

5 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS OCORRÊNCIAS DE ÓLEO

Uma vez que o petróleo é o produto final de uma série de processos geológicos atuantes no sistema petrolífero, a caracterização do habitat do petróleo passa necessariamente pela análise e correlação de hidrocarbonetos recuperados. Neste sentido, o uso integrado de parâmetros geoquímicos tem se mostrado fundamental (MELLO et al., 1988).

Durante os trabalhos de campo foram coletadas em superfície dez amostras de óleo, todas encaminhadas para a caracterização geoquímica aqui apresentada. Essas amostras procedem de distintas posições no litoral sul da Bahia, compreendendo desde a região do Alto de Itacaré até o Alto de Olivença, altos estruturais estes que delimitam a bacia de Almada, respectivamente a norte e a sul. As amostras da praia de Cururupe, Alto de Olivença e Praia Pé da Serra correspondem a manchas de óleo sobre o embasamento cristalino, ocorrentes nas fraturas com direção preferencial de intrusões de diques de diabásio.

Ao sul da Bacia de Almada, na Praia de Cururupe, ponto 3, o acamamento sedimentar encontra-se dobrado e redobrado repousando diretamente sobre o embasamento cristalino. O fraturamento bem definido, observado nos arenitos aflorantes encontra-se cortados por diques de diabásio, descrito por Guaimarães (1958, apud CARVALHO, 1965).

Na fase de Campo na Praia de Cururupe procedeu-se à coleta de amostras tanto da seção sedimentar como no embasamento. Pelo controle de campo e análises geoquímicas pode-se afirmar que não há evidências de óleo nestes arenitos. Assim, as ocorrências de óleo somente foram observadas e coletadas sobre o embasamento cristalino.

5.1 Propriedades geoquímicas gerais dos óleos

5.1.1 Cromatografia líquida

O óleo coletado foi separado por cromatografia líquida nas frações hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO (resinas e asfaltenos) para cada

amostra (Tabela 2). De acordo com estas análises as amostras de óleo da Bacia de Almada apresentam características comuns, tais como as baixas proporções de saturados e aromáticos (<20%) e valores elevados de asfaltenos (> 60%).

Tabela 2 – Dados de cromatografia líquida do óleo.

Amostra	Saturados%	Aromáticos%	Asfaltenos%
LALM 5012	19,29	12,86	67,86
LALM 5007	11,48	16,30	72,22
LALM 5015	14,49	11,11	74,40
LALM 5026	12,33	13,01	74,66
LALM 5027	5,00	1,11	93,89
LALM 5028	12,67	22,17	65,16
LALM 5029	17,37	19,76	62,87
LALM 5030	8,74	9,22	82,04
LALM 5033	14,38	15,62	70,00
LALM 5034	NA	NA	NA

Plotando-se os dados de cromatografia num diagrama triangular (Figura 37) observa-se que as amostras apresentam predominância de compostos polares, o que indica uma alta atividade de remoção dos hidrocarbonetos, associados à exposição subaérea e influência da atividade por ondas.

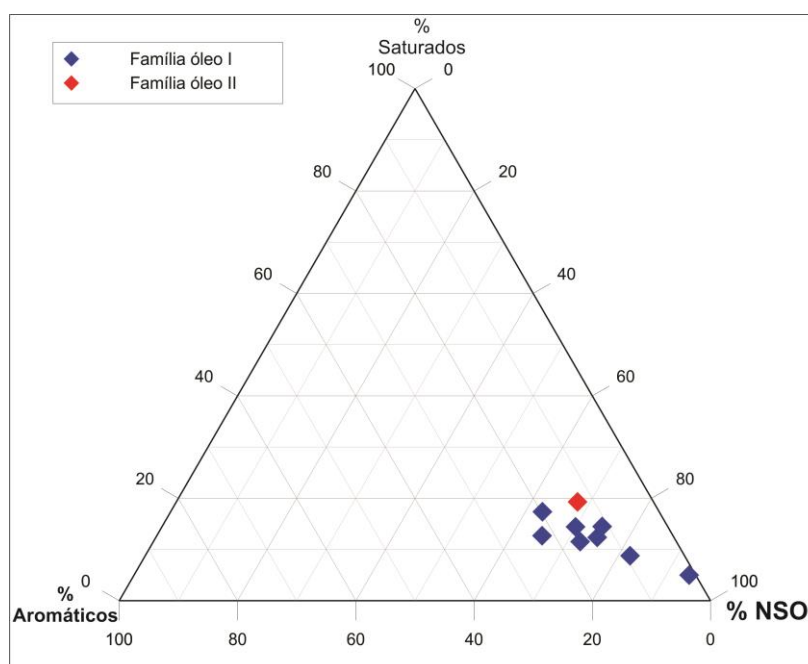


Figura 37 – Diagrama triangular das proporções de hidrocarbonetos saturados e aromáticos compostos NSO.

5.1.2 Isótopos estáveis de carbono

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -26,09 a 27,13 ‰ (Tabela 3), podendo indicar uma proveniência de uma rocha depositada num ambiente marinho relativamente restrito. (RODRIGUES e TAKAKI, 1987), bem como uma matéria orgânica mista.

Tabela 3 – Dados de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras de óleo.

AMOSTRA	PONTO	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
LALM5012	LALM4	-26,839
LALM5007	LALM3	-26,436
LALM5015	LALM4	-26,602
LALM5026	LALM9	-27,130
LALM5027	LALM9	-27,098
LALM5028	LALM9	-26,760
LALM5029	LALM9	-26,830
LALM5030	LALM10	-26,091
LALM5033	LALM11	-26,740
LALM5034	LALM11	-26,474

5.1.3 Cromatografia de íons totais (TIC)

Os cromatogramas de íons totais (TIC) dos óleos são bastante complexos (Figura 38). Neles evidencia-se remoção dos n-alcenos de baixo peso molecular e a elevação da UCM (Unresolved Complex Mixture ou Compostos não Resolvidos Cromatograficamente) sobre a linha base para todas as amostras.

Das exsudações na praia de Cururupe, localizadas a sudeste da cidade de Ilhéus, foram coletadas as amostras LALM 5007, 5012, 5015, 5033 e 5034. Nos perfis cromatográficos desses óleos evidencia-se a perda quase total de n-alcenos e dos isoprenóides (Figura 38a). Na amostra LALM 5034 observa-se um perfil razoavelmente preservado com alcenos lineares acima de n-C₂₁ (Figura 38b).

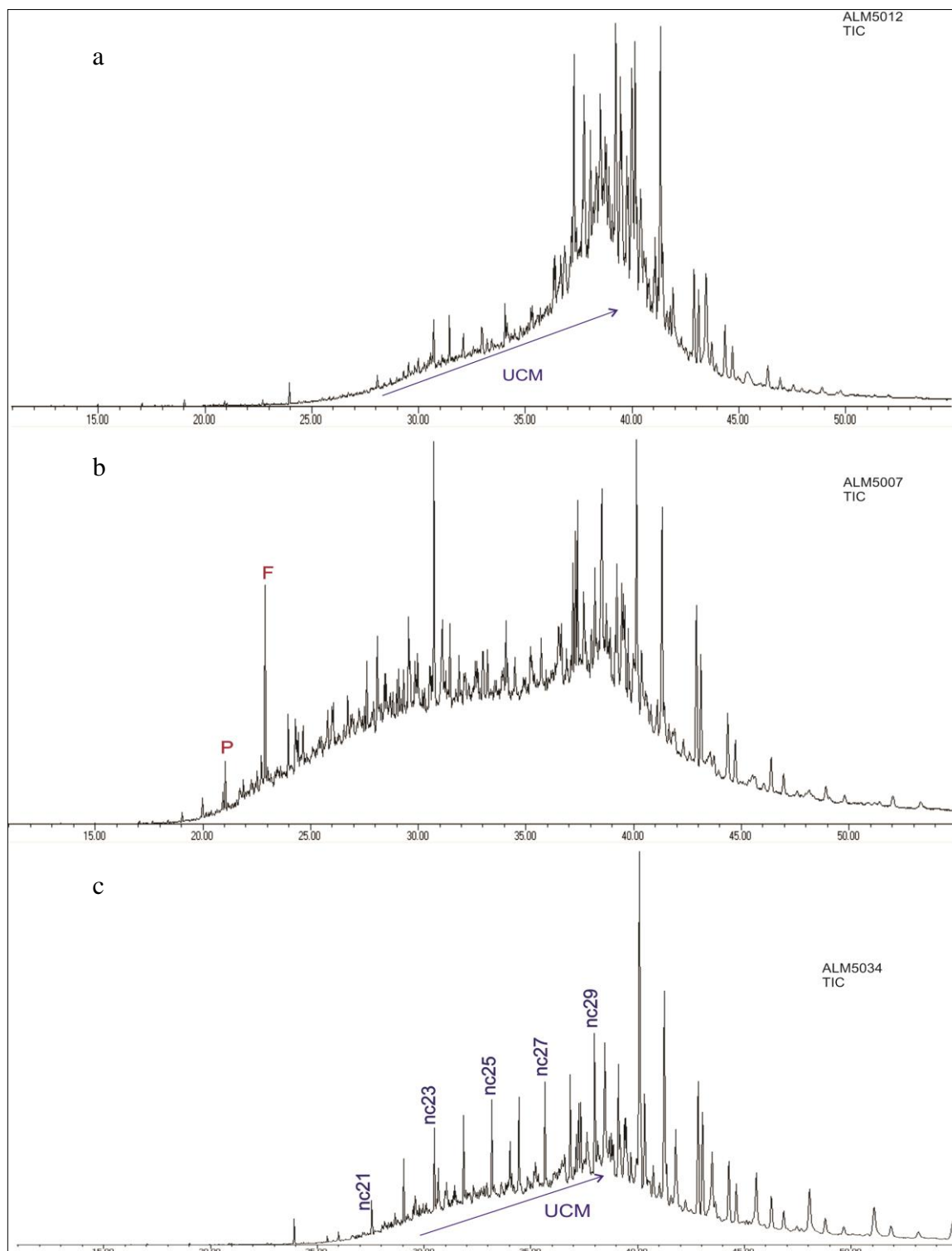


Figura 38 – Cromatogramas de íons totais (TIC) das amostras LALM: (a)5012, (b)500, (c) 5034; nCn= alcanos lineares; P= pristano; F=fitano.

Os óleos recuperados no Ponto 08 e 09 (Alto de Olivença), correspondentes às amostras LALM 5026, 5027, 5028 e 5029, exibem, em geral um predomínio do fitano sobre o pristano, e uma perda quase total dos n-alcanos, conforme o observado na figura 39b e 39c.

A amostra LALM 5026 constitui uma exceção, onde se observa predominância de n-alcenos entre C_{22} até nC_{30} e ausência quase total dos isoprenóides, conforme observado na figura 39a.

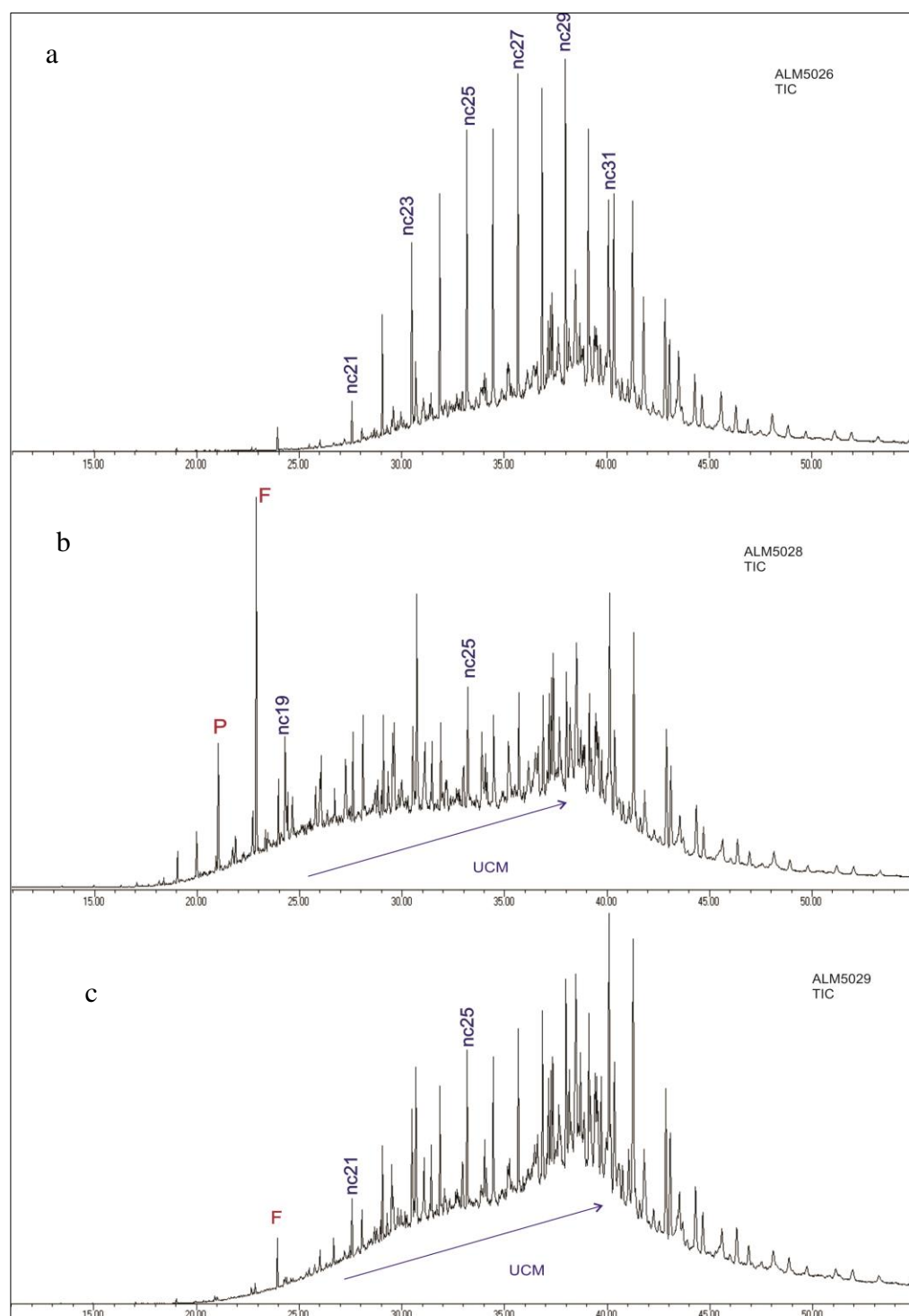


Figura 39 – Cromatogramas do íon totais (TIC) das amostras LALM: (a)5026, (b)5028, (c) 5029. P= pristano; F= fitano, nCn= alcanos lineares.

Nas exsudações localizadas na praia Pé da Serra (Ponto 10), município de Uruçuca (Alto de Itacaré) posicionadas aproximadamente a 40 km ao nordeste de Ilhéus, foi coletada a amostra LALM5030. Nesta amostra observa-se perda total de n-parafinas e dos isoprenóides, restando quase que exclusivamente os ciclo alcanos (Figura 40).

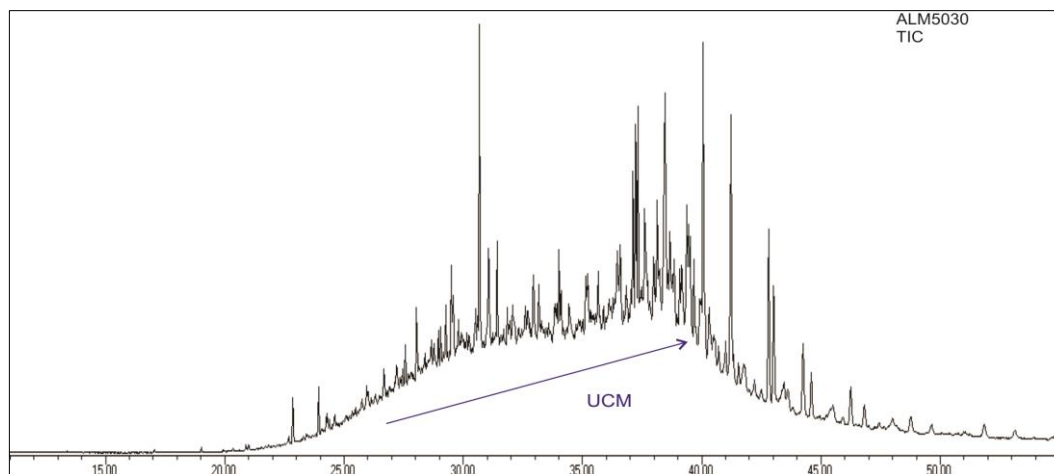


Figura 40 – Cromatograma do íon totais (TIC) da amostra LALM5030.

Em resumo, a utilização dos cromatogramas de íons totais (TIC) serviu para evidenciar a maior ou menor remoção dos alcanos lineares, alcanos ramificados. Nessas feições, TIC, a sua resolução ficou comprometida na diferenciação dos óleos estudados.

5.2 Biomarcadores

As análises de biomarcadores foram realizados nas frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Como será apresentado no próximo item, foi possível reconhecer duas famílias de óleo:

- Família I: amostras: ALML 5007, 5015, 5026, 5027, 5028, 5029, 5030, 5033 e 5034.
- Família II: amostra: ALML 5012.

As características de cada família de óleo, bem como as possíveis interpretações paleoambientais, serão descritas a seguir.

5.2.1 Família I

5.2.1.1 Alcanos lineares e isoprenóides ramificados

As amostras analisadas são caracterizadas por uma predominância de n-alcenos de elevado peso molecular e um deslocamento variável da linha de base que corresponde a um perfil de composto não resolvido (UCM). A ausência quase total de alcanos lineares e ramificados de baixo peso molecular, para algumas das amostras, pode ser atribuída a uma possível biodegradação, e também à remoção seletiva destes compostos, devido à ação das ondas, uma vez que o local de coleta encontra-se exposto na praia.

Tabela 4 – Relações entre os alcanos normais e isoprenóides acíclicos das amostras de óleo.
P/F= pristano/fitano.

AMOSTRA	P/F	P/C17	F/C18	i25/C22	i30/C26
LALM5007	0,20	1,92	5,95	0,81	0,58
LALM5015	0,48	0,75	1,39	NA	NA
LALM5026	NA	NA	NA	0,22	0,11
LALM5027	0,21	2,67	5,13	0,46	0,33
LALM5028	0,30	6,33	7,06	0,74	0,47
LALM5029	NA	NA	NA	0,23	0,14
LALM5030	0,12	0,83	4,76	1,12	0,82
LALM5033	0,18	0,51	6,94	1,33	0,80
LALM5034	NA	NA	NA	0,36	0,15

Na figura 41, observa-se o fragmentograma m/z 85 das amostras. Elas foram subdivididas em dois grupos marcados pela proporção de alcanos lineares e ramificados. O primeiro grupo caracteriza-se pela alta proporção de alcanos de alto peso molecular ($n > C_{23}$) e a ausência quase total de alcanos de baixo peso molecular, sendo correspondente às amostras LALM 5029, 5026, 5015, 5027, 5030 e 5034.

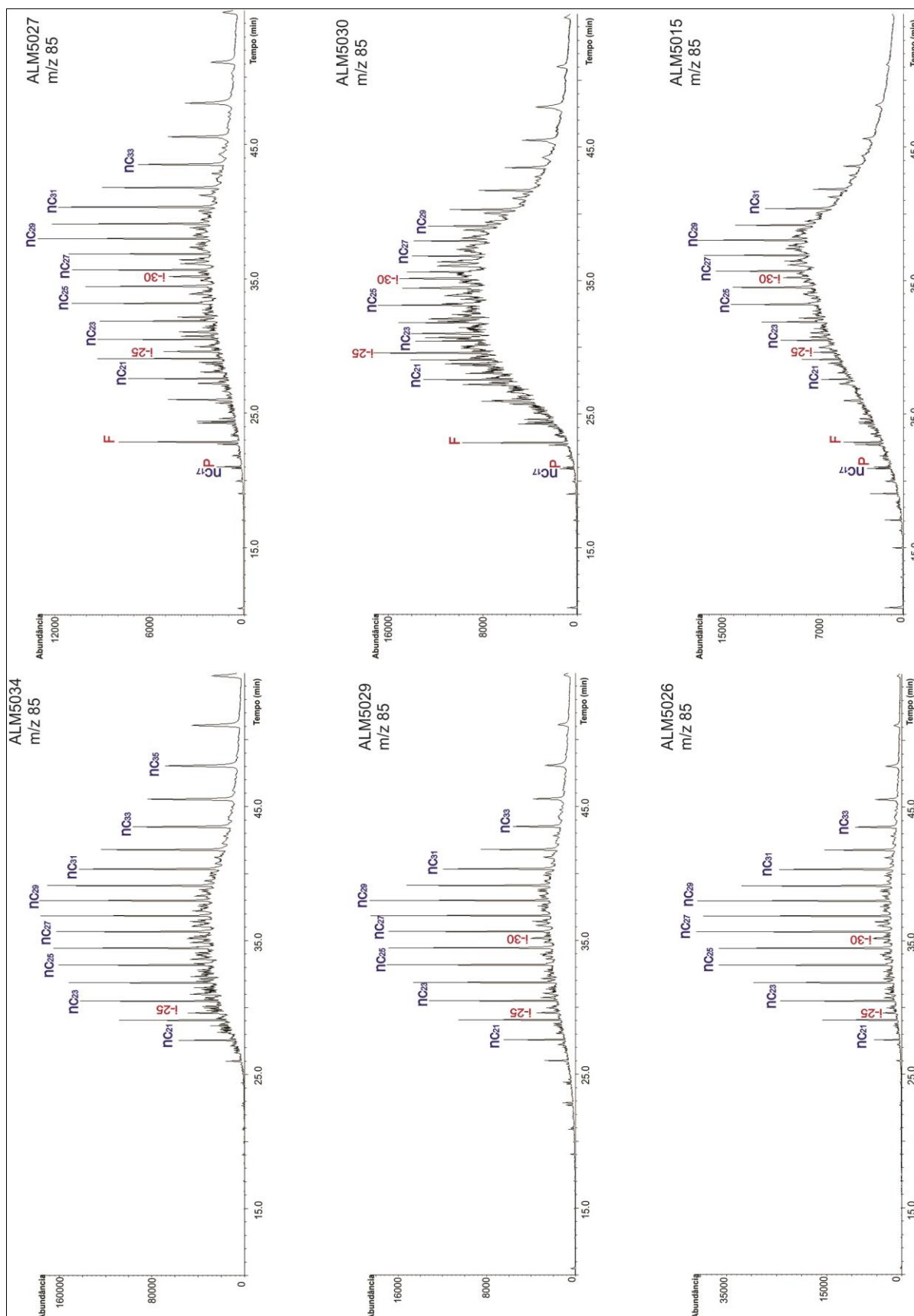


Figura 41 – Fragmentograma subgrupo um de m/z85 das amostras de óleo. nCn=alcanos lineares, P= pristano; F= fitano; iC25= pentametilicosano; iC30= esqualano.

O segundo grupo (amostras LALM 5028, 5007 e 5033) observa-se uma depleção em alcanos lineares comparada com as altas proporções dos isoprenóides. A razão pristano/fitano inferior a um e altas proporções relativas dos isoprenóides iC_{25} e iC_{30} (iC_{25}/nC_{22} e iC_{30}/nC_{26}) são feições moleculares típicas de ambientes mais restritos e, provavelmente, de salinidade mais elevada (Figura 42), possivelmente uma fonte de arqueobactérias halofílicas para o fitano. No entanto, óleos biodegradados podem estar afetados pela remoção preferencial de alcanos normais o que afetaria essas razões

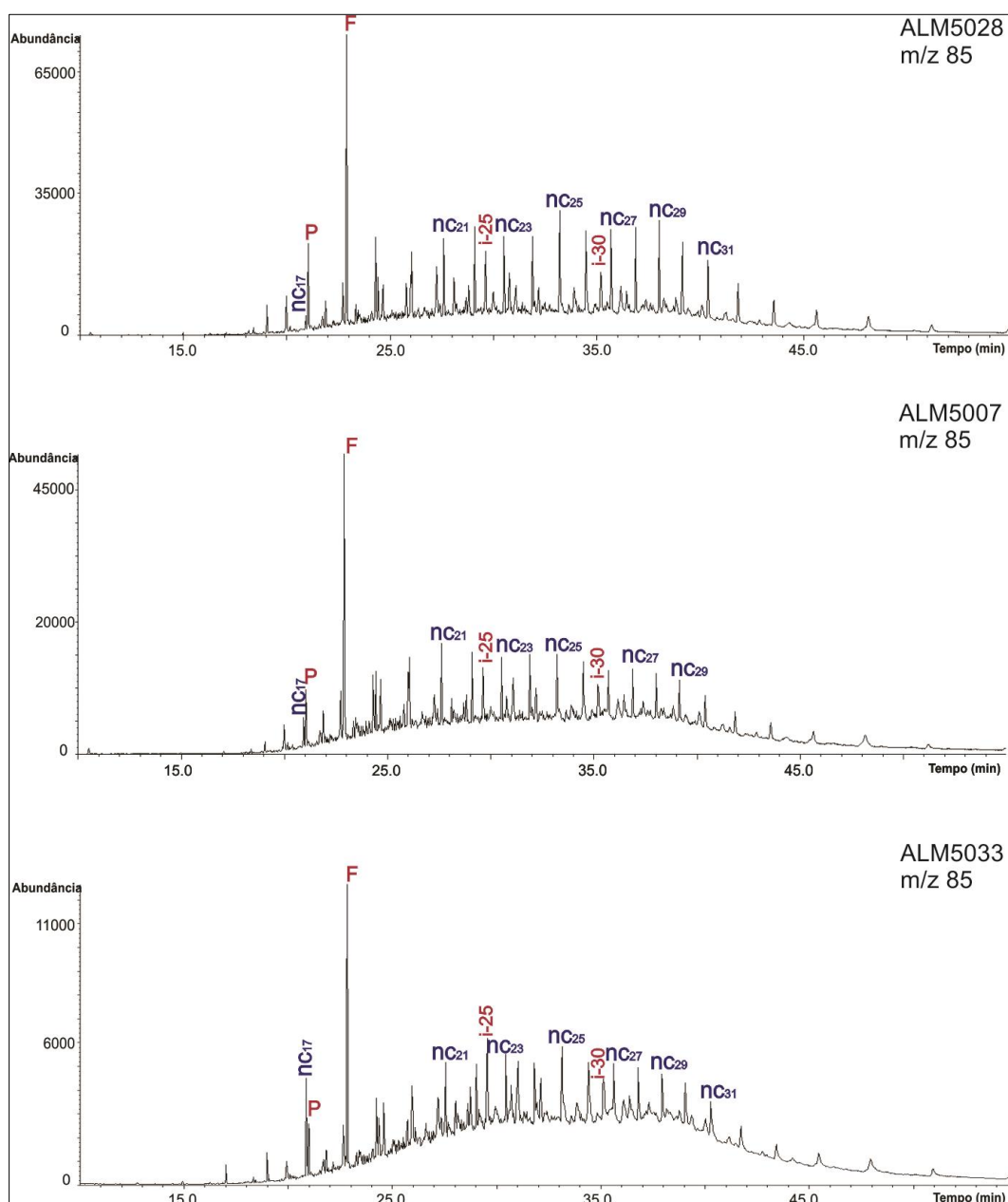


Figura 42 – Fragmentograma subgrupo dos de m/z 85 das amostras de óleo. nCn=alcanos lineares; P= pristano; F= fitano; iC_{25} = pentametilicosano; iC_{30} = esqualano.

5.2.1.2 Terpanos

Tabela 5 – Razões entre os terpanos nas amostras de óleo.

Δ = terpano tricíclico, T_{\square} = terpano tetracíclico, G= gamacerano, $C_{29} = C_{29}\alpha\beta$ hopano, $C_{30} = C_{30}\alpha\beta$ hopano.

AMOSTRA	Δ_{23}/C_{30}	$T_{\square}24/C_{30}$	$T_{\square}24/\Delta_{26}$	Ts/Tm	G/C30	C29/C30	Δ_{23}/Δ_{21}	Δ_{25}/Δ_{26}
LALM5007	1,43	0,31	1,80	0,19	NA	0,93	5,04	1,67
LALM5015	1,26	0,48	1,84	0,43	NA	0,95	4,00	1,48
LALM5026	0,40	0,23	2,23	0,32	0,13	0,78	10,00	1,15
LALM5027	0,65	0,20	1,67	0,30	0,13	0,80	6,92	1,33
LALM5028	1,39	0,26	1,50	0,27	0,10	0,87	4,27	1,56
LALM5029	0,76	0,28	1,94	0,38	0,11	0,85	5,17	1,56
LALM5030	1,44	0,32	1,65	0,20	NA	1,01	6,35	1,47
LALM5033	1,02	0,23	1,75	0,20	0,13	0,95	5,04	1,75
LALM5034	0,28	0,24	2,50	0,50	0,06	1,35	5,00	1,33

Para as amostras LALM 5026, 5027, 5029 e 5034, observa-se que os terpanos pentacíclicos ou hopanóides predominam em relação aos terpanos tricíclicos, sendo que a amostra 5034 apresenta os valores mais baixos da razão entre estes compostos. As amostras LALM, 5015, 5030, 5007, 5028 e 5033 apresentam valores destas razões bastante próximas, bem como predominância dos terpanos tricíclicos, em particular os tricíclicos C_{23} (Figura 43, tabela 5). O aumento dos terpanos tricíclicos pode ser um indicador de evolução térmica e/ou biodegradação, pois eles são mais resistentes à degradação térmica e à biodegradação do que os pentacíclicos (PETERS e MALDOWAN, 1993; 2005).

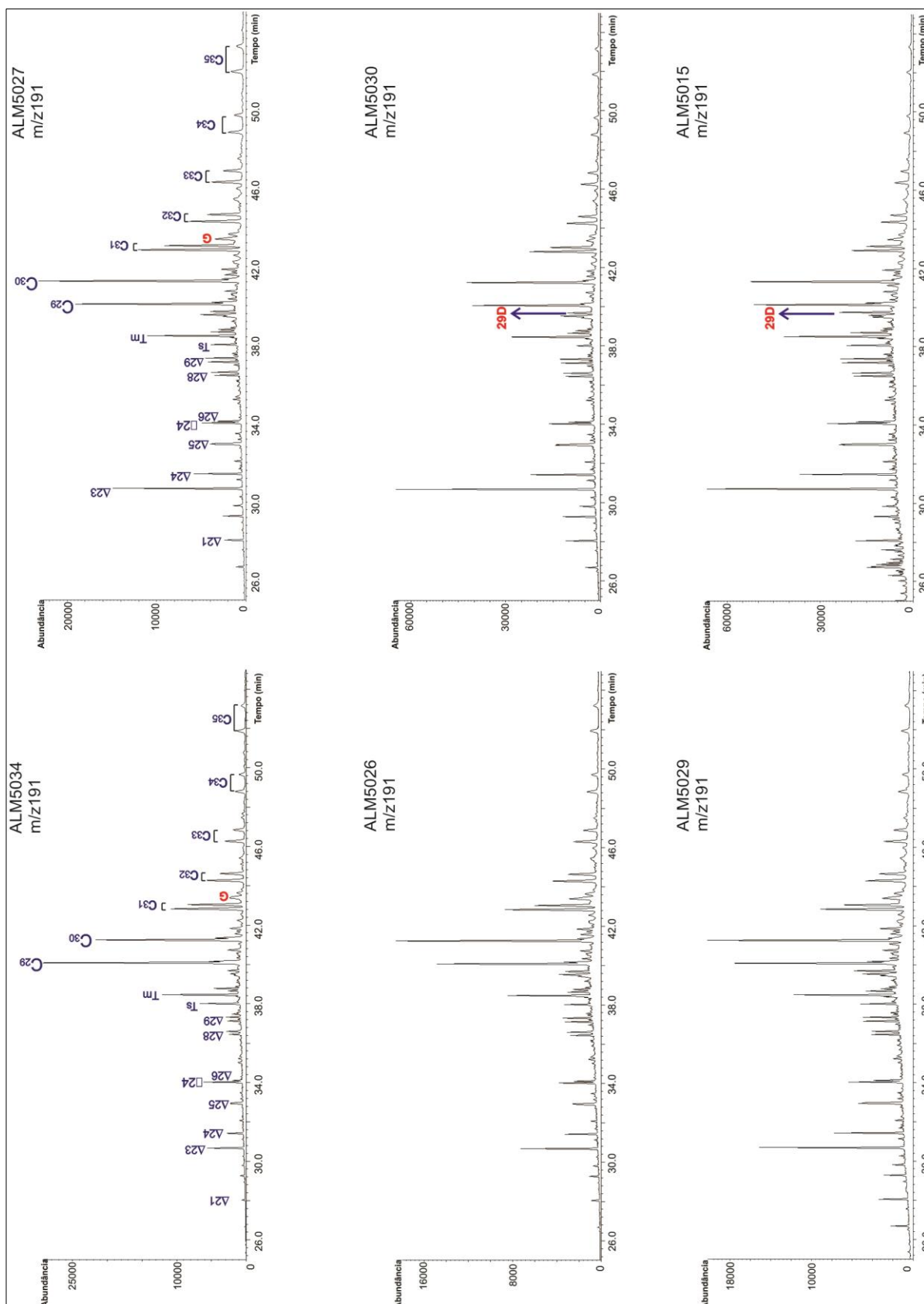
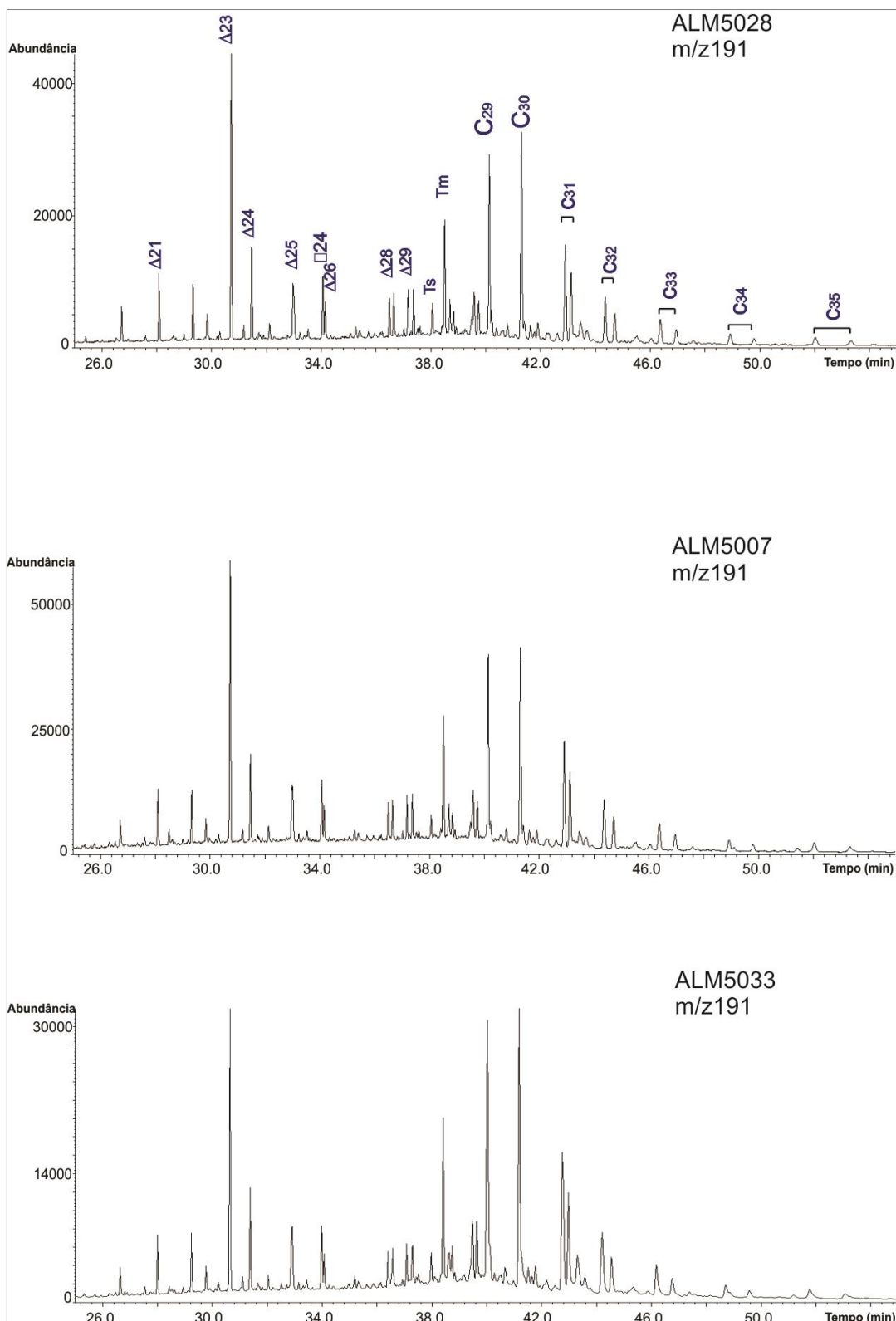


Figura 43 – Fragmentogramas m/z 191 para todas as amostras de óleo coletadas. Cn=hopanos; G=gamacerano; Δ = terpano tricíclico; \square =terpano tetracíclico; nD=composto demetilado (continua).



Continuação – Fragmentogramas m/z 191 das amostras de óleo coletadas. Cn= hopanos; G=gamacerano; Δ= terpano tricíclico; □=terpano tetracíclico; nD=composto demetilado (conclusão)

Para as amostras LALM 5015 e 5030, à medida em que aumenta a proporção dos terpanos tricíclicos, também aumenta a proporção dos hopanos demetilados (25-norhopanos), conforme observado no íon m/z 191 (Figura 43). Estes dados corroboram as interpretações derivadas do íon m/z 85, onde a biodegradação atingiu os alcanos lineares e se observa uma maior proporção de UCM.

A abundância relativamente elevada do terpano tricíclico C_{23} foi discutida por Mello et al. (1988) e Rangel et al. (2000). Os autores consideram este composto como um indicador de rochas depositadas em ambientes lacustres salobros ou ambientes marinhos carbonáticos, Talukdar et al. (1986 apud RANGEL, A. et al., 2000) também constataram a sua presença em alta proporção na formação La Luna, na Venezuela. Palacas (1983), no estudo “Rochas carbonáticas com fontes de petróleo”, utilizou a distribuição dos esteranos e terpanos tricíclicos, especificamente o tricíclico C_{23} , como uma ferramenta eficaz para correlacionar os óleos e suas possíveis rochas geradoras carbonáticas. Segundo este mesmo autor, altos valores do terpano tricíclico C_{23} , são comumente observados em óleos e extratos de rochas carbonáticas em diferentes bacias sedimentares no mundo (Bacia de Magdalena, Colômbia; Bacia Uinta, Utah e Bacia Williston, Montana e óleos analisados no sul da Flórida nos Estados Unidos).

Por outro lado, a maior abundância relativa do C_{29} norhopano e terpano tetracíclico C_{24} nas amostras LALM 5034 e 5030 (Figura 43) poderia indicar uma variação de fácies de rocha geradora, de argilosa a mais carbonática (AQUINO NETO et al., 1983; PALACAS et al., 1984).

Diferentes autores têm utilizado razões dos terpanos tricíclicos C_{23}/C_{21} e C_{25}/C_{26} para diferenciar os ambientes de sedimentação lacustre e marinho em óleos das bacias marginais brasileiras. Os valores destas razões acima de um sugerem uma origem marinha (RODRIGUES, 2004), como pode ser observado em todos os óleos analisados nesta dissertação (Figura 43 e tabela 5).

A relação hopanos/esteranos é usualmente considerada como um indicador da contribuição relativa de organismos procariotos (bactérias), de precursores eucarióticos (algas e plantas superiores), segundo Peters et al. (2005). Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores da razão hopano/estero indicam deposição de matéria orgânica marinha

com maior contribuição de fitoplâncton e algas bentônicas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores dessa razão indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente reprocessada (MOLDOWAN et al., 1985). Seifert e Moldowan (1978) sugerem que essa razão deve ser usada com cautela já que pode ser afetada pela maturação térmica

No caso das amostras analisadas nesse estudo, foram obtidos valores intermediários entre 3,3 e 10,0 para a razão hopano/estano. Entretanto, não se observa uma tendência clara que permita definir a origem dos óleos analisados por este parâmetro. No entanto, Palacas (1983) observou que, nos óleos pouco a ligeiramente evoluídos, a abundância relativamente maior de hopanos sobre esteranos, quando associada ao conjunto de outros parâmetros já discutidos correspondem a óleos de origem carbonática.

5.2.1.3 Esteranos

As porcentagens dos esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} foram calculadas a partir das análises dos fragmentogramas m/z 217 e 218 no GC/MS. A presença ou ausência do estano regular C_{30} foi monitorada por CG/MS/MS/MS onde se realizaram as seguintes transições: $372 \rightarrow 217$, $386 \rightarrow 217$, $400 \rightarrow 217$ e $414 \rightarrow 217$, respectivamente (Figura 44).

Foi possível calcular a porcentagem do estano C_{30} em relação aos demais compostos, medindo suas abundâncias relativas em cada uma delas ($\%C_{30}$ estano = $[(\sum C_{30}$ estano) / $(\sum C_{27+28+29+C_{30}}$ esteranos)]).

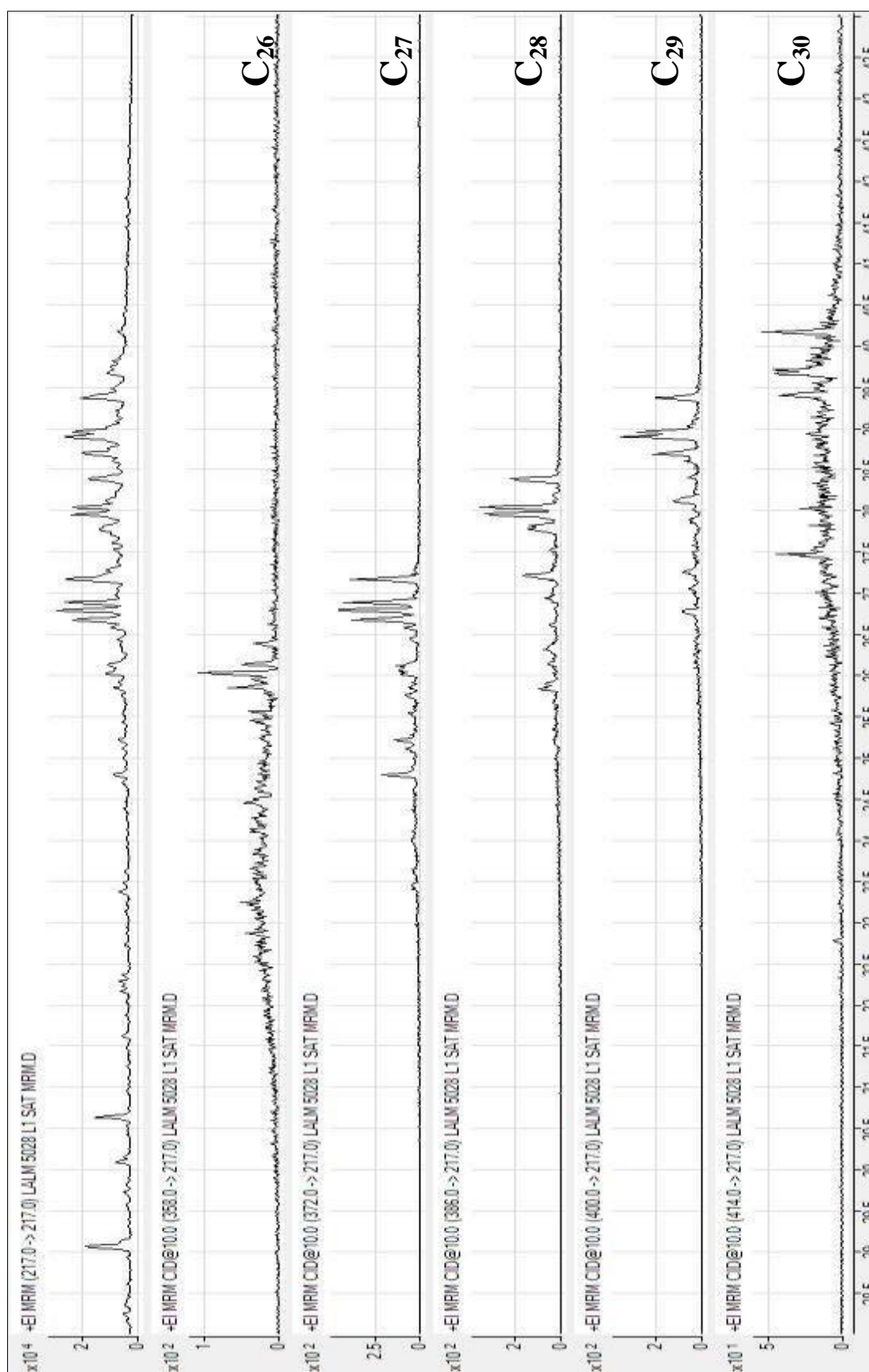


Figura 44 – Identificação dos esterano (C₂₆ m/z 358 → 217; C₂₇ m/z 372 → 217; C₂₈ m/z 386 → 217; C₂₉ m/z 400 → 217 e C₃₀ m/z 414 → 217) por CG/MS/MS/MS, amostra LALM 5028.

Tabela 6 – Esteranos regulares em porcentagens.

AMOSTRA	C27%	C28%	C29%	C30%
LALM5007	42%	28%	25%	6%
LALM5015	43%	26%	27%	5%
LALM5026	45%	23%	28%	3%
LALM5027	46%	27%	24%	4%
LALM5028	42%	25%	29%	4%
LALM5029	31%	35%	30%	4%
LALM5030	42%	26%	27%	6%
LALM5033	38%	28%	28%	6%
LALM5034	34%	24%	38%	4%

A maioria das amostras analisadas apresenta perfis similares (Figura 45). A distribuição dos esteranos regulares exibe uma predominância de C₂₇ esterano, com os esteranos regulares C₂₁ e C₂₂, de baixo peso molecular com moderada à alta abundância. Constitui exceção as amostras LALM 5026 e 5034 com baixa proporção.

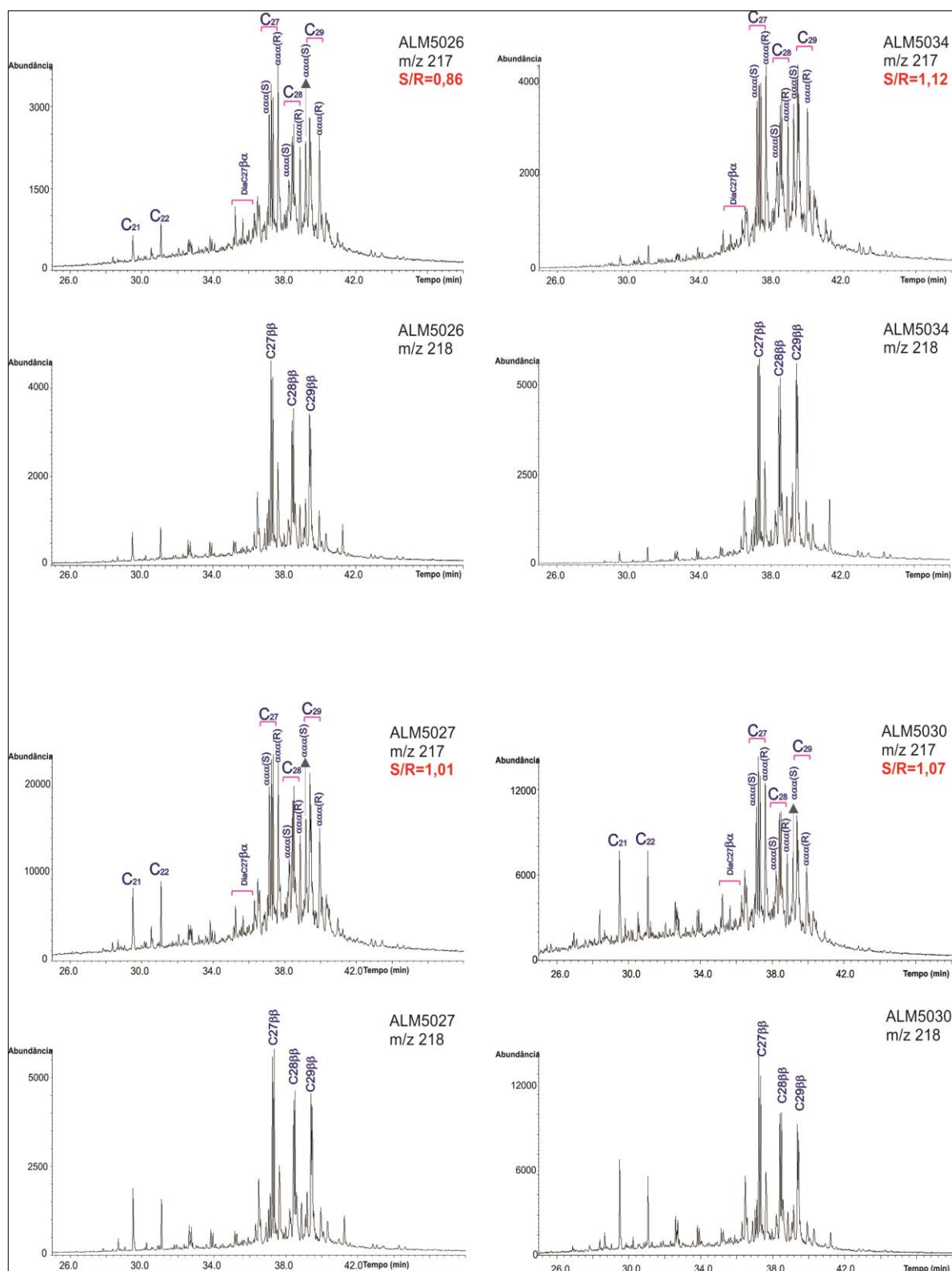
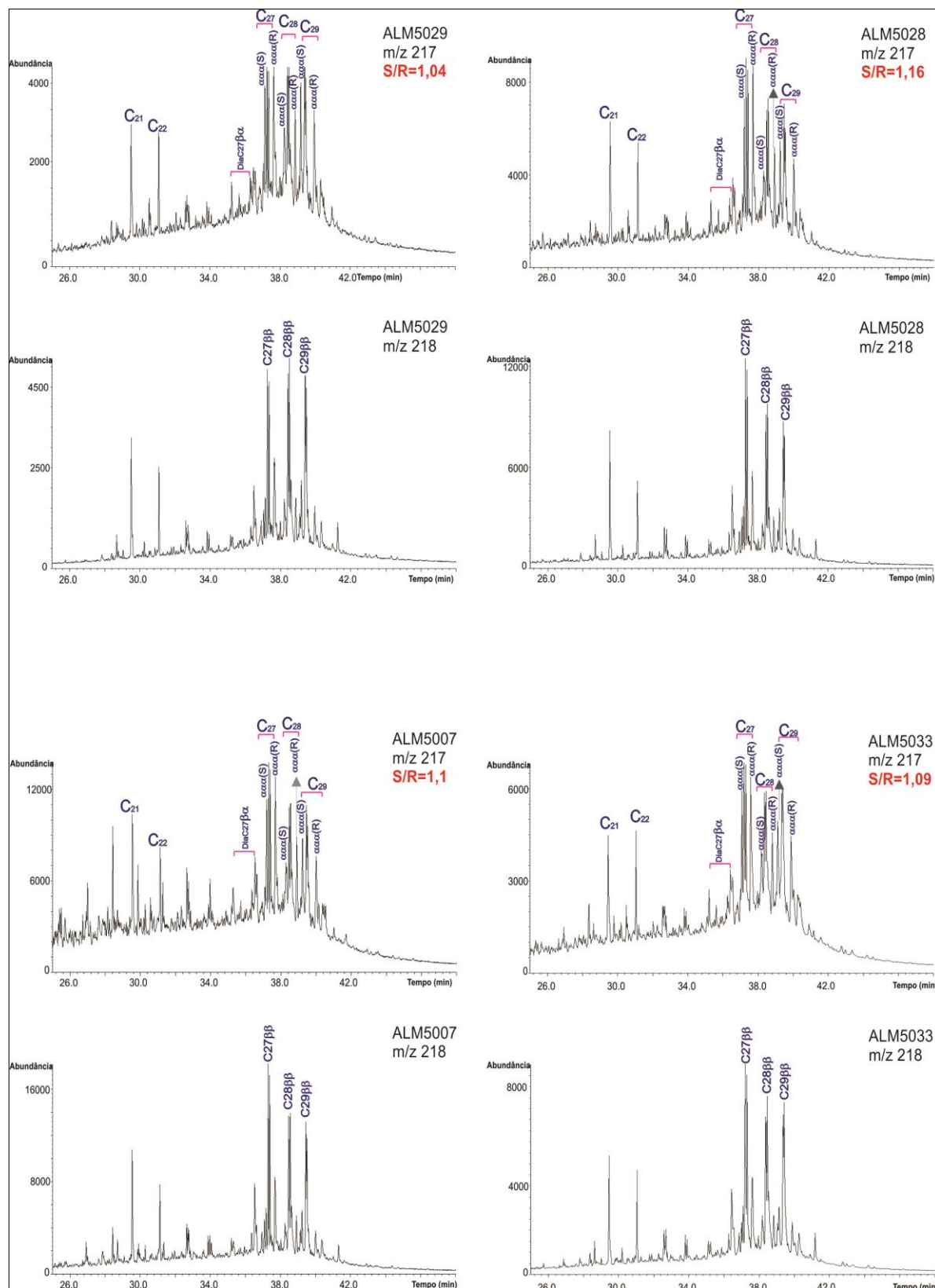


Figura 45 – Fragmentogramas m/z 217 e 218 das amostras de óleo coletadas.
C_n = esteranos regulares; Dia= diasteranos (continua).



Continuação – Fragmentogramas m/z 217 e 218 das amostras de óleo coletadas.
C_n = esteranos regulares; Dia = diasteranos (conclusão).

A proporção relativa dos esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} foi relacionada à ambientes específicos por Huang e Meinshein (1979). Esses autores sugeriram a variação na proporção destes compostos como indicativos de modificações no paleoambiente deposicional: a preponderância de C_{29} esteranos como indicativo de matéria orgânica de origem terrestre, enquanto que o incremento relativo de C_{27} foi relacionado à predominância de fitoplâncton marinho. O C_{28} esterano encontrado, geralmente em menor proporção, indicaria forte contribuição de algas lacustres (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Desde então os diagramas triangulares têm sido frequentemente empregados para representar as proporções relativas desses compostos, com o objetivo discriminar diferentes fácies orgânicas.

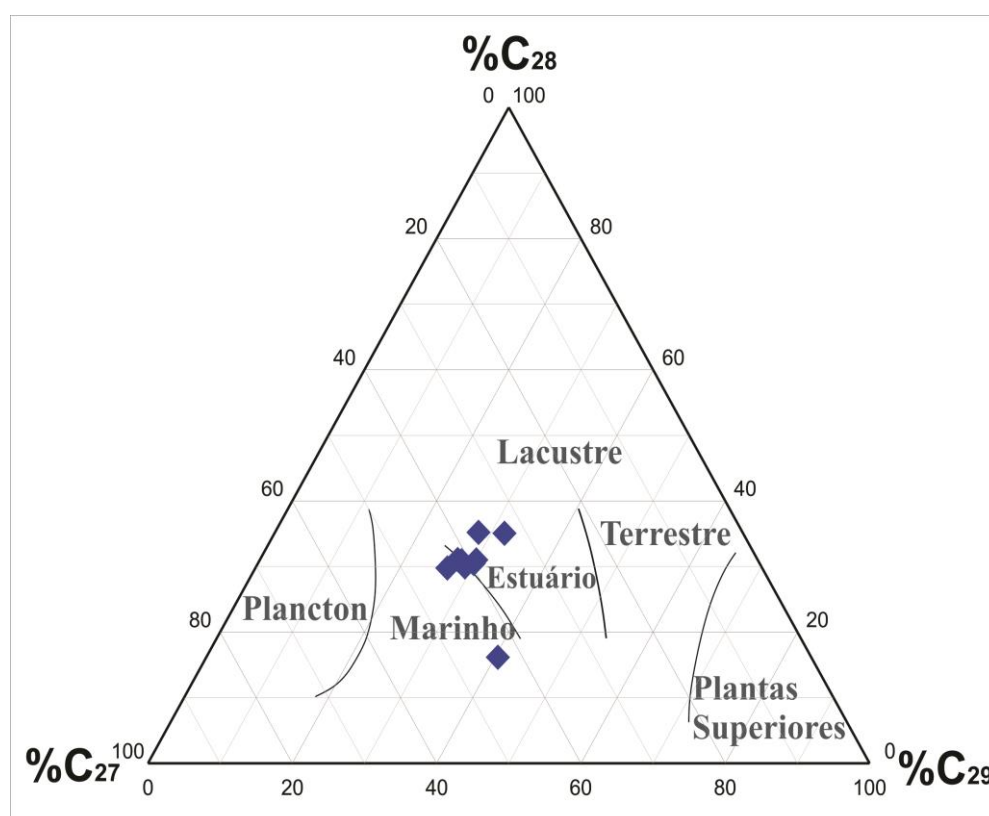


Figura 46 – Diagrama ternário das $\%C_{27}$, $\%C_{28}$ e $\%C_{29}$ dos esteranos regulares.

Assim, as maiores abundâncias do C_{27} esterano em quase todas as amostras sugere contribuição do fitoplâncton marinho (Figura 46), o que também é confirmado pela presença do esterano C_{30} . Porém, o enriquecimento do C_{28} em relação ao C_{29} esterano poderia indicar maior contribuição em algas: diatomáceas, dinoflagelados, as quais caracterizam os óleos marinhos a partir do Jurássico (GRANTHAM e WAKEFIELD, 1988).

De acordo com o diagrama ternário (Figura 46), as amostras encontram-se localizadas no centro do triângulo, o que caracteriza um ambiente estuarino e marinho, ou seja, um ambiente marinho restrito com influxo de material terrestre.

As amostras apresentam baixa razão diasteranos/esteranos entre 0,2 – 0,39, o que de acordo com Mello et al., (1988) e Moldowan et al.; (1986) devem estar relacionados a um ambiente carbonático/anóxico. Esta característica junto com a predominância de terpano tricíclico C₂₃ também foi relacionada a ambientes carbonático/anóxico, em estudos efetuados na Formação La Luna (RANGEL, A. et al., 2000).

Apesar de várias evidências de predomínio de condições deposicionais marinhas, também foi verificada a presença de compostos que sugerem a existência de algum aporte de matéria orgânica terrestre. Tratam-se dos terpanos tetracíclicos poliprenóides.

5.2.1.4 Terpanos poliprenóides

Os terpanos poliprenóides tetracíclicos (TPP1) aparecem como dubletes no íon m/z 259, e são monitorados na transição (414→259) na figura 46. Segundo Holba et al. (2000) todos os óleos lacustres estudados apresentaram altas concentrações de TPP1 em relação aos esteranos. Ainda segundo estes autores, a razão TPP é dada entre o isômero α R poliprenóide tetracíclico (TPP1) e o esterano C₂₆ (27-norcolestano), que foi utilizado no denominador, porque eles ocorrem em baixas concentrações nos sistemas não marinhos, mas são comuns nos sistemas marinhos.

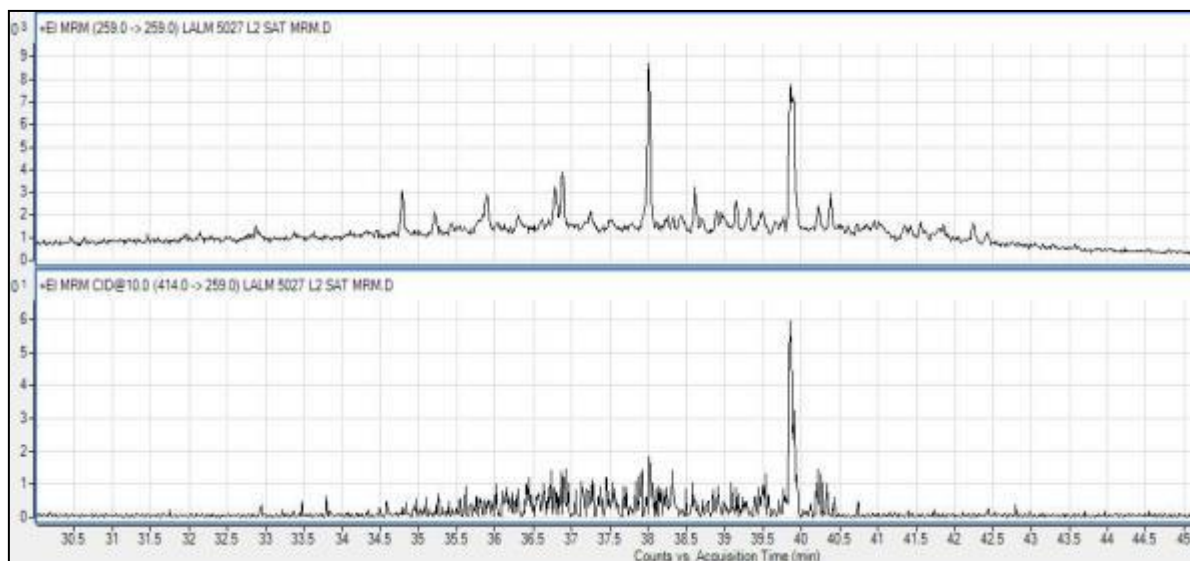


Figura 47 – Identificação do dublete do terpano poliprenóide tetracíclico (m/z 414→259) por GC/MS/MS/MS, amostra LALM 5027.

A razão TPP foi calculada a partir das abundâncias relativas medidas nos fragmentogramas correspondente às transições m/z 414→259 e m/z 358→217, respectivamente para o TPP e os quatro picos correspondente aos 27-norcholestanos.

A razão TPP é usada juntamente com outros indicadores ambientais (Gamacerano, C_{29} esterano, C_{30} esterano, entre outros), podendo auxiliar na diferenciação entre fácies marinhas e não marinhas. De acordo ao gráfico proposto por Holba et al. (2003), a razão TPP versus a porcentagem de C_{30} esterano (indicador mais consistente de algas marinhas) permite diferenciar óleos lacustres, marinhos e óleos com características de mistura das duas origens (HOLBA et al., 2000; PETERS e MOLDOWAN, 2005). Nas amostras estudadas os valores obtidos foram inferiores a 0,4 que pode ser atribuído a óleos gerados num ambiente marinho a fácies mistas (transicional) sob a influência de matéria orgânica terrestre (Figura 48).

Analisando a figura 48, observa-se uma tendência que à medida que a proporção do esterano C_{30} diminui a razão TPP aumenta, o que poderia indicar que os óleos foram gerados a partir de matéria orgânica semelhante, mas com variações de fácies da rocha geradora, ou seja, com menor ou maior aporte de matéria orgânica continental. De uma maneira geral, as amostras coletadas mais ao sul da Bacia de Almada (Alto de Olivença) são aquelas que apresentam comparativamente uma maior contribuição de aporte de matéria orgânica continental (Figura 48).

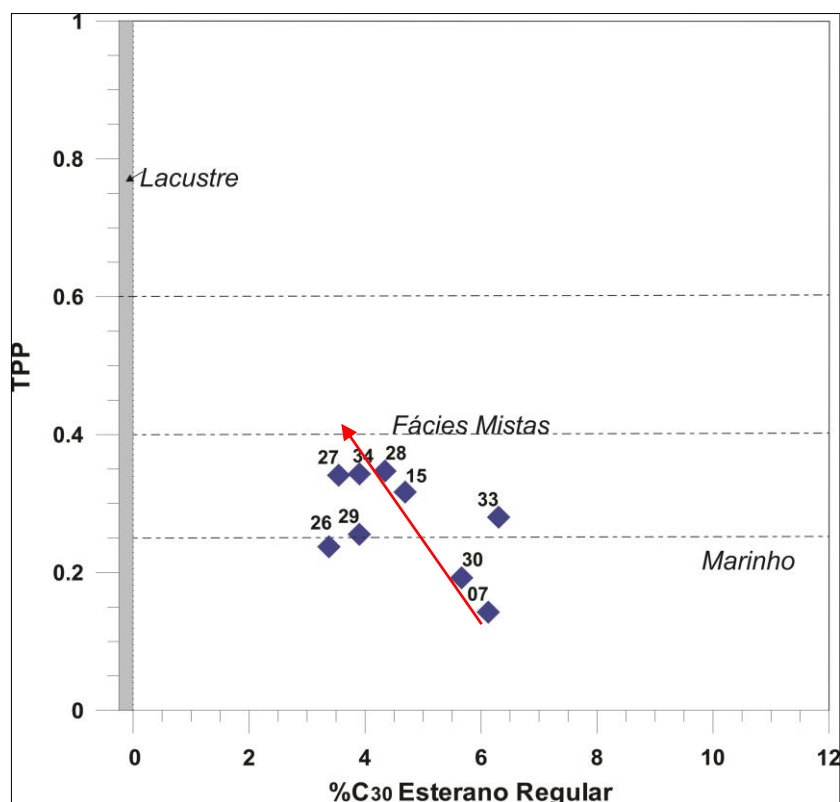


Figura 48 – Gráfica da razão TPP (indicador de algas de água doce/salobre) e %C30 esteranos. Correlação de Biomarcadores como indicadores do *input* de matéria orgânica e ambiente deposicional proposto por Holga et al., 2003.

Foram observados em óleos do Cretáceo superior em diversas bacias de América do Sul e leste Africano valores moderados a elevados de TPP em óleos marinhos (HOLBA et al., 2003). Segundo estes autores, uma das possíveis explicações para os altos valores de TPP em óleo marinhos ou ambientes transicionais pode ser atribuída a períodos de diminuição da salinidade por elevado fluxo de água doce, de tal forma que esta mistura entre água doce/salobra permita a proliferação de algas com estas características. Não se deve descartar que as algas de água doce, que contribuem com o composto TPP, poderiam ter-se adaptando a ambientes marinhos rasos e transicionais.

5.2.2 Família II

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -27,039 ‰, a baixa proporção relativa de terpanos tricíclicos em relação aos terpanos pentacíclicos e um expressivo aumento na proporção de gamacerano, assim como a presença do composto β -caroteno identificado no íon m/z 85, sugerem uma rocha geradora depositada em condições de hipersalinidade.

Já nos esteranos regulares, a maior proporção do C_{29} em relação ao C_{27} , (Figura 49) e a ausência ou as baixas proporções do esterano C_{26} poderiam indicar, a princípio, uma maior contribuição de vegetais terrestres, comparados com os óleos da Família I. Entretanto, a predominância do esterano C_{29} tem sido observada em ambientes marinhos (WAPLES e MACHIHARA, 1991), o que poderia estar associado a uma maior contribuição de um tipo diferente de alga na composição da matéria orgânica que originou este óleo. A moderada abundância relativa do C_{30} esterano (4%), em conjunto com baixos valores da razão hopano/esterano (2,64), leva à interpretação de uma maior contribuição da matéria orgânica marinha de origem algália.

Entre os diasteranos, assim como nos esteranos regulares, predominam os diasteranos C_{29} (Dia_{29}) melhor identificados no íon m/z 259 devido à coeluição deste composto com o esterano regular C_{27} no fragmentograma m/z 217. O valor relativamente elevado da razão diasterano/esterano (1,8), sugere uma proveniência de uma geradora argilosa (MOLDOWAN, 1986). No entanto, é importante ressaltar que a razão de Diasteranos/Esteranos usada rotineiramente para agrupar óleos com a mesma relação genética na literatura sempre utiliza o diasterano C_{27} , o que não foi nosso caso, quando foi empregado o Diasterano C_{29} , por ser ele o mais abundante.

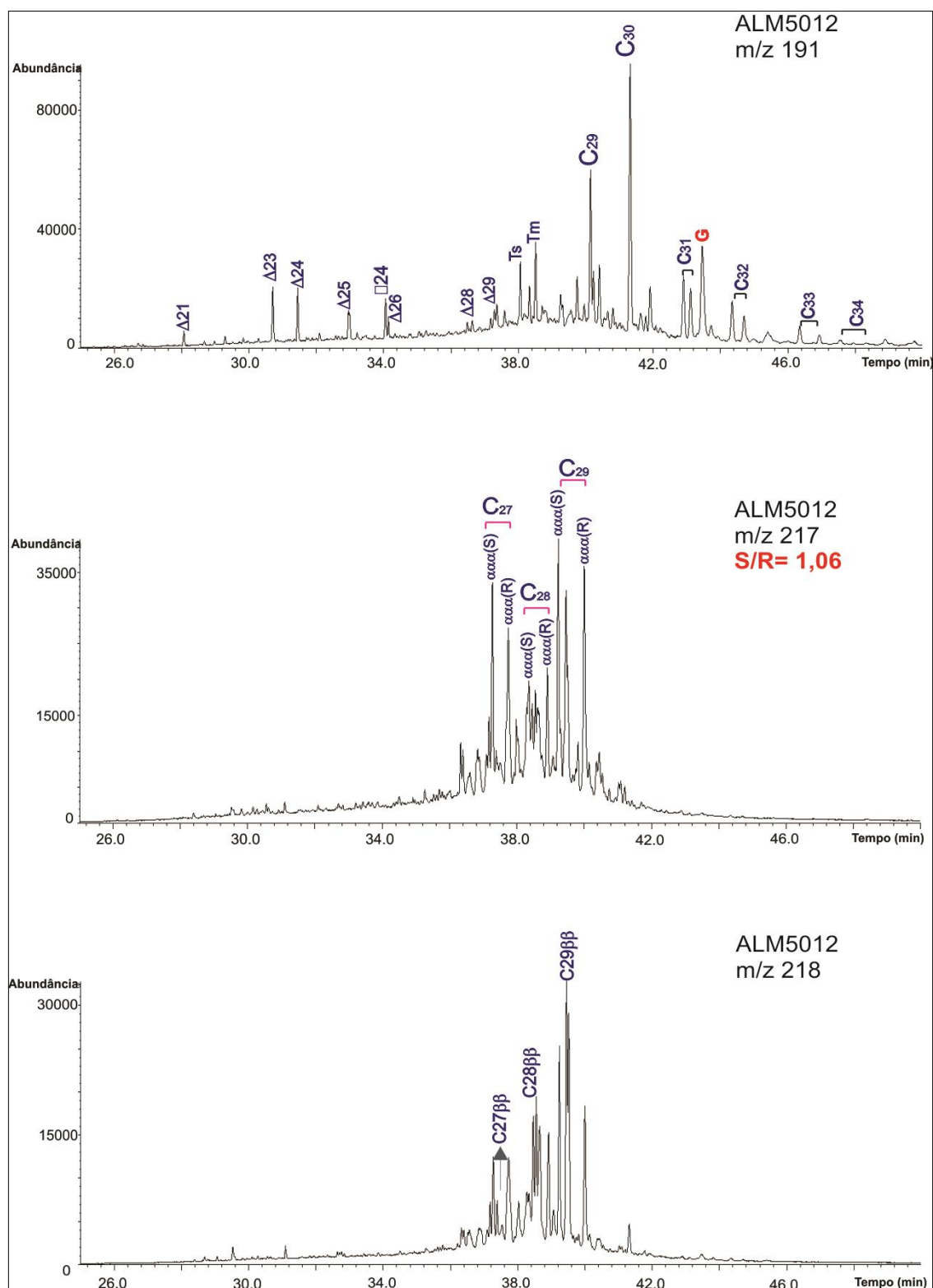


Figura 49 – Fragmetograma m/z 191 (terpanos), 217 e 218 (esteranos) da amostra LALM5012. Δ n=terpanos tricíclicos; \square n = terpano tetracíclico; G=gamacerano; Dia=Diasterano.

Não foi possível calcular a razão TTP devido à ausência ou baixa proporção dos esteranos C_{26} , embora o dublete TPP1 tenha sido identificado no fragmentograma m/z 259 (Figura 50). No entanto, observa-se na figura 50 uma abundância relativamente maior dos Diasteranos C_{29} em relação ao TPP1.

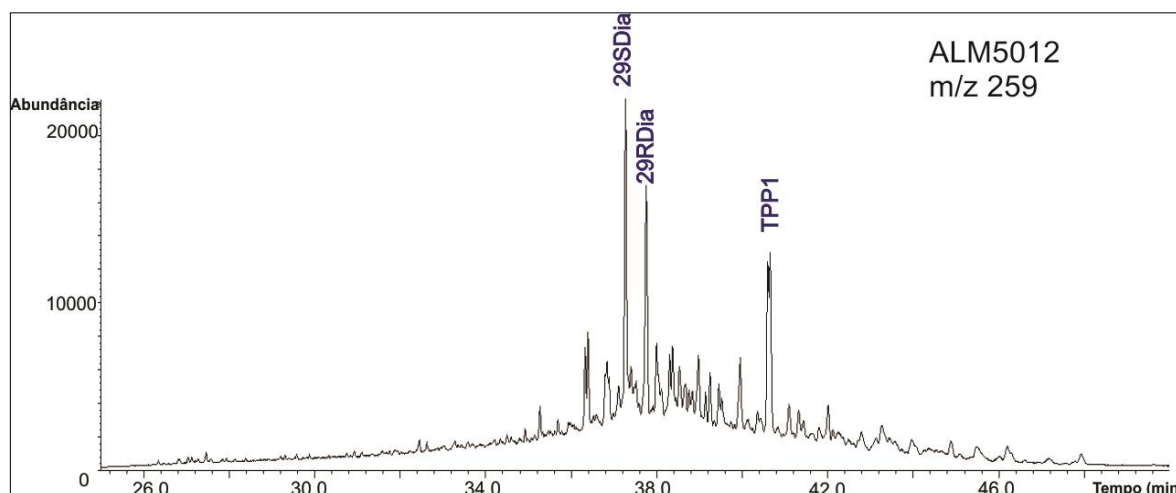


Figura 50 – Fragmentograma m/z 259 da amostra LALM 5012. Dia=Diasterano; TPP1=Terpano poliprenóide pentacíclico.

Utilizando o gráfico em que se relaciona a razão Hopanos/Esteranos versus C_{27} diasteranos/TTP1, verifica-se que a maior parte das amostras situa-se numa área entre os óleos caracteristicamente marinhos e aqueles de origem lacustre de água doce/salobra, sugerindo uma origem a partir de uma fácies mista (Figura 51). Neste caso, os óleos das Bacias de Recôncavo e Sergipe 2 foram analisados nos mesmos equipamentos do laboratório FGEL-UERJ e serviram como padrões de óleos lacustres de água doce/salobra e marinho, respectivamente. As razões para os óleos da Bacia de Almada, Jequitinhonha e Sergipe 1 foram obtidos a partir de dados publicados em dissertações de mestrado (ARAUJO, 2007; REGATO, 2008).

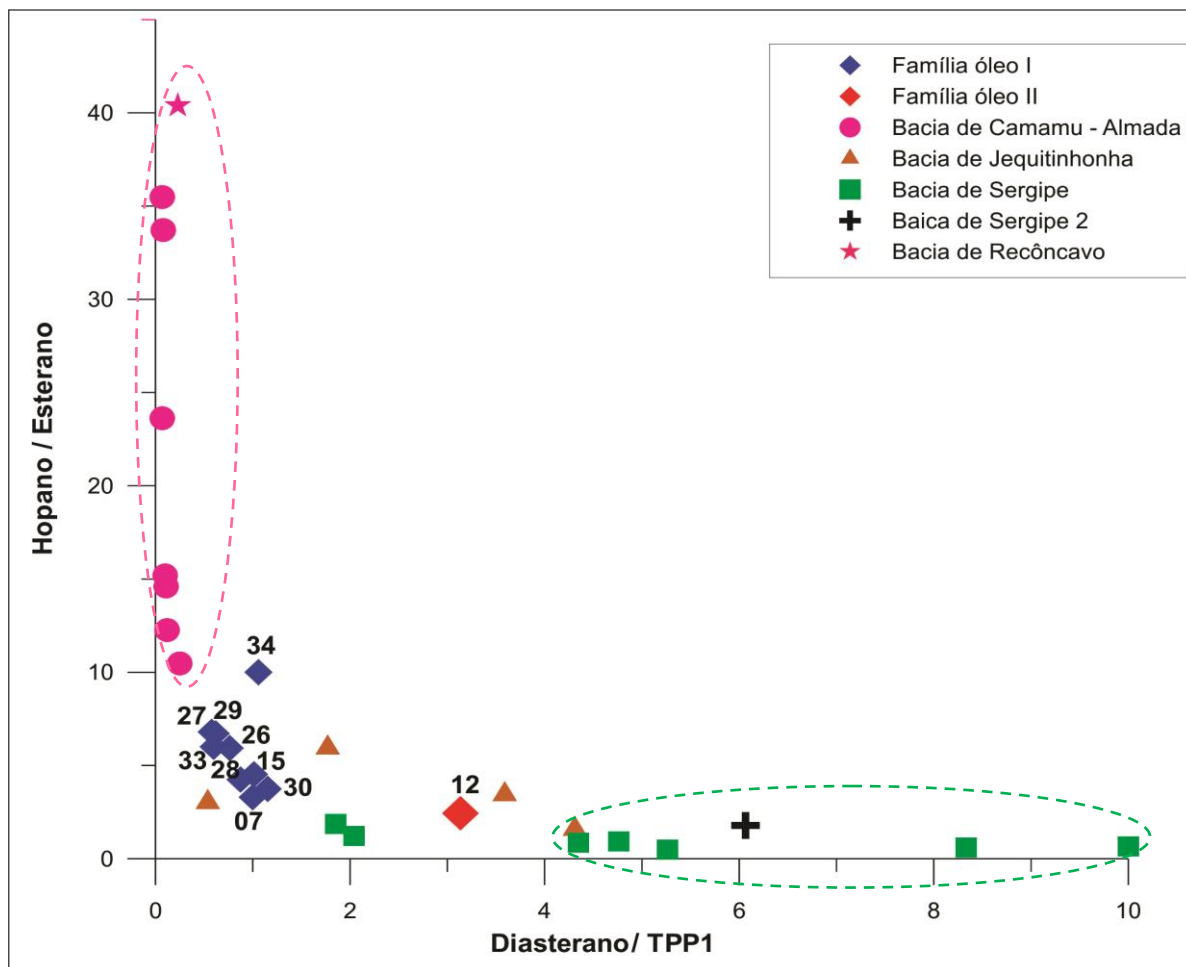


Figura 51 – Correlação dos parâmetros de origem diasterano/TPP1 (m/z 259) e hopano/esterano entre as amostras de óleo coletadas e as amostras das bacias de Almada, Jequitinhonha, Recôncavo e Sergipe, compiladas da literatura.

No caso específico do óleo LALM5012, considerado ter sido gerado em condições de hipersalinidade, quando se utiliza o C_{27} diasterano na razão C_{27} diasterano/TPP1, ele se posiciona como sendo de origem lacustre. No entanto, considerando-se a predominância de C_{29} esteranos neste óleo, é normal, também, a predominância de C_{29} diasteranos. Assim, substituindo o C_{27} diasteranos pelo C_{29} diasteranos na razão acima citada, o óleo comporta-se como sendo caracteristicamente marinho. Levando em consideração tratar-se de um óleo com proporção relativamente moderada de C_{30} esterano (Figura 52), um bom indicador de ambiente marinho, sugere-se para estes casos a substituição efetuada.

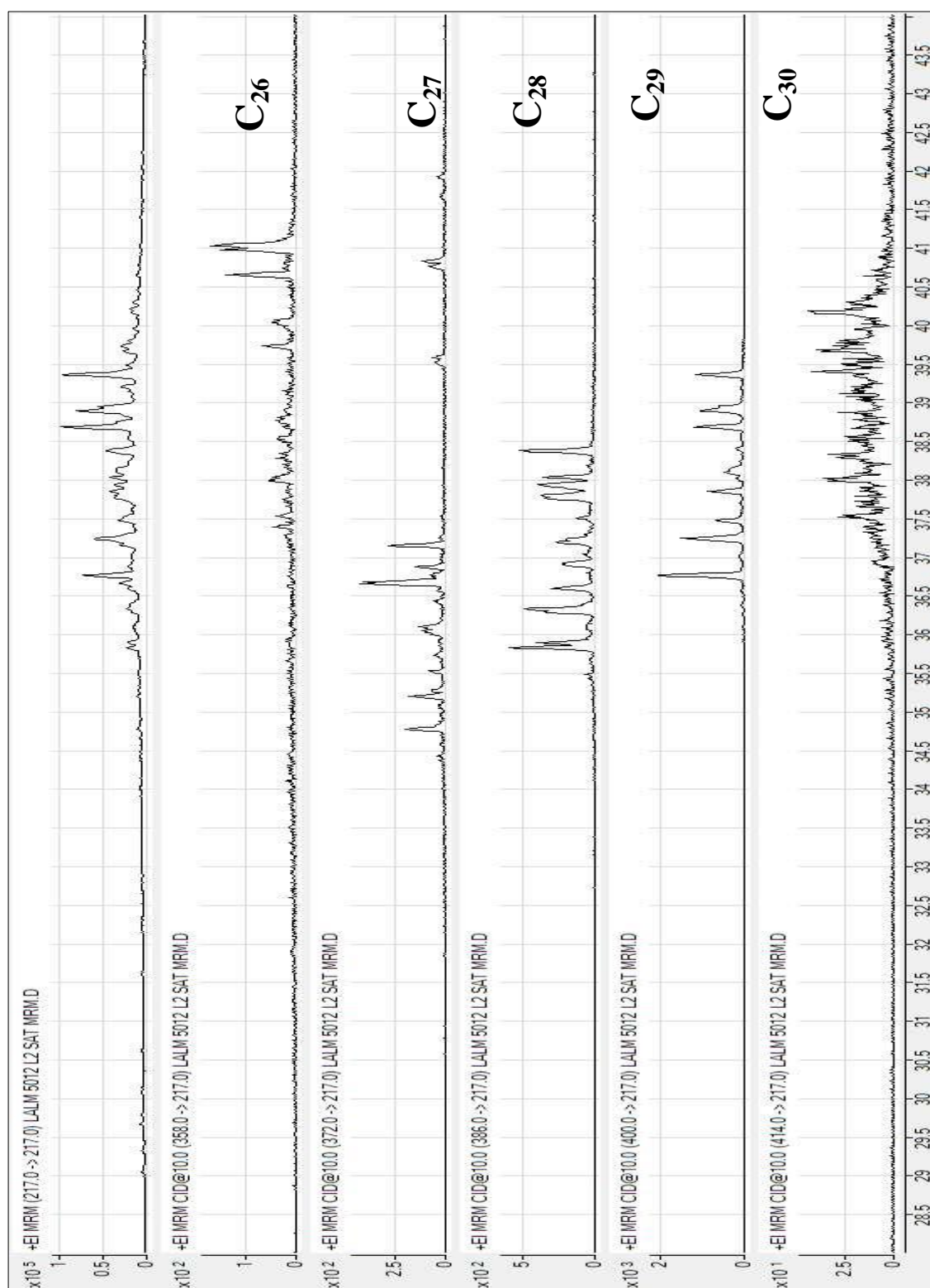


Figura 52 – Identificação dos esterano (C₂₆ m/z 358→ 217; C₂₇ m/z 372→ 217; C₂₈ m/z 386→ 217; C₂₉ m/z 400→ 217 e C₃₀ m/z 414→ 217) por CG/MS/MS/MS, amostra LALM 5012.

Observa-se na figura 51 que os óleos tipicamente lacustres apresentam uma relação de Hopanos/Esteranos entre 10 e 40 e altas proporções TPP1, o que permite diferenciá-los de óleos de origem marinha, que mostram baixos valores da razão Hopanos/Esteranos e menores proporções de TPP1. Os óleos da família I encontram-se numa área que poderíamos atribuir a uma fácies mista, sugerindo uma maior influência de matéria orgânica de origem continental na sua composição. O óleo da família II encontra-se junto aos óleos da Bacia de Sergipe, ou seja, entre os óleos de origem marinha.

5.3 Idade do óleo

5.3.1 Família I

Utilizando o gráfico proposto por Grantham e Wakefield (1988), que relaciona a razão C_{28}/C_{29} esteranos regulares *versus* o tempo geológico, é possível sugerir para os óleos da família I uma idade Neocretáceo para a rocha geradora destes óleos (Figura 53). As altas proporções do esterano C_{28} , associadas à proporção mais elevada do terpano tricíclico C_{23} e dos tricíclicos de alto peso molecular ($>C_{28}$), juntamente com valores da razão C_{29}/C_{30} hopanos, ao redor de um, também são frequentemente associadas a óleos derivados de rochas geradoras de idade Albiano a Turoniano (HOLBA et al., 2000; MELLO et al., 1988; RANGEL, A. et al., 2002) .

5.3.2 Família II

A presença do esterano C_{30} e a abundância marcante de gamacerano e de β -caroteno são características encontradas em óleos gerados em ambiente marinho, normalmente em condições de hipersalinidade. Essas características sugerem uma idade cretácea, mais especialmente do Aptiano, conforme o discutido por Rodrigues et al. (1987; 1995) e Mello et al. (1987), entre outros, para as bacias marginais brasileiras.

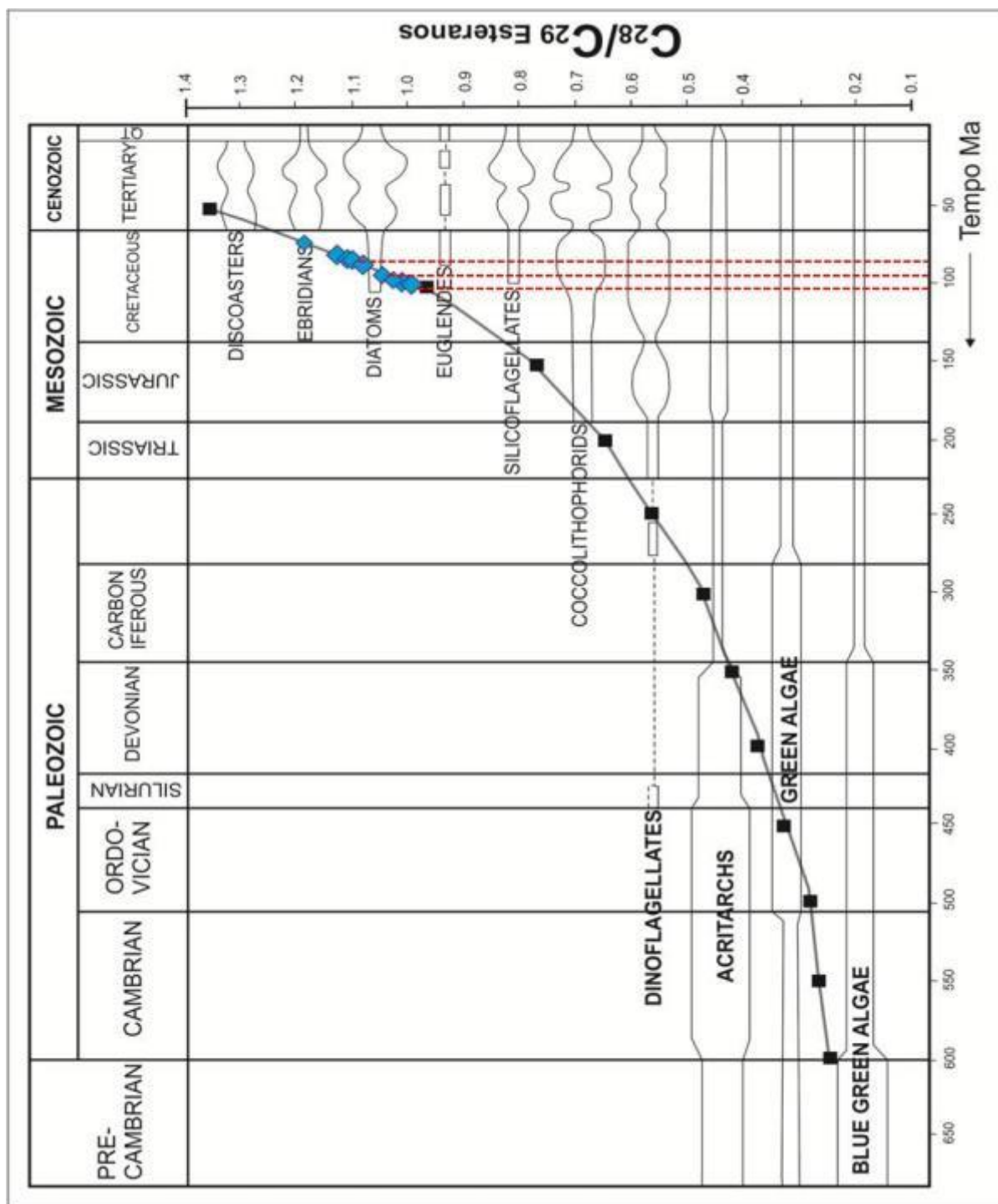


Figura 53 – Plotagem das amostras do óleo da família I na gráfica esterano C_{28}/C_{29} versus tempo geológico.

Fonte: GRANTHAM e WAKEFIELD, 1988.

5.4 Grau de evolução térmica

Para avaliar a maturação térmica de óleos são utilizados parâmetros derivados dos esteranos e hidrocarbonetos aromáticos.

Entre os esteranos são empregadas razões entre os isômeros do esterano C₂₉. “Com o aumento da maturação, os valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o início da fase máxima de geração do óleo”, quando são alcançados os valores 0,52 e 0,55 para a razão C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S/ (20S+20R). Para a razão C₂₉ $\beta\beta$ ($\beta\beta+\alpha\alpha$) (S+R) os valores de equilíbrio de 0,67 e 0,71 são atingidos no pico de geração de óleo (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986). Os dados obtidos são mostrados na figura 54.

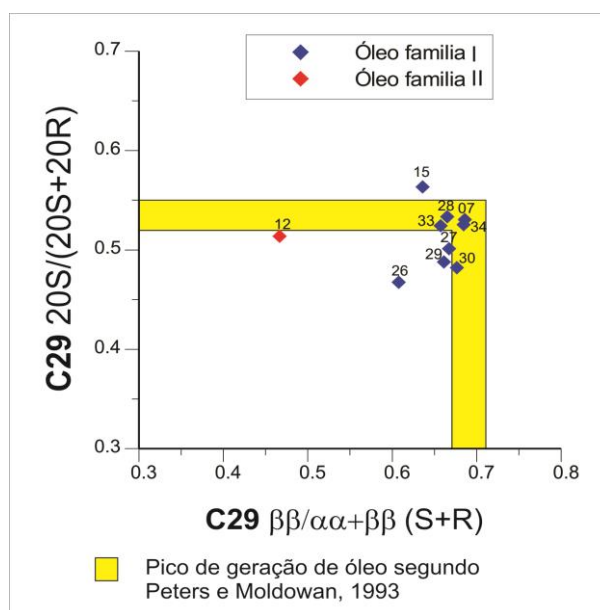


Figura 54 – Correlação entre as razões $\alpha\alpha\alpha$ 20S/ (20R+20S) e $\alpha\beta\beta$ / ($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$) dos esteranos C₂₉ nas amostras do óleo.

Os valores de Ro calculados a partir dos C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ esteranos variam entre 0,79 e 0,83%. No entanto, os valores obtidos para a relação C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S/ (20S+20R) mostra que o óleo LALM 5015 ultrapassa os limites da faixa de equilíbrio (Figura 54). Segundo Peters e Moldowan (1993), valores acima de 0,56 são impossíveis sem a ocorrência de biodegradação preferencial do epímero 20R em relação ao 20S, resultando num aumento da razão 20S/

(20R+20S). Evidência de biodegradação nesta amostra de óleo pode ser confirmada no cromatograma de massa m/z 177, pela presença de compostos demetilados (25-norhopanos).

Ao observar a figura 54, é notável a falta de correlação entre os dois grupos de óleo, sendo que o óleo da família II é menos evoluído termicamente, e encontra-se abaixo da fase de equilíbrio.

Os parâmetros de maturação térmica com base nos C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) esteranos indicam que os óleos foram gerados em condições de temperaturas relativamente elevadas, com valores de refletância de vitrinita equivalente (Ro) entre 0,79 a 0,92% calculados a partir da equação de Sofer (1984), o que colocaria a maioria das amostras na fase principal de geração de óleo (Figura 55) tanto para a família I como a família II (Figura 55).

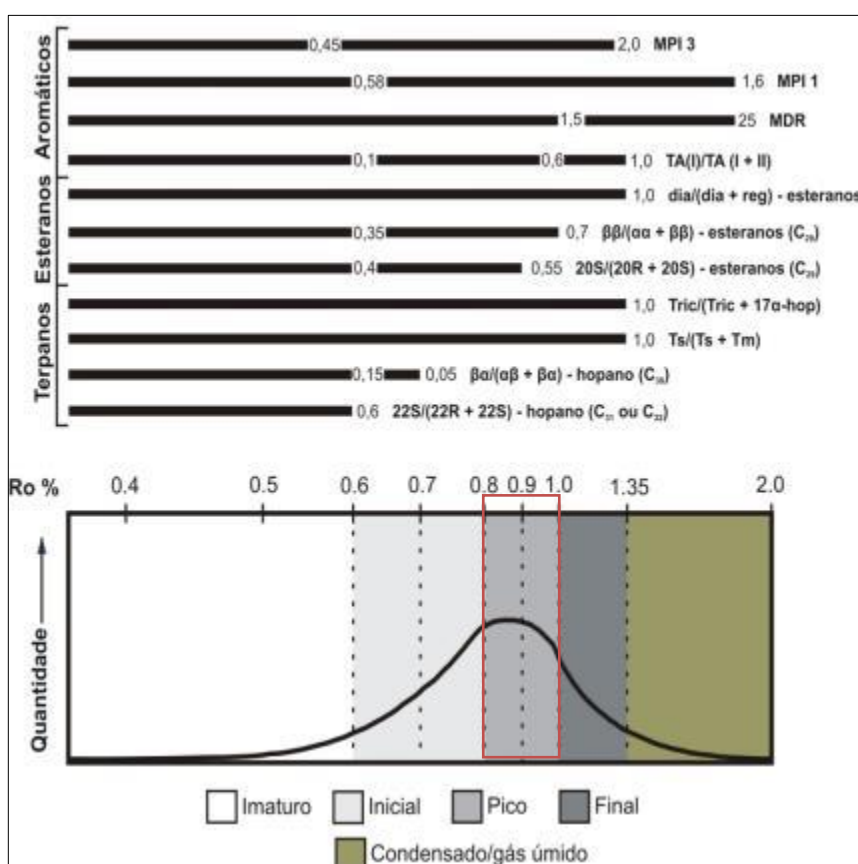


Figura 55 – Relação entre os parâmetros moleculares de evolução térmica e os valores de refletância da vitrinita (Ro%).

Fonte: PETERS e MOLDOWAN, 1993.

Para compostos aromáticos foram identificados o fenantreno (m/z 178) e os metilfenantrenos, correspondentes aos isômeros: 1, 2, 3 e 9-metilfenantrenos (m/z 192). Na figura 56, encontram-se os fragmentogramas dos íons monitorados da fração aromática das amostras do óleo. Com base nestes dados, foram calculados os índices de metilfenantrenos (MPI-1 e MPI-3) como indicadores de evolução térmica (RADKE e WELTE, 1983) e utilizados para calcular valores de Refletância de vitrinita equivalente (RoE). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de evolução térmica para as frações aromáticas. Em azul para os óleos da Família I e em rosa, para os óleos da Família II

AMOSTRA	MPI-1	MPI-3	RoE
LALM5012	0,34	1,27	0,61
LALM5007	0,82	0,66	0,89
LALM5015	0,88	0,67	0,93
LALM5026	0,65	0,64	0,79
LALM5027	1,16	0,95	1,09
LALM5028	1,21	1,02	1,12
LALM5029	0,79	0,80	0,88
LALM5030	0,98	0,71	0,99
LALM5033	0,69	1,30	0,81
LALM5034	0,31	1,19	0,59

Para os óleos da Família I, observa-se que os valores de RoE: variaram principalmente entre 0,79% e 1,12% (Tabela 7), sugerindo que a maioria das amostras de óleo foi gerado durante o pico de geração hidrocarbonetos (Figura 55), a exceção do óleo LALM5034, com valores de RoE equivalente de 0,59%. No entanto, a depleção dos isômeros mais estáveis 2- e 3-metil-fenantreno observados no fragmentograma desta amostra, pode ser atribuída a mudanças de fácies no ambiente deposicional (BUDZINSKI et al., 1995).

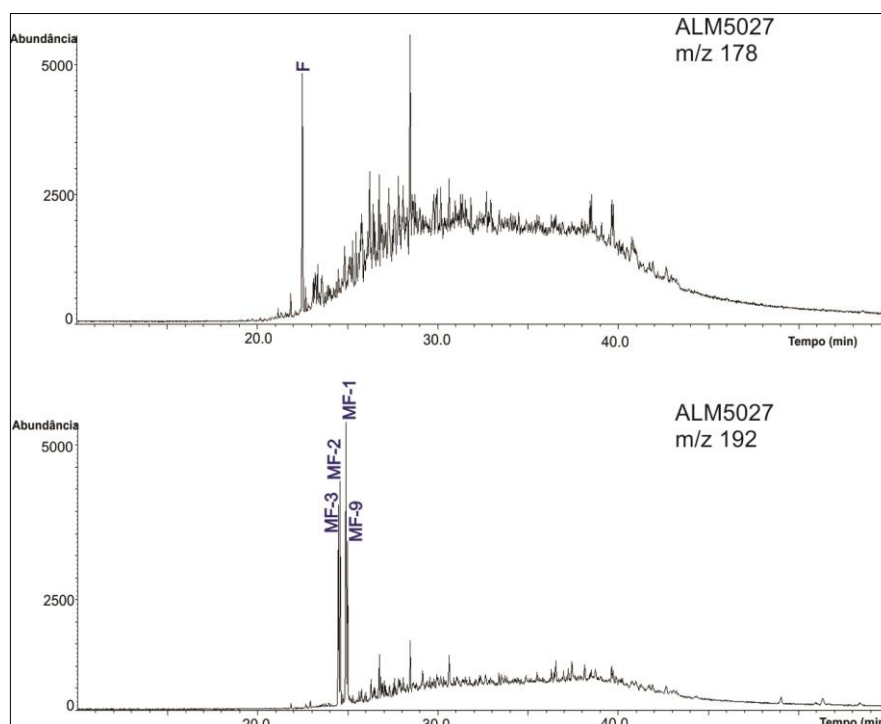


Figura 56 – Fragmentograma dos hidrocarbonetos aromáticos m/z 182, 192 da amostra ALM5027. F=fenantreno; MF-n= metil-fenantreno-n.

No óleo da família II, a razão dos C_{29} esteranos $\alpha\alpha\alpha$ (20S/20R) com valores calculados de Ro equivalente 0,8% , segundo a equação de Sofer et al. (1993), são característicos de óleos gerados no início do pico de máxima geração de óleo (Figura 55). No entanto, o valor de RoE para os hidrocarbonetos aromáticos muda ao utilizar a fórmula proposta por Radke (1982), a partir do índice de metilfenantreno (MPI). Os valores obtidos são bastante inferiores (0,6%), o que pode sugerir uma maior dependência do fenantreno e dos metil-fenantrenos a mudanças de fácies no ambiente sedimentar.

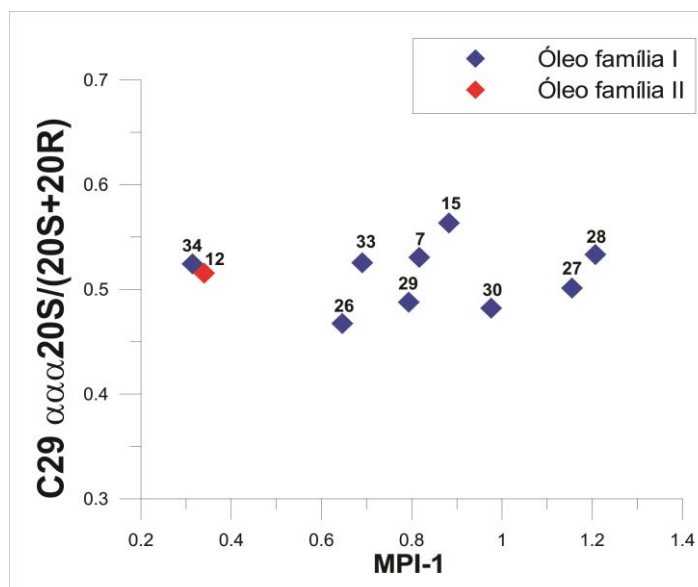


Figura 57 – Parâmetros de maturação MPI-1 *versus* C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S/ (20S+20R), referente às amostras analisadas.

De acordo com os diversos parâmetros utilizados, pode-se dizer que os óleos da família I apresentam o nível de maturação um pouco superior ao do óleo da família II. Na maioria dos gráficos com os indicadores de maturação não se observa uma tendência de evolução linear para todo o grupo de óleos analisados (Figura 57), e sim uma tendência por cada grupo genético, o que aparentemente evidenciaria um controle da origem dos óleos sobre alguns parâmetros de maturação, principalmente quando utilizados os hidrocarbonetos aromáticos.

5.5 Estágio de biodegradação

O processo de biodegradação tem início com a remoção dos hidrocarbonetos mais leves seguido por outros progressivamente mais pesados (PETERS e MOLDOWAN, 1993). O efeito causado pela biodegradação sobre a composição dos óleos é mostrado na figura 58.

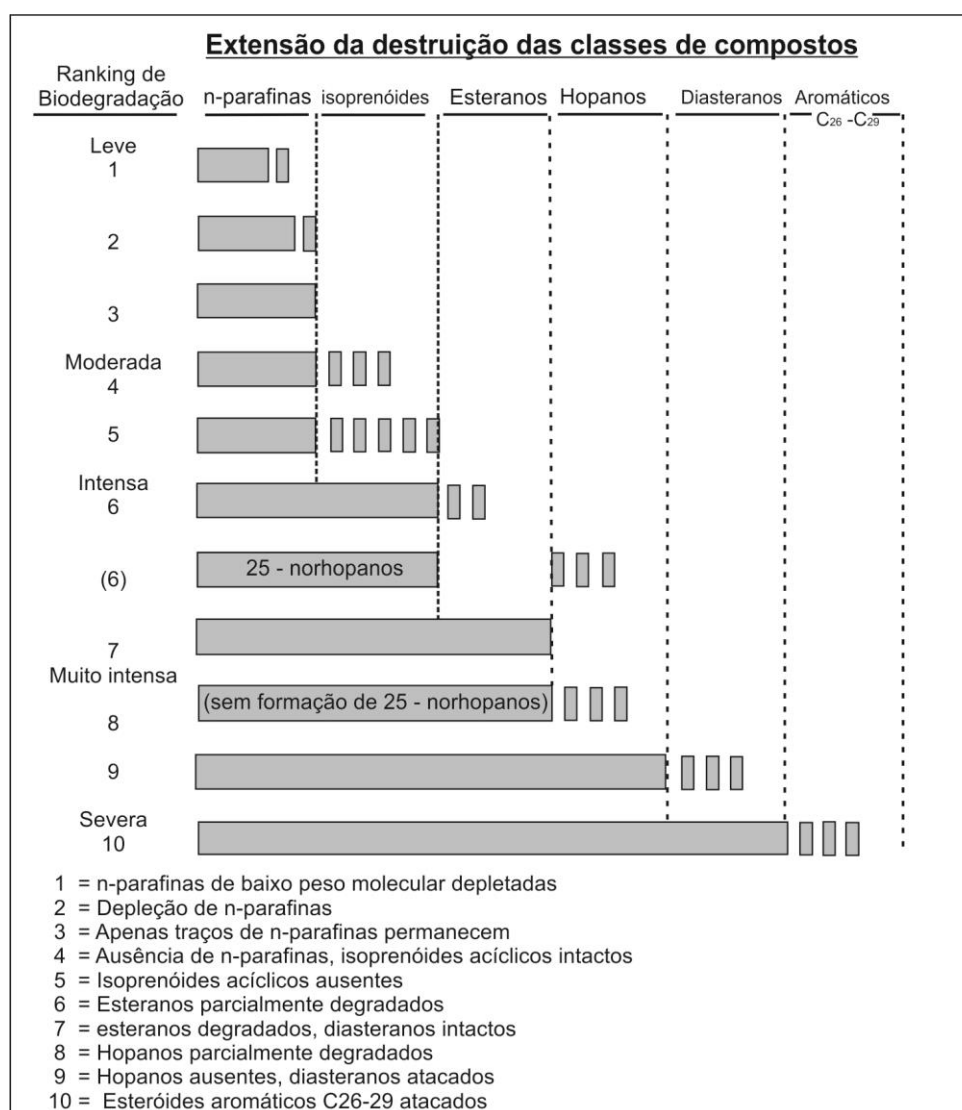


Figura 58– Ranking de biodegradação.
 Fonte: PETERS e MOLDOWAN, 1993.

Todas as amostras apresentam algum grau de depleção de alcanos lineares e aumento da linha base, o que evidencia a presença de compostos que não foram resolvidos cromatograficamente (UCM). Adicionalmente, no fragmentograma m/z 177 identificaram-se os compostos demetilados (25-norhopano e 25-bisnorhopano), considerados importantes indicadores de biodegradação (PETERS e MALDOWAN, 1993; 2005). Esses parâmetros permitiram subdividir os óleos da família I de acordo com seu estágio de biodegradação:

Nos óleos LALM 5026, 5027, 5029 e 5034 a perda de n-alcanos é menos acentuada, e a elevação da linha base (UCM) é suave. Os compostos demetilados (25-norhopano e 25-bisnorhopano) aparecem em proporções baixas, o que indica que houve biodegradação. Para estas amostras à medida que aumenta a proporção de compostos demetilados também aumenta a proporção de terpanos tricíclicos, sendo que a amostra 5034 foi menos afetada e a 5029 apresenta maior estágio de biodegradação (Figura 59).

Nos óleos correspondentes às amostras LALM 5007, 5028 e 5033 foi observado à predominância dos isoprenóides sobre os alcanos de baixo peso molecular e um aumento da proporção dos terpanos tricíclicos (em particular o tricíclico C_{23}), o que indica a remoção preferencial dos hopanos, os quais são menos resistentes à biodegradação que os terpanos tricíclicos (Figura 60). Os compostos demetilados se encontram em maiores proporções nestas amostras, sugerindo um estágio de biodegradação mais intenso, quando comparado com o grupo anterior.

Nos óleos correspondentes às amostras LALM 5030 e 5015 aspectos como a remoção quase total dos alcanos de baixo peso molecular e isoprenóides, o aumento da linha base (UCM), a predominância dos terpanos tricíclicos (especificamente o tricíclico C_{23}) sobre os pentacíclicos e o fato dos compostos demetilados serem facilmente identificados no íon m/z 191 (Figura 60), permitem afirmar que a biodegradação foi muito intensa. Especificamente a amostra 5015 diferencia-se de todas as outras amostras pelo predomínio do demetilado C_{28} (25-norhopano) sobre os demais compostos (m/z 177), o que define esse óleo como o mais biodegradado.

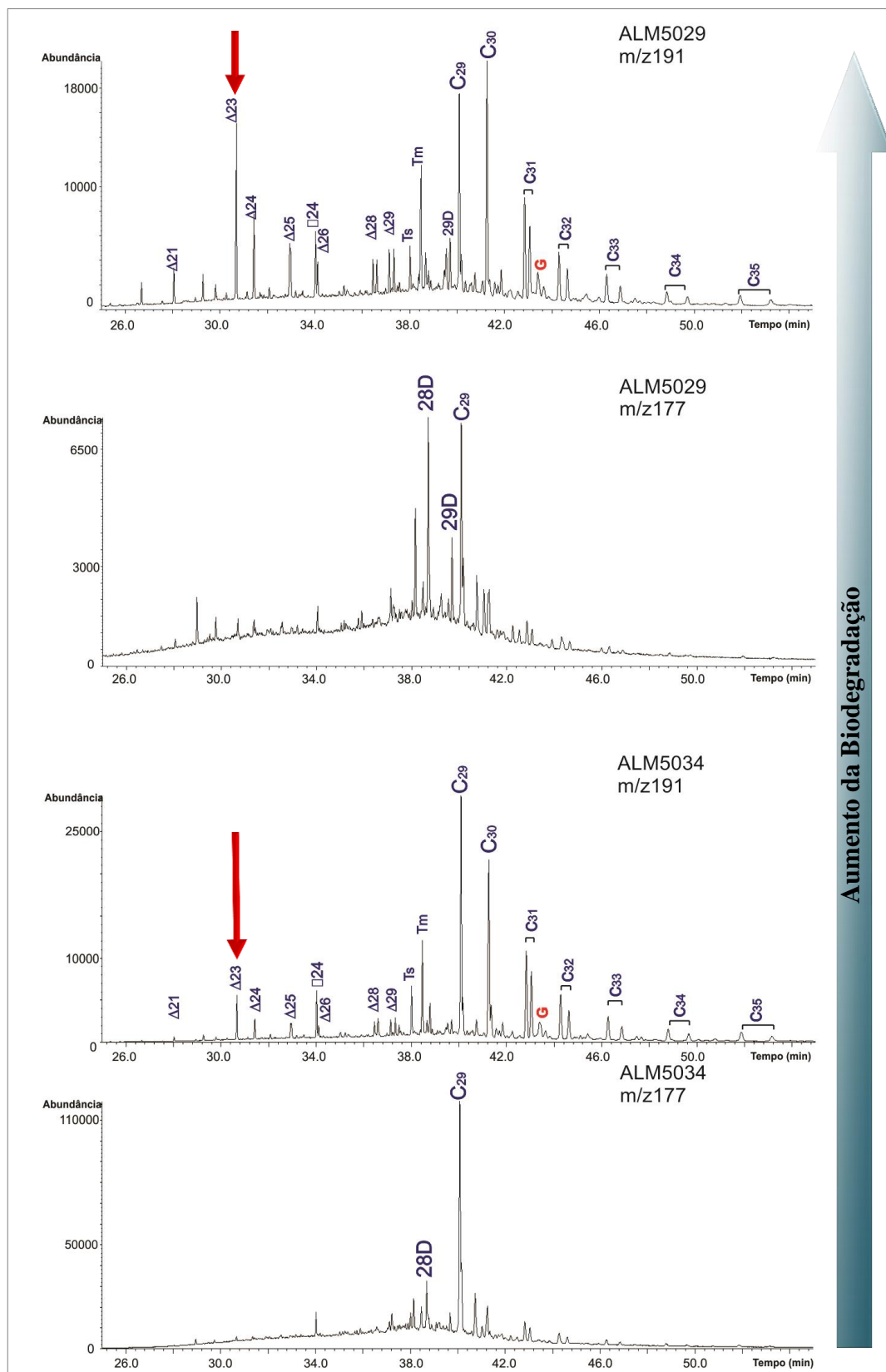


Figura 59 – O aumento da biodegradação é indicado pelo aumento na proporção de compostos demetilados, como também de terpanos tricíclicos marcado pela seta vermelha observados no fragmentograma m/z 191 e 177 das amostras do óleo LALM 5034 e 5029. Referências: 28D= Hopano demetilado C₂₈; 29D= Hopano demetilado C₂₉; Δn=terpanos tricíclicos; □n = terpano tetracíclico; G=gamacerano.

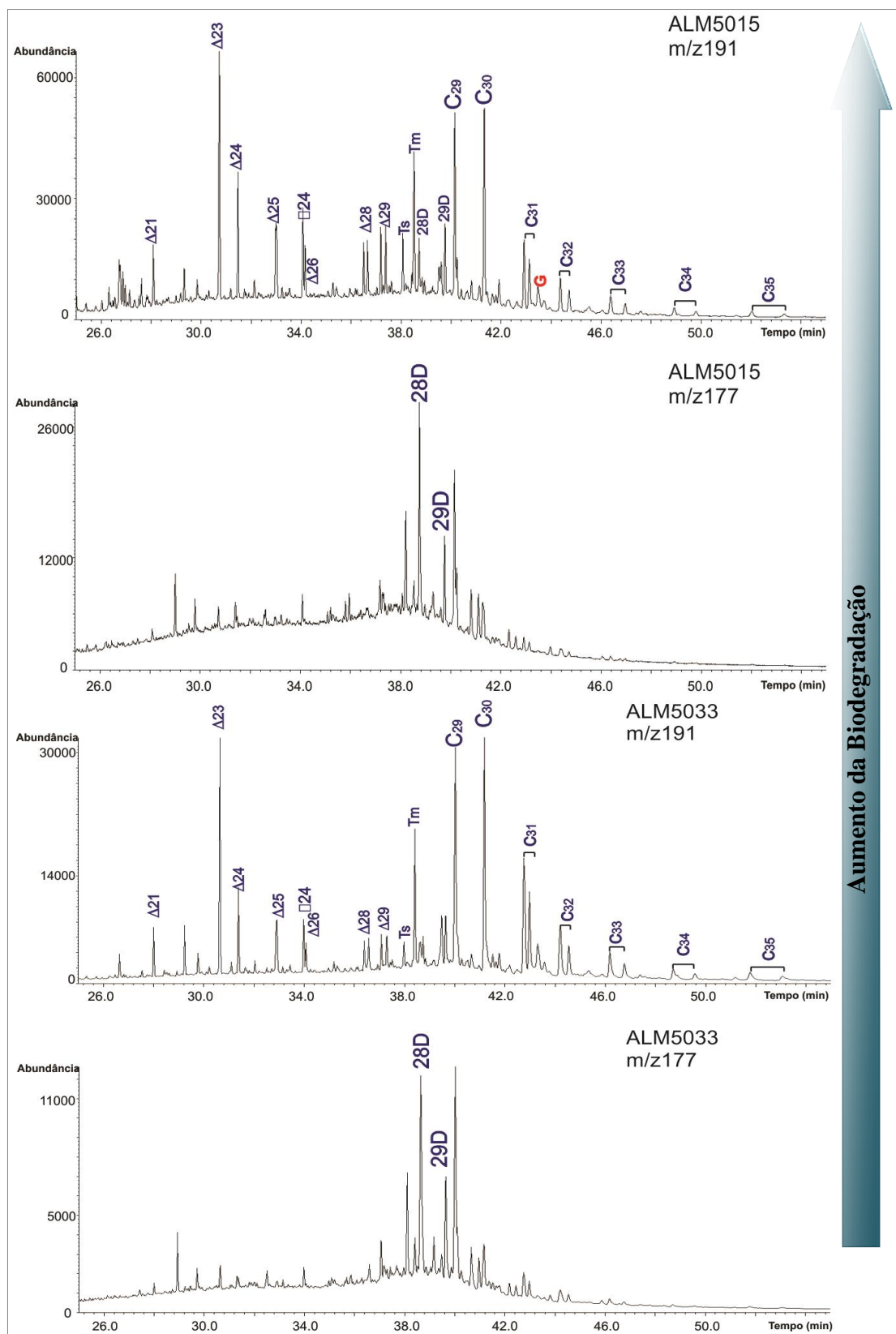


Figura 60 – O aumento da biodegradação é indicado pelo aumento na proporção de compostos demetilados, como também de terpanos tricíclicos (C_{23}) no fragmentograma m/z 177 e 191 das amostras do óleo LALM 5033 e 5015. Referências: 28D= Hopano demetilado C_{28} ; 29D= Hopano demetilado C_{29} ; Δn =terpanos tricíclicos; $\square n$ = terpano tetracíclico; G=gamacerano.

Com o objetivo de correlacionar o grau de biodegradação para os óleos da Família I, foram colocados num gráfico a relação dos terpanos tricíclicos *versus* a razão dos terpanos demetilados/hopanos (Figura 61). Verifica-se, então, que as quantidades de terpanos tricíclicos nas amostras estão, em grande parte, controladas pela biodegradação.

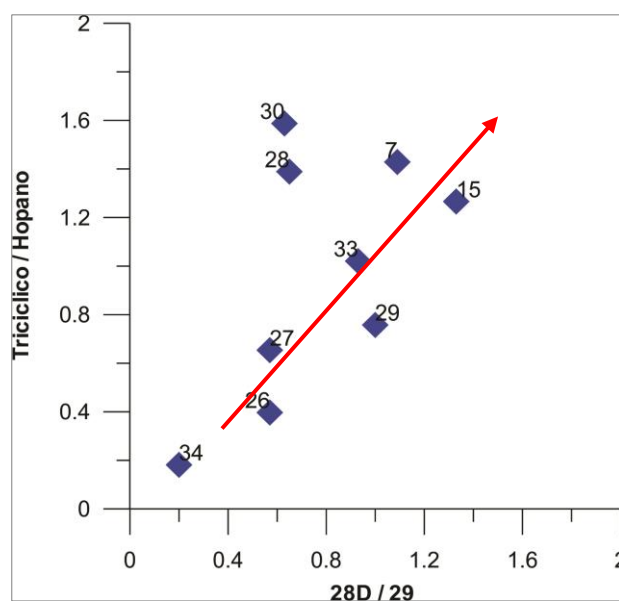


Figura 61– Relação de terpanos tricíclicos/ hopanos *versus* C28 Demetilado/C29 hopano.

No óleo da família II a biodegradação eliminou praticamente todos os n-alcenos e atacou os isoprenóides, com a elevação da UCM sobre a linha base. Adicionalmente, identificaram-se os hopanos demetilados C₂₉ e C₂₈ (íon m/z 177) em proporções bastante elevadas aos hopanos C₂₉ e C₃₀ (Figura 63). Estes dados permitem concluir que este óleo está fortemente biodegradado.

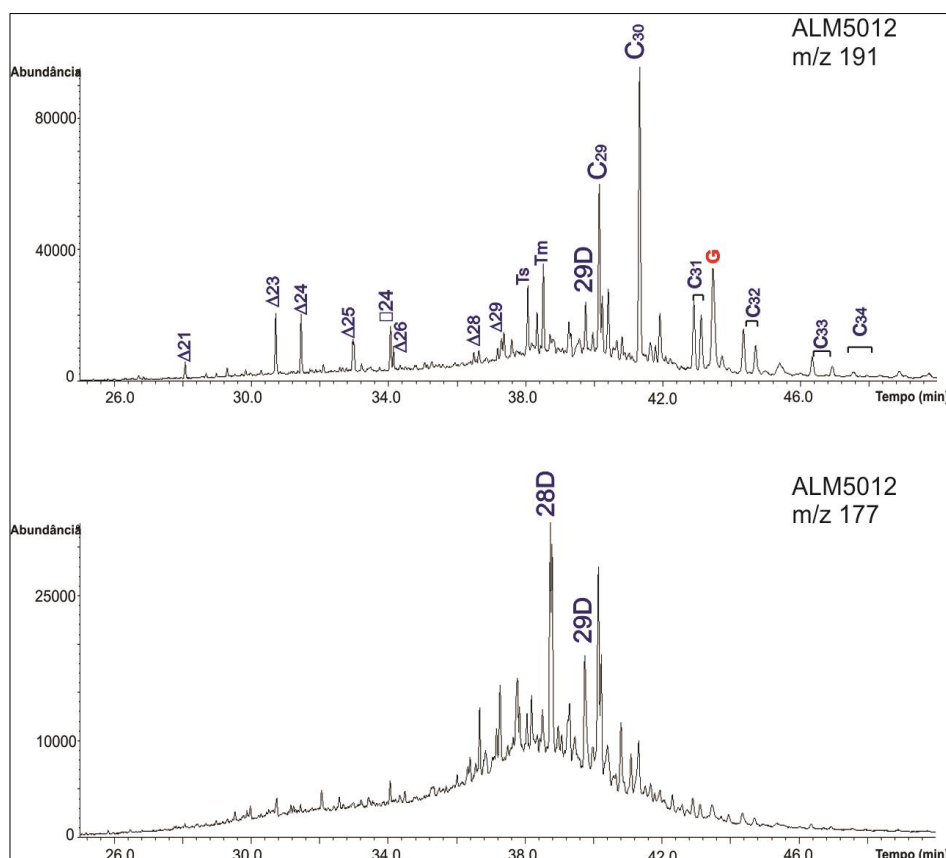


Figura 62 – Observam-se altas proporções de compostos demetilados, o composto 29D foi identificado nos dois fragmentograma m/z 191 e 177 o que sugere uma forte biodegradação da amostras do óleo LALM 5012. 28D= Hopano demetilado C₂₈; 29D= Hopano demetilado C₂₉.

5.6 Correlações óleo-óleo e óleo rocha

Os óleos analisados podem ser agrupados em duas famílias, cujas diferenças podem ser observadas na figura 63:

As altas proporções de C₂₈ esteranos, predominância do terpano tricíclico C₂₃ e proporções elevadas do hopano C₂₉ em relação ao C₃₀ hopanos, nos óleos da Família I (Figura 63), são características comuns encontradas em óleos gerados em ambiente marinho carbonático do Albiano ao Turoniano. Os óleos, em geral, apresentam um estágio de biodegradação bastante elevada, embora no óleo LALM5034 ela seja menos intensa.

A família II é representada pelo óleo da LALM5012, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -26,8‰, baixa proporção relativa de terpanos tricíclicos e presença marcante de gamacerano e β -caroteno, sugerindo uma rocha geradora depositada num ambiente hipersalino, conforme também observado por outros autores em diferentes bacias (MELLO et al., 1988; MOLDOWAN et al., 1985; entre outros). Nas bacias sedimentares brasileiras, o relacionamento de óleos com estas características com rochas geradoras do Aptiano já foi anteriormente efetuado por Mello et al. (1988); Rodrigues (1995) e Rodrigues et al. (1983), entre outros.

Na avaliação dos dados geoquímicos das rochas geradoras não se contou com informação disponível ou com amostra de rocha que nos permitiram fazer uma correlação direta óleo-rocha geradora. Pelo que a interpretação dos óleos estudados nesta pesquisa foi baseada a partir da correlação de óleos em diversas bacias marginais brasileiras atribuídos aos intervalos de idade sugeridos que apresentam características similares. No entanto, a variação temporal e a abundância relativa de elementos específicos das rochas no Cretáceo podem estar ligadas a evolução tectonoestratigráfica da bacia.

As primeiras incursões marinhas na bacia de Almada correspondem ao Aptiano e resultaram na formação de golfos restritos onde se depositaram sequências evaporíticas, que pode ser atribuído às fácies transicionais da Formação Taipus-Mirim ou que corresponde com o equivalente da Formação Mariricu na bacia de Jequitinhonha. A sequência pós-rifte marca o início da sedimentação marinha na bacia, e o estabelecimento de um mar raso (Albiano), com uma plataforma carbonática, condições favoráveis para deposição de calcilutitos e margas progredando em direção da bacia, características descritas na formação Algodões na bacia de Almada e formação Regência para a bacia de Jequitinhonha.

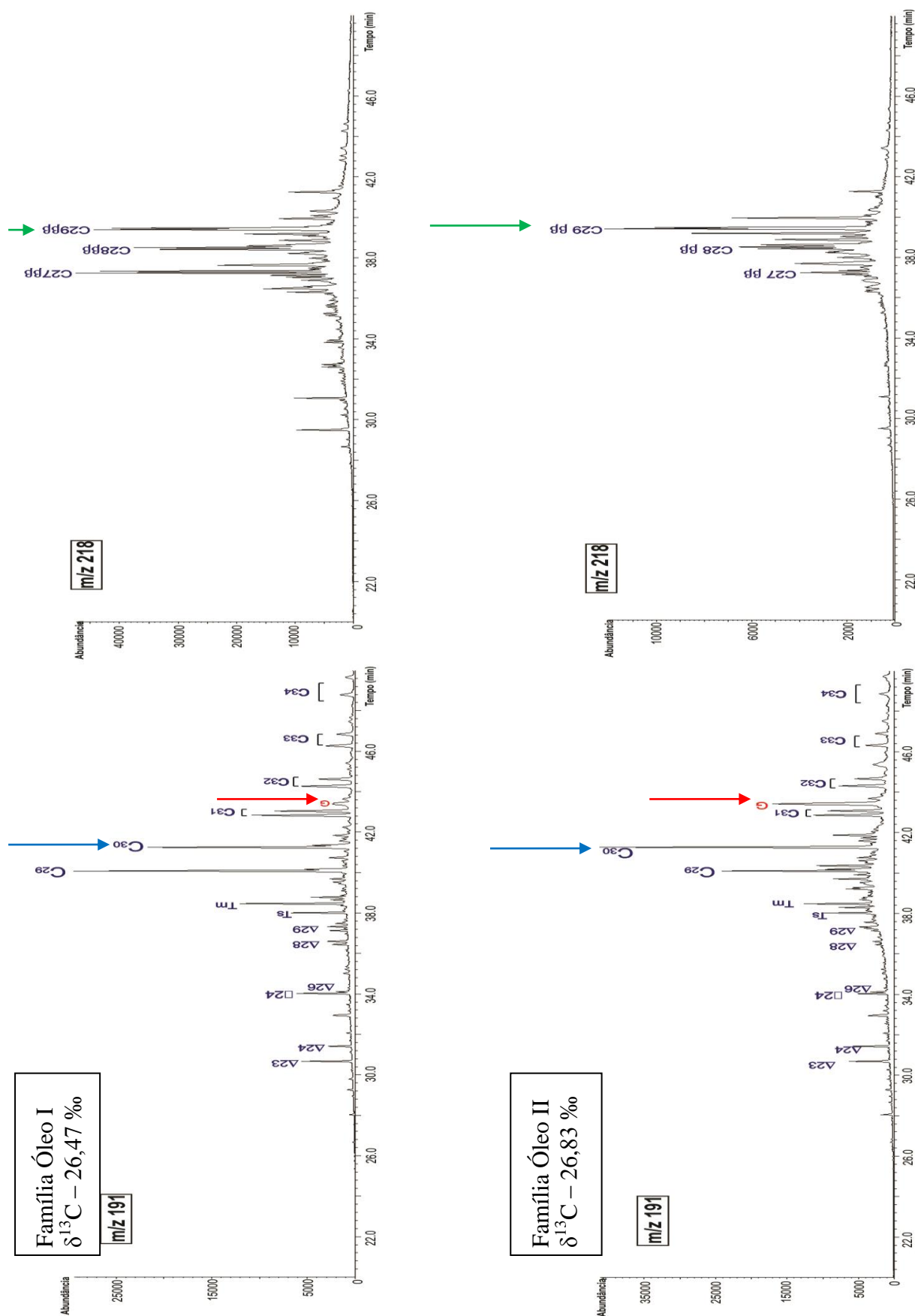


Figura 63 – Fragmentograma m/z 191 e 218 mostrando as principais características para cada uma das famílias de óleo.