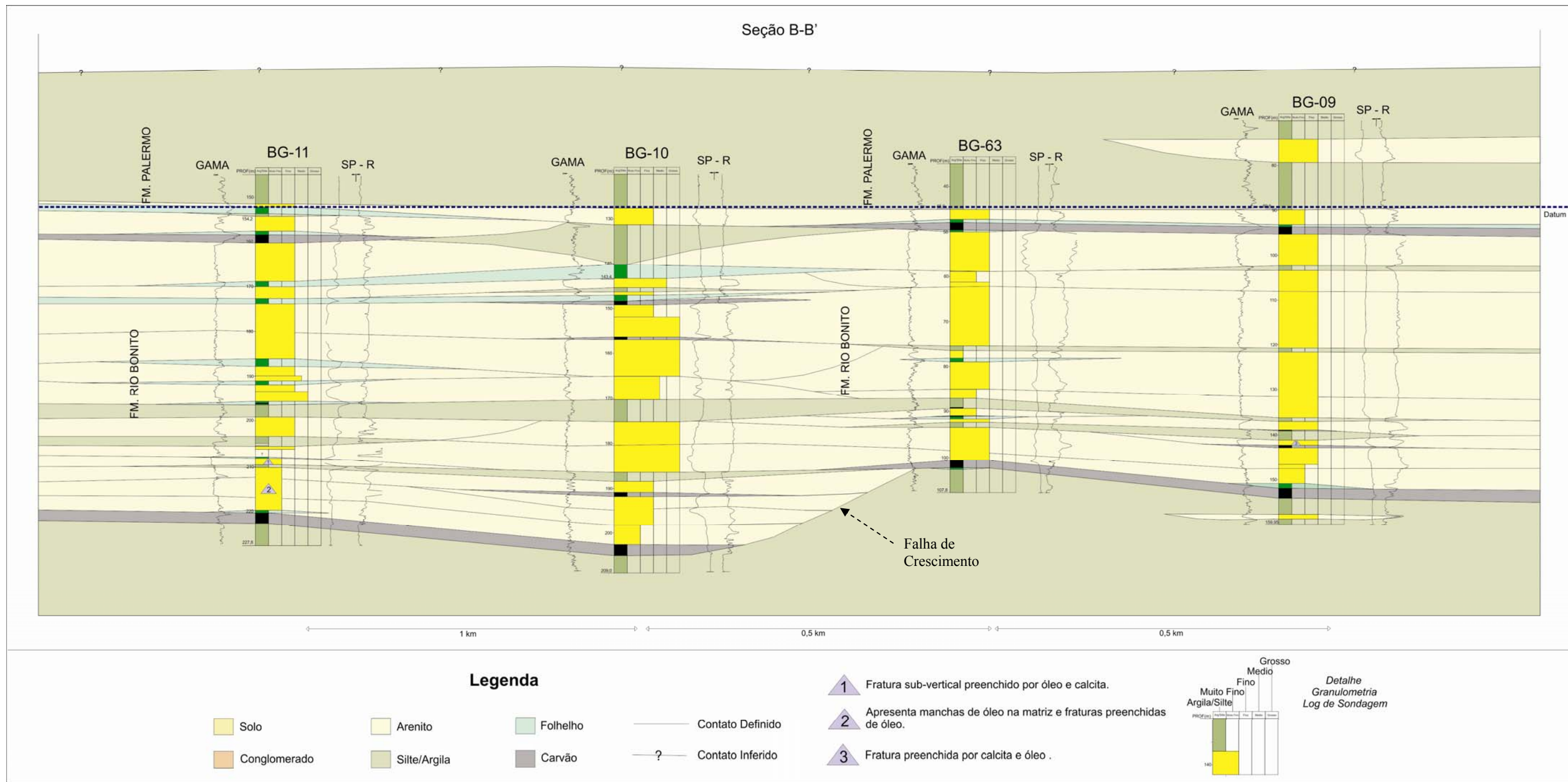


Figura 37 – Seção Cronoestratigráfica B-B'. Presença de falha de crescimento no horizonte do Carvão Bonito Inferior. No topo da Fm. Rio Bonito migração de lobos deltaicos.

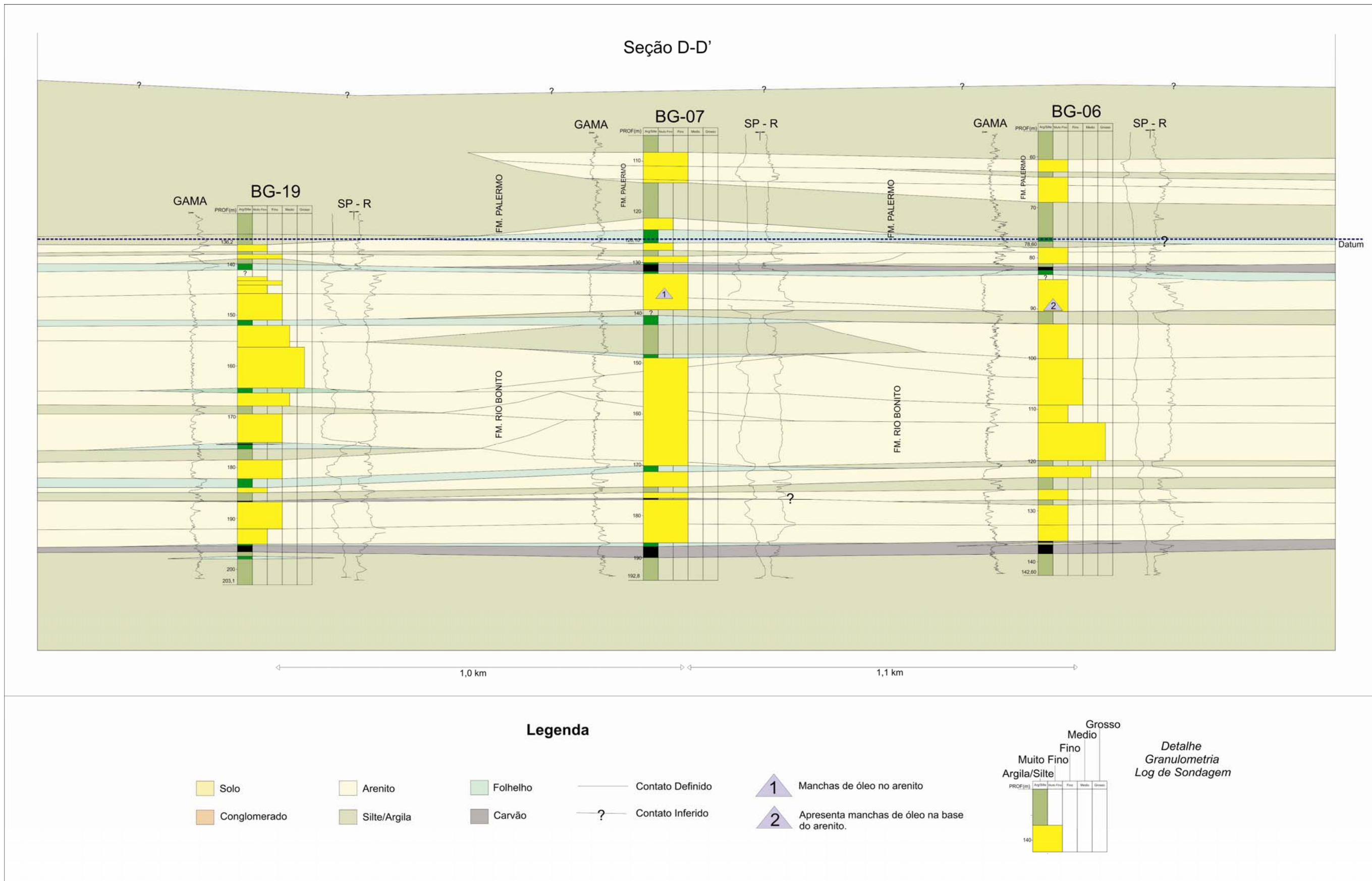


Figura 39 – Seção Cronoestratigráfica D-D' no sentido regional de direção das camadas. Carvão Bonito Inferior com grande continuidade lateral. Folhelhos marcando ciclos de aprofundamento da bacia.

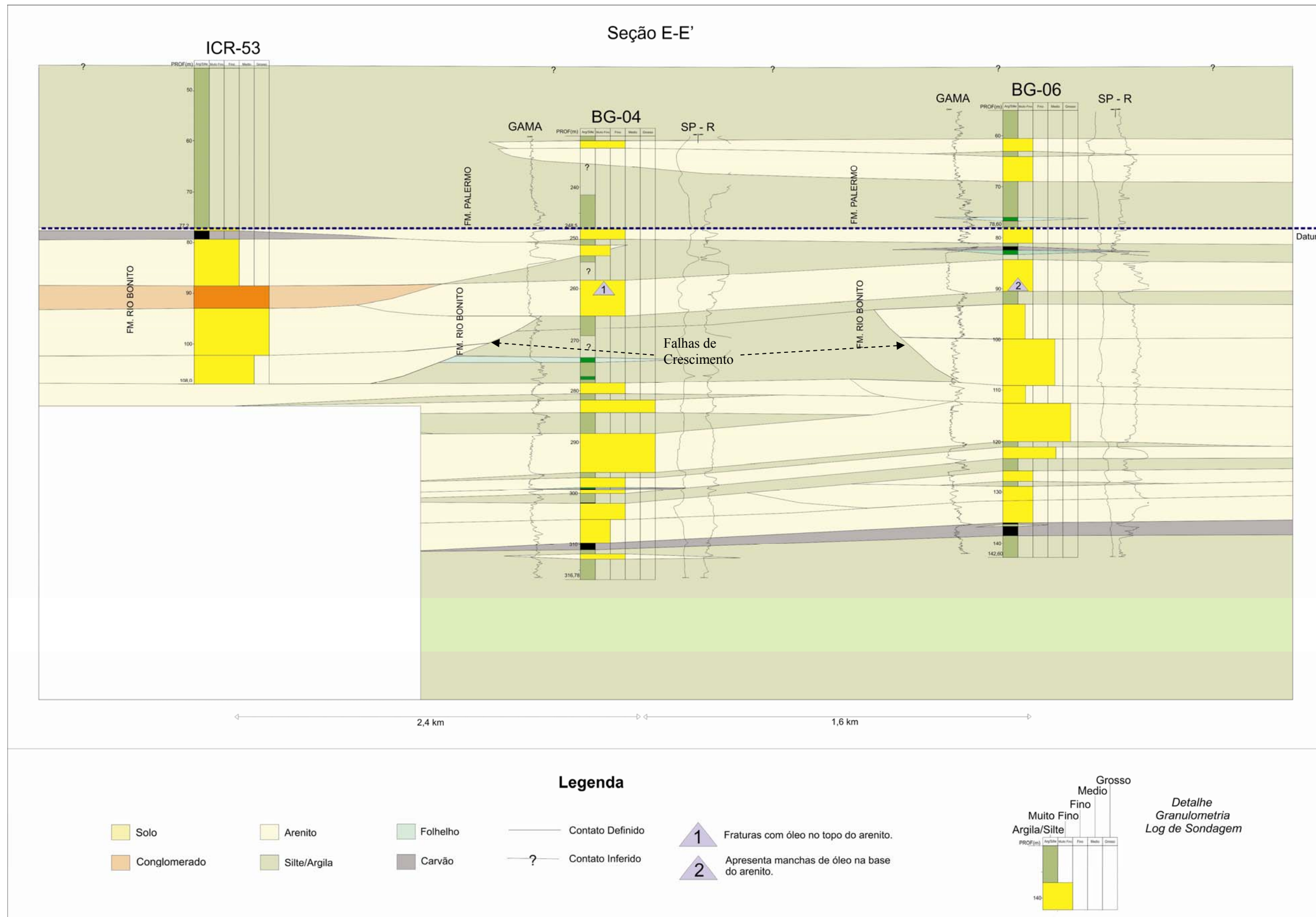


Figura 40 – Seção Cronoestratigráfica E-E' no sentido regional de direção das camadas. Migração de lobos deltaicos na porção centro da figura.

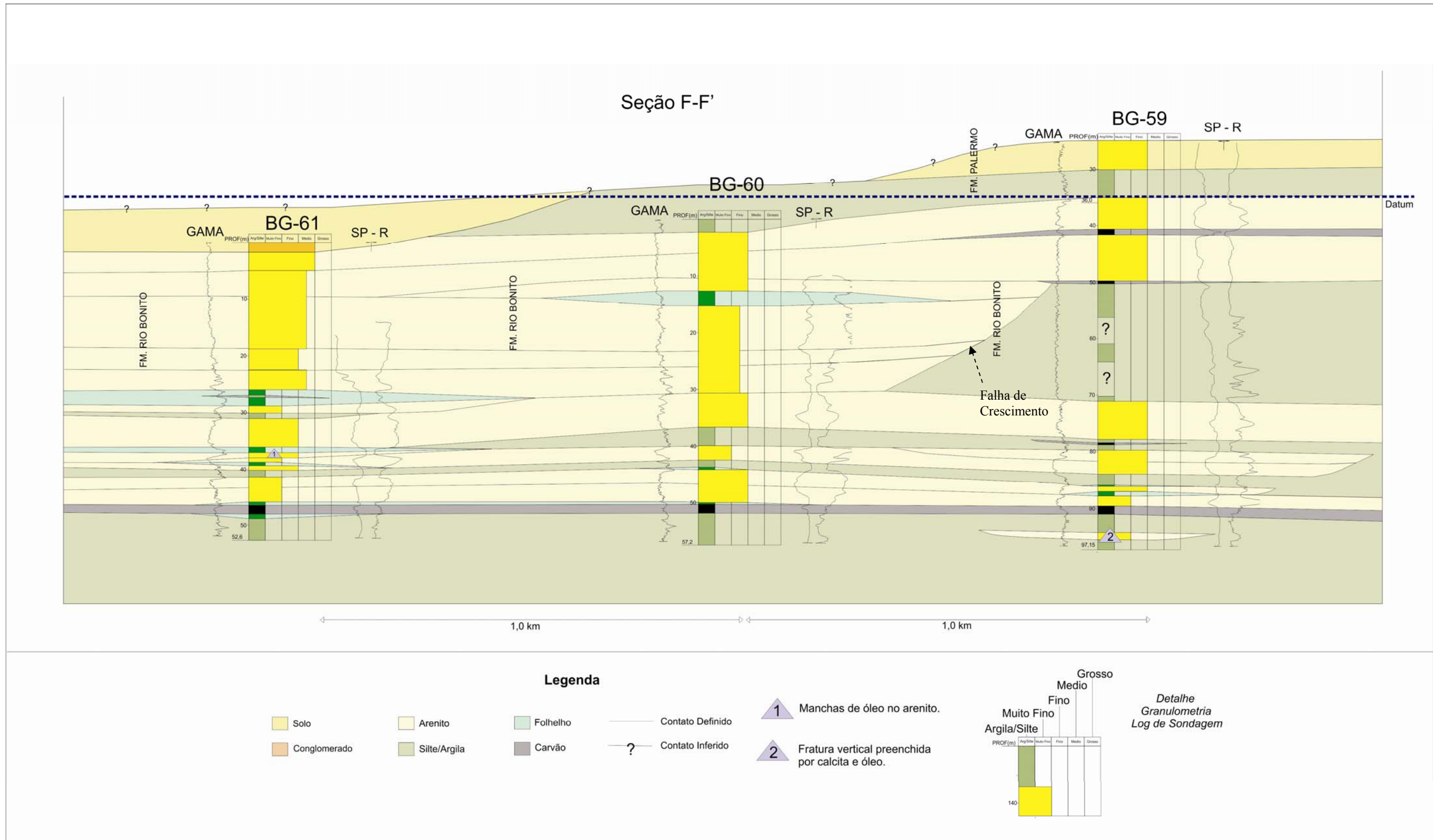


Figura 41 – Seção Cronoestratigráfica F-F' no sentido regional de direção das camadas. Migração de lobos deltaicos arenosos no centro da figura.

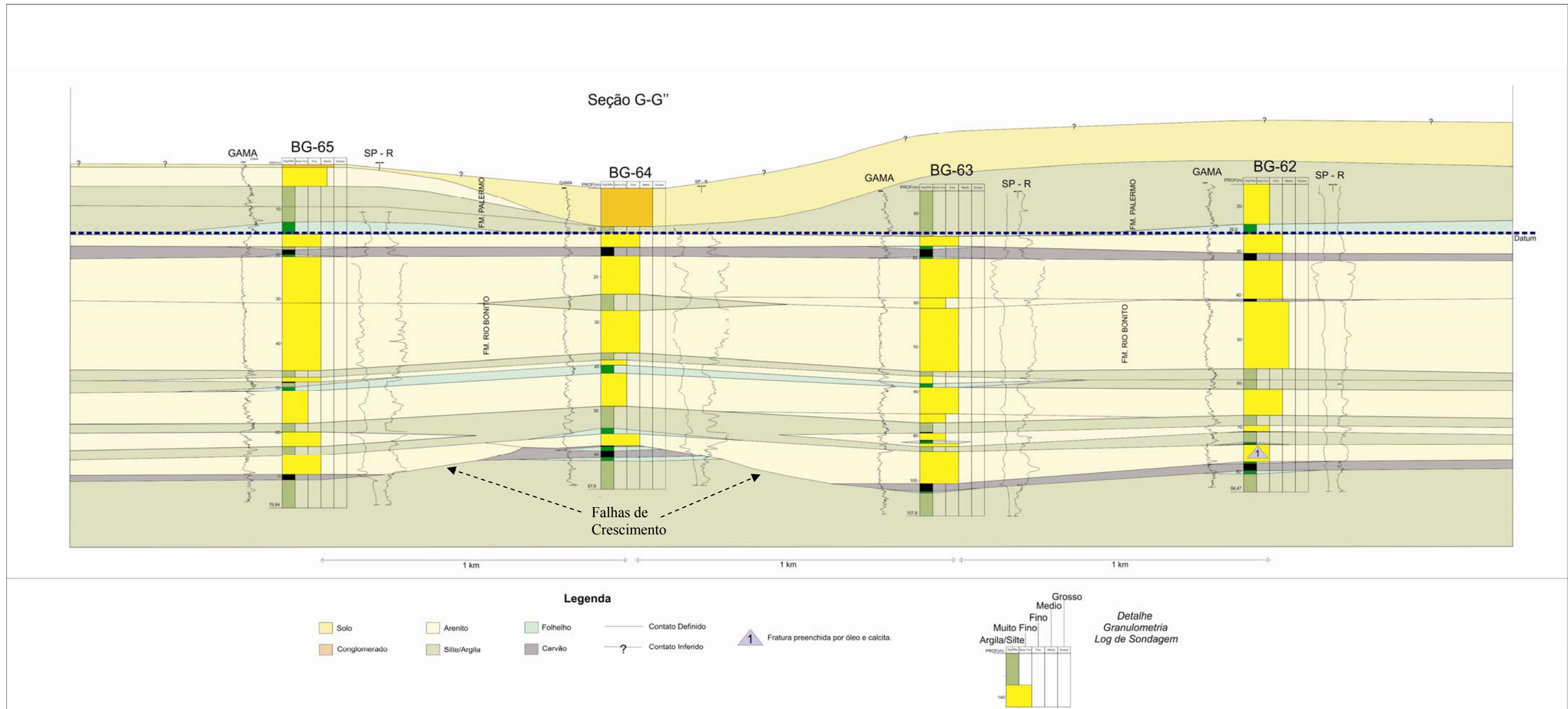


Figura 42– Seção Cronoestratigráfica G-G' no sentido regional de direção das camadas. Falhas de crescimento na base do Membro Siderópolis (Fm. Rio Bonito). Folhelho no centro da figura, com grande continuidade lateral, marcando ciclos de aprofundamento da bacia.

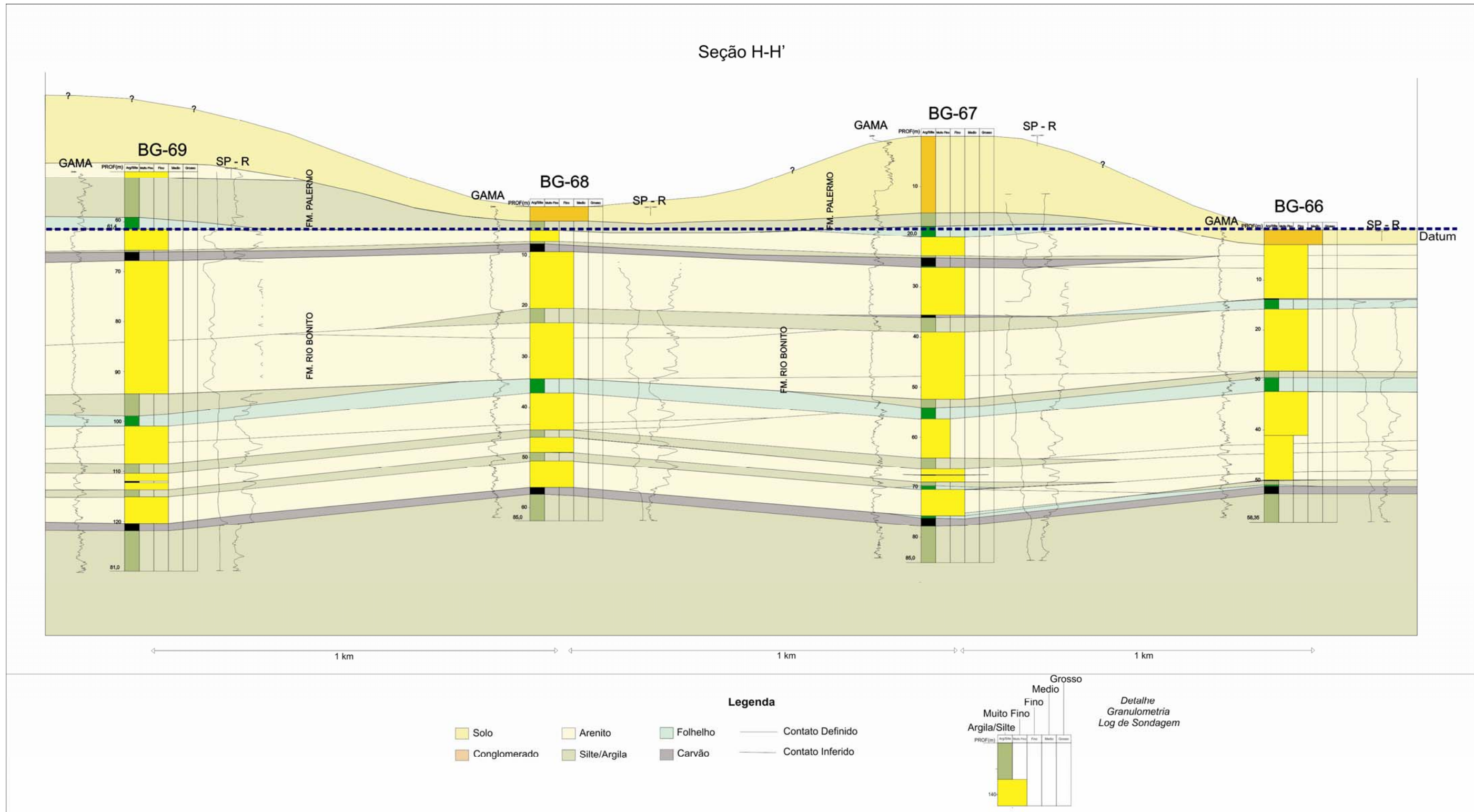


Figura 43 – Seção Cronoestratigráfica H-H' no sentido regional de direção das camadas. Folhelho no centro da figura, com grande continuidade lateral, marcando ciclos de aprofundamento da bacia.

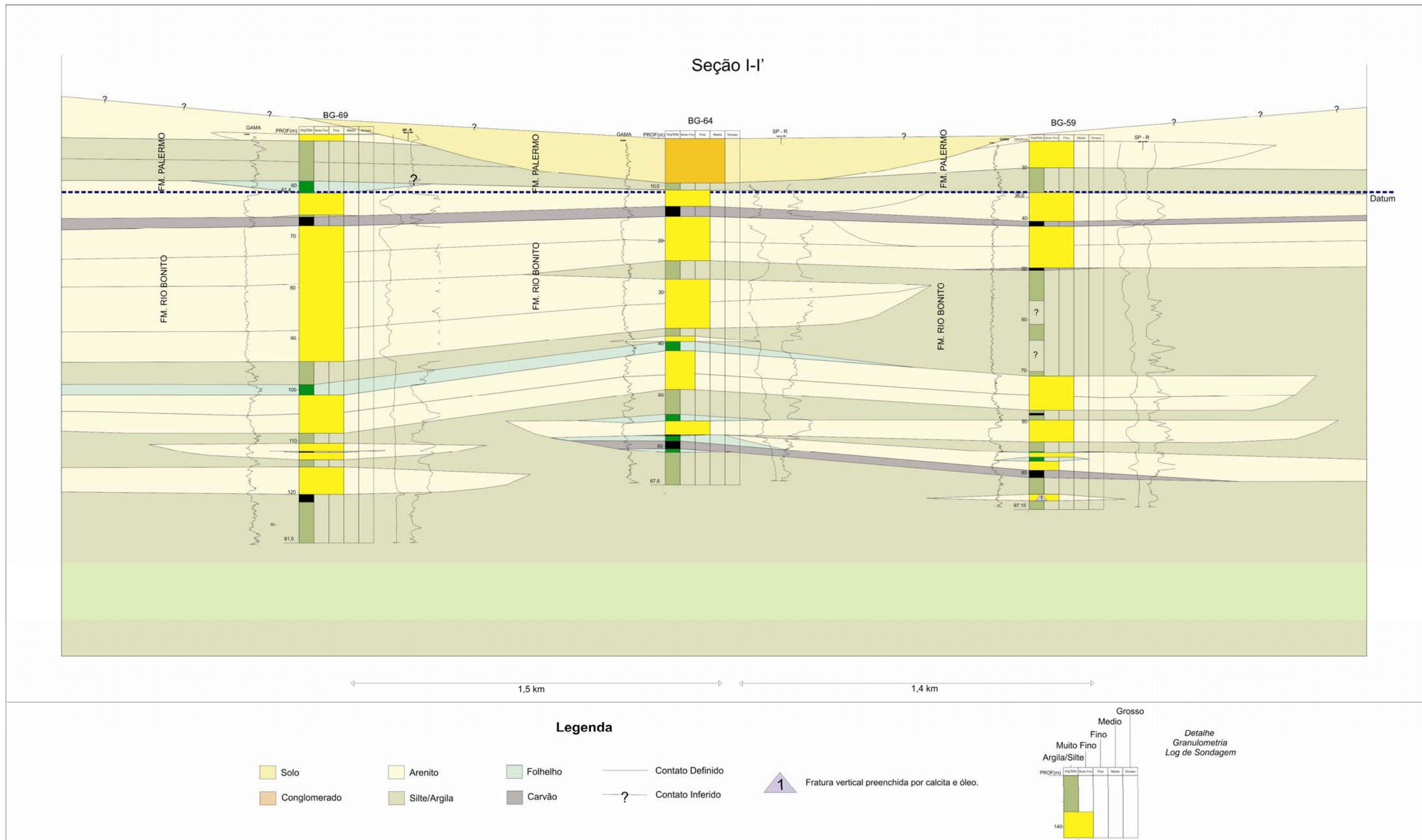


Figura 44 – Seção Cronoestratigráfica I-I' no sentido regional de direção das camadas. Migração de lobos deltaicos na porção centro-esquerda da figura.

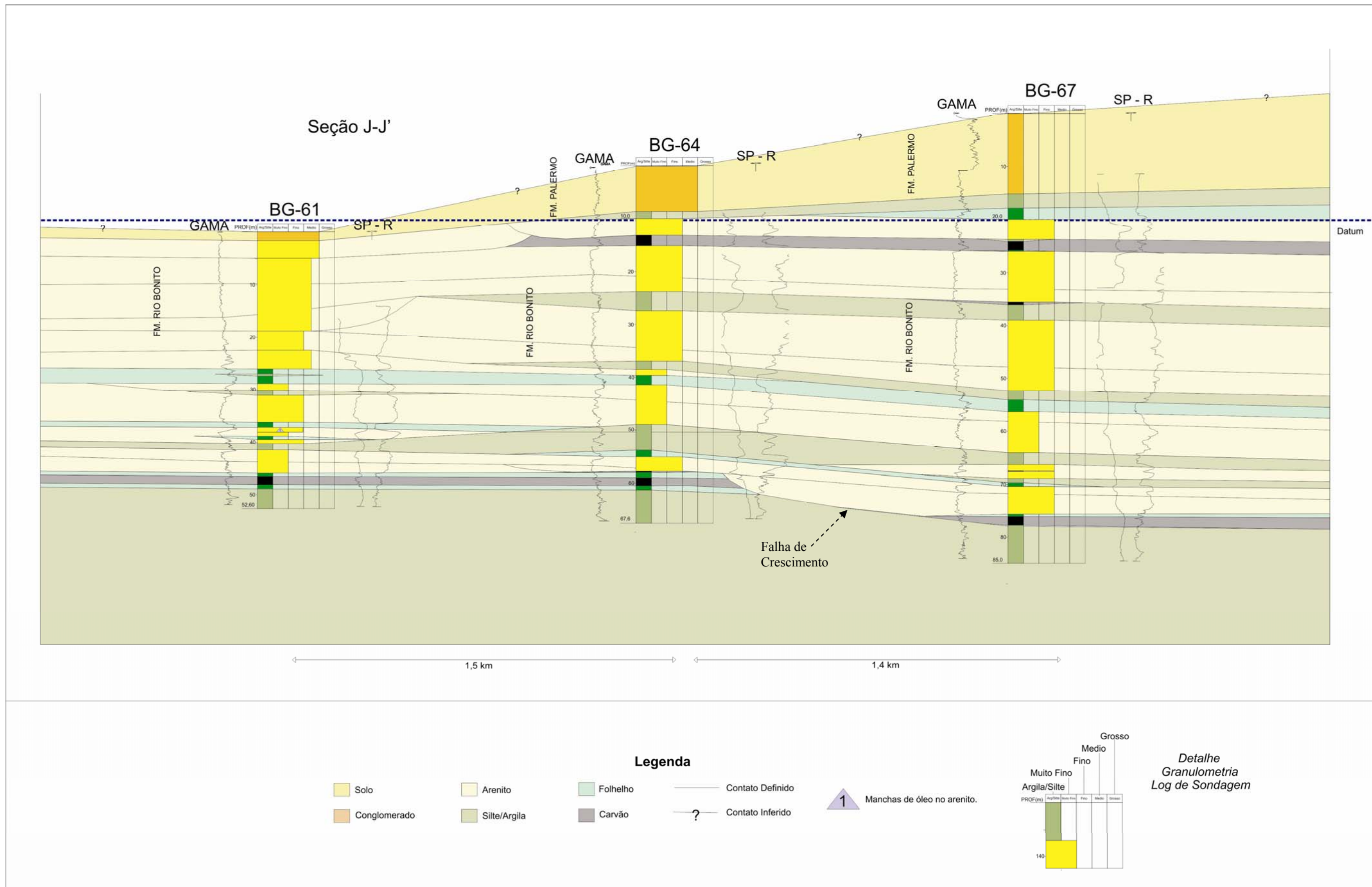


Figura 45 – Seção Cronoestratigráfica J-J' no sentido regional do mergulho das camadas. Falhas de crescimento na base do Membro Siderópolis (Fm. Rio Bonito)

6 – ANÁLISE GEOQUÍMICA

6.1 Introdução

A geoquímica orgânica desempenha um importante papel no estudo e na avaliação do potencial petrolífero de bacias sedimentares, auxiliando na identificação de possíveis rochas geradoras e dos tipos de petróleos encontrados, bem como na caracterização do grau de evolução térmica de uma bacia e na reconstrução da história de geração e migração.

Os pré-requisitos para a existência de rochas geradoras de petróleo são a produtividade orgânica, acumulação e preservação de matéria orgânica não degradada, que é composta por moléculas orgânicas direta ou indiretamente derivadas dos organismos (ESTRELLA et al., 1984).

As rochas geradoras são caracterizadas de acordo com a quantidade, tipo e evolução térmica da matéria orgânica. Nem toda matéria orgânica tem a mesma capacidade de geração de hidrocarbonetos, havendo uma relação entre o tipo de matéria orgânica e o potencial gerador (ESPITALIÉ et. al., 1977).

6.1.1 Carbono Orgânico Total

Teoricamente, quanto maior o teor de matéria orgânica numa rocha, maior será a quantidade de óleo ou gás que poderá ser formada a partir desta rocha. Assim, a primeira análise a ser realizada na caracterização de rochas geradoras é o teor de carbono orgânico total (COT), para avaliar a quantidade de matéria orgânica presente nas rochas sedimentares (ESPITALIÉ et. al., 1977).

Apesar de o teor de carbono orgânico necessário para a geração de certa quantidade de hidrocarbonetos ser menor em carbonatos do que em folhelhos, geralmente 1% é considerado o valor mínimo de COT, para uma rocha ser considerada adequada à uma possível geração de hidrocarbonetos (TISSOT E WELTE, 1978; JARVIE, 1991).

6.1.2 Tipos e Evolução Térmica da Matéria Orgânica

A maior parte do petróleo resulta do craqueamento do querogênio. O querogênio trata-se de polímero poliaromático de alto peso molecular originário da matéria orgânica depositada juntamente com os sedimentos numa bacia sedimentar. Ao microscópio pode-se distinguir quatro tipos de matéria orgânica (querogênio): amorfa, herbácea, lenhosa e oxidada, (TYSON, 1995).

A matéria orgânica amorfa apresenta-se de forma subcoloidal. Resulta da decomposição parcial de algas e bactérias, cujos restos celulares podem ser distinguidos algumas vezes nas lâminas. É a matéria orgânica mais adequada para a geração de óleo e gás (TYSON, 1995).

Na matéria orgânica herbácea pode-se distinguir cutículas de folhas vegetais, polens, esporos etc. Esse material, proveniente de vegetais superiores, também dá origem a gás e óleo, porém com maior abundância relativa de parafinas pesadas (óleo parafínico) (TYSON, 1995).

Na matéria orgânica lenhosa distingue-se nas lâminas partículas com aspeto lenhoso, muitas vezes com vasos condutores de seiva bem preservados. Este tipo de matéria orgânica gera normalmente gás, assim mesmo sob condições mais severas de temperatura (TYSON, 1995).

A transformação do querogênio em petróleo se deve, principalmente, a fenômenos termoquímicos.

Segundo Tissot e Welte (1978), a maturação das rochas potencialmente geradoras podem ser classificadas em:

Rochas Imaturas - As condições termoquímicas foram insuficientes à geração de quantidades significativas de petróleo. As rochas imaturas podem conter acumulações de gás seco (metano de origem bioquímica ou biogênica) e pequenas quantidades de óleo imaturo. Eventualmente, podem conter hidrocarbonetos migrados de horizontes mais profundos.

Rochas Maturas - As condições termoquímicas foram adequadas à geração de quantidades substanciais de hidrocarbonetos.

Rochas Senis - A paleotemperatura máxima foi excessiva, tendo destruído o petróleo líquido eventualmente gerado. Somente acumulações de gás (principalmente metano) podem ser esperadas em rochas senis.

6.1.3 Isótopos

A razão entre os isótopos estáveis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ constitui uma importante ferramenta de correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Segundo Sofer (1984), uma correlação positiva é geralmente estabelecida quando a variação isotópica num grupo de óleos não excede 1,0 ‰.

O rompimento das ligações $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ requer maior energia do que as ligações $^{12}\text{C}/^{12}\text{C}$. Por isso, o aumento da maturação provoca um aumento da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em óleos e rochas geradoras, ou seja, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tornam-se progressivamente mais positivos. Além disso, a biodegradação de óleos também resulta em valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$ devido à remoção preferencial de hidrocarbonetos isotopicamente mais leves (SOFER, 1984)

Diversos trabalhos como os de Silverman & Epstein (1958) e Tissot e Welte (1978) concluíram que óleos derivados de matéria orgânica continental são isotopicamente mais negativos do que aqueles derivados da matéria orgânica marinha. Entretanto, baseado em uma análise estatística de diversos óleos, Sofer (1984) concluiu que as diferenças isotópicas entre óleos provenientes de matéria orgânica terrestre e marinha são insignificantes para serem utilizadas como indicador de fonte. Valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$ também são freqüentemente relacionados à ambientes de maior salinidade (RODRIGUES E TAKAKI, 1987; SOLDAN et al, 1988; PETERS E MOLDOWAN, 1993).

6.1.4 Fósseis Químicos

Biomarcadores ou marcadores biológicos são hidrocarbonetos saturados ou aromáticos, que não existem na matéria orgânica viva, porém precursores próximos a eles estão presentes em concentrações variadas em inúmeros organismos (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986). Por isso, são denominados de fósseis moleculares por apresentarem pequena ou nenhuma mudança estrutural em relação às moléculas orgânicas originais presentes nas membranas plasmáticas dos organismos vivos (procarióticos ou eucarióticos) (OURISSON et al., 1984).

São largamente utilizados na indústria do petróleo para as correlações óleo – rocha geradora e óleo – óleo. Também fornecem informações sobre o tipo de matéria orgânica presente na rocha geradora, as condições ambientais durante sua deposição e diagênese, a

evolução térmica sofrida pela rocha ou pelo óleo, grau de biodegradação, alguns aspectos litológicos e idade da rocha geradora (PETER E MOLDOWAN, 1993).

6.1.4.1 Alcanos

Os alcanos são hidrocarbonetos saturados acíclicos sem ramificações, constituem uma série de compostos contendo apenas C e H, obedecendo a fórmula C_nH_{2n+2} . Os compostos que apresentam um arranjo linear dos átomos de carbono são chamados de alcanos normais (n-alcanos), enquanto aqueles que mostram ramificações ou ciclos são denominados de iso ou ciclo-alcanos, respectivamente.

A abundância de alcanos normais de alto peso molecular e alto grau de imparidade (C_{25} - C_{33}) é característica da contribuição de vegetais terrestres. Por outro lado, a abundância de n-alcanos com baixo peso molecular, com predominância de C_{15} , C_{17} e C_{19} é geralmente atribuída ao fitoplâncton e algas bentônicas (TISSOT E WELTE, 1978; PHILIP, 1985).

6.1.4.2 Isoprenóides Acíclicos

Isoprenóides compreendem um grupo de compostos cíclicos e acíclicos formados pela combinação de unidades de isopreno. Dentre os isoprenóides acíclicos, o Pristano e o Fitano destacam-se por sua grande importância nos estudos geoquímicos, principalmente por serem onipresentes em rochas sedimentares, carvões e óleos.

A razão Pristano/Fitano (P/F) em cromatogramas de óleos e extratos orgânicos é utilizada como indicador do potencial redox de ambientes de sedimentação (DIDYK et. al., 1978). Segundo estes autores, valores inferiores a 1,0 seriam indicativos de ambientes anóxicos, principalmente quando acompanhados de aumento significativo de porfirinas e dos teores de enxofre, enquanto valores superiores a 1,0 seriam sugestivos de condições óxicas.

Rodrigues e Takaki (1987), Rodrigues (1995), entretanto, sugeriram que as razões pristano/fitano refletem mais a química dos ambientes (salinidade e alcalinidade da água) do que simplesmente condições anóxica/óxica de sedimentação. Ambientes salinos tenderiam a concentrações dos precursores do fitano.

Os isoprenóides acíclicos iC_{25} (2,6,10,15,19-pentameteicosano) e iC_{30} (esqualano) são considerados biomarcadores de ambientes hipersalinos, pois são derivados de arqueobactérias, principalmente halofílicas. Sua abundância nos sedimentos mostra correlação positiva com a salinidade do ambiente (WAPLES et al., 1974; MELLO et al., 1993)

Nos ambientes lacustrinos e marinhos hipersalinos das bacias paleozóicas e mesozóicas brasileiras são identificados proporções elevadas de iC_{25} , iC_{30} e gamacerano acompanhadas de uma predominância de fitano sobre pristano (MELLO et al., 1993).

6.1.4.3 Hidrocarbonetos Cíclicos

Os hidrocarbonetos cíclicos mais importantes em geoquímica orgânica são os denominados terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos) e os esteranos:

Terpanos:

São compostos derivados principalmente de lipídios que constituem a membrana celular de organismos procariontes (bactérias). Englobam diversas classes de compostos incluindo os bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETER E MOLDOWAN, 1993).

Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica (PETER E MOLDOWAN, 1993) e a biodegradação, do que as demais famílias de terpanos. Por esse motivo, os tricíclicos são úteis na correlação de óleos não-biodegradados e óleos biodegradados e no estudo de maturação de óleos muito evoluídos termicamente.

Os terpanos tetracíclicos apresentam-se na faixa de C_{24} até C_{27} e são identificados por cromatogramas de massas m/z 191.

Os terpanos pentacíclicos são encontrados em bactérias e plantas superiores (PETERS E MOLDOWAN, 1993).

Os compostos C_{29} e C_{30} $17(\alpha)$ $21(\beta)$ hopanos são os terpanos mais abundantes na maioria dos extratos de rocha e óleos, sendo o primeiro conhecido também como norhopano.

Terpanos Ts e Tm:

O par de C₂₇ hopanos 17 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopano e 18 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopano, conhecidos como Tm e Ts, respectivamente, é onipresente nos extratos orgânicos e petróleos.

Altas razões Ts/(Ts+Tm) são comumente observadas em fácies hipersalinas, enquanto baixos valores dessa razão são relacionados à matéria orgânica de origem terrestre (WAPLES E MACHIHARA, 1991). Entretanto, óleos de rochas geradoras carbonáticas têm apresentado valores anormalmente baixos de Ts/(Ts+Tm) em comparação àqueles derivados de rochas geradoras essencialmente argilosas (MCKIRDY et al, 1983; RULLKOTTER et al, 1985; apud RODRIGUES, 1995).

A razão Ts/(Ts+Tm) também é sensível ao aumento da evolução térmica, pois o Ts apresenta maior resistência à degradação termal do que o Tm (FARRIMOND et al., 1998). O aumento dessa razão se inicia relativamente tarde durante a maturação (Ro>0,9%) e a princípio poderia ser usada para avaliar a evolução térmica até o fim da janela de óleo (WAPLES E MACHIHARA, 1991; PETERS E MOLDOWAN, 1993).

O Gamacerano é um C₃₀-triterpano, considerado tradicionalmente um marcador de ambientes hipersalinos marinhos e não marinhos (WAPLES E MACHIHARA, 1991; PETERS E MOLDOWAN, 1993). Para monitorar a concentração de gamacerano foi adotada razão gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano.

Esteranos:

Os esteranos são compostos derivados de esteróis, que são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros em organismos procariontes (VOLKMAN, 1986 apud WAPLES E MACHIHARA, 1991). Quatro esteróis precursores principais constituídos por 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono foram identificados em numerosos organismos fotossintéticos. Esses compostos dão origem a quatro esteranos regulares com o mesmo número de átomos de carbono durante a diagênese (WAPLES E MACHIHARA, 1991).

A configuração dos epímeros biológicos 20R dos esteranos é predominante nos precursores presentes em organismos vivos (TISSOT E WELTE, 1994 in WAPLES E MACHIHARA, 1991).

Com o aumento da evolução térmica, a razão 20S/(20R+20S) dos esteranos C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ aumenta progressivamente até atingir valores máximos em torno de 0,50-0,55, em nível de evolução térmica próximo de 0,9% Ro (MACKENZIE et al, 1982). Segundo Mackenzie et al

(1980), o início da geração de óleo é atingido quando a porcentagem de 20S atinge valores em torno de 40%. Contudo, esta relação sofre influência de fácies orgânica, especialmente em ambientes hipersalinos (PETERS E MOLDOWAN, 1993). Rodrigues (1995) observou proporções maiores do isômero 20S em extratos orgânicos de intervalos depositados em ambiente hipersalino quando comparados àqueles depositados em condições de menor salinidade.

A biodegradação parcial dos esteranos também pode alterar a razão entre os isômeros 20S e 20R, pois o último é removido preferencialmente pelas bactérias, resultando num aumento da razão 20S/(20R+20S) (PETERS E MOLDOWAN, 1993).

Sofer et al. (1993) obtiveram a seguinte equação de correlação entre a razão C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20S/20R e a Reflectância da Vitrinita (Ro):

$$RO = 0,5 [C_{29}\alpha\alpha\alpha(S/R)] + 0,35$$

6.1.4.4 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são importantes constituintes de óleos e betumes de rocha. As relações entre esses compostos têm sido utilizadas, principalmente, como indicadoras de grau de evolução térmica. Contudo, informações sobre o ambiente deposicional também podem ser obtidas através da análise dos hidrocarbonetos presentes em óleos e rochas geradoras (BUDZINSKI et al, 1995; HUGHES et al, 1995). Dentre os tri-aromáticos, por exemplo, existem os Fenantrenos e o Metilfenantrenos que são bastante utilizados em estudos geoquímicos.

Diversas relações envolvendo estes compostos foram propostas como indicadores de grau de maturação térmica, entre elas o MPI 1 e o MPI 3 (RADKE E WELTE, 1983; RADKE, 1987), que seguem a equação abaixo:

$$\begin{aligned} \text{MPI 1} &= 1,5 \times (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP}) \\ \text{MPI 3} &= (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP}). \end{aligned}$$

Esses índices aumentam progressivamente com a evolução térmica pelo fato dos isômeros 2- e 3-metilfenantrenos serem mais estáveis termicamente do que os 1- e 9-metilfenantrenos e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno (RADKE E WELTE, 1983).