

3 Base Teórica

3.1 Introdução

O petróleo é uma mistura sólida, líquida e gasosa, complexa constituída principalmente de hidrocarbonetos e compostos heteroatômicos. Os principais grupos de componentes dos petróleos são os (1) hidrocarbonetos saturados (parafinas) os (2) hidrocarbonetos aromáticos, as (3) resinas e os (4) asfaltenos. Apresenta, frequentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre, além de pequenas quantidades de níquel, vanádio e outros elementos. Quando o teor de enxofre está acima de 1% nos petróleos, estes são considerados de elevado teor. Este elemento ocorre com mais frequência nas séries carbonato-evaporíticas do que nas séries clásticas (TISSOT e WELTE, 1984).

A matéria orgânica marinha, usualmente, gera petróleo parafínico-naftênico ou aromático-intermediário. A matéria orgânica terrestre, derivada de plantas (pólenes, esporos, cutículas e ceras), gera petróleo parafínico ou às vezes parafínico-naftênico.

A matéria orgânica proveniente de algas lacustres pode ser retrabalhada por bactérias e relativamente enriquecida em lipídios, os quais, através de processos termoquímicos, originam petróleos com elevado teor de alcanos lineares (*waxyoil*).

Para a melhor avaliação sobre a origem do petróleo e do seu desenvolvimento, a geoquímica orgânica, através de questionamentos surgidos durante a exploração petrolífera, entre os anos de 1965 e 1985, estudou o mecanismo de formação do óleo e do gás natural levando em consideração a teoria sobre a origem orgânica do petróleo (DURAND, 2003).

Inicialmente a geoquímica foi utilizada apenas como ferramenta, porém, tornou-se uma ciência autônoma após a década de 60.

Rochas geradoras são rochas sedimentares, que tem como componente principal a parte mineral inorgânica, normalmente de granulação fina, sendo apenas uma pequena fração, representada efetivamente por conteúdo orgânico. Constituem anomalias naturais, com alto conteúdo orgânico e onde a matéria orgânica rica em hidrogênio é termicamente transformada em petróleo (RODRIGUES, 1995), podendo chegar a 25% de COT.

O querogênio e o betume são os principais constituintes da matéria orgânica, correspondendo, respectivamente, as suas partes insolúvel e solúvel. O correspondente insolúvel da matéria orgânica é constituído por matéria orgânica amorfa, lenhosa, esporos, pólenes, algas e toda a parte sólida da matéria orgânica. O betume (ou extrato orgânico)

corresponde à parte solúvel e guarda as características da matéria orgânica que o originou e as do seu local de formação (TISSOT e WELTE, 1984).

3.2 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico por ter densidade próxima a da argila se comporta como tal, no ciclo sedimentar, se concentrando em rochas de granulação fina, como folhelhos, margas e calcilutitos impuros. Contudo, esta concentração ocorre de forma diferenciada em cada rocha (RODRIGUES, 1995).

O binômio, produtividade e preservação da matéria orgânica são determinantes na concentração de carbono orgânico na rocha sedimentar. Outros fatores como a taxa de sedimentação, também afetam a quantidade de matéria orgânica e, conseqüentemente, o teor de matéria orgânica.

3.3 Produtividade Biológica Primária

A matéria orgânica aquática tem sua origem principal em organismos fotossintetizadores, o fitoplâncton, composto em sua maioria por algas unicelulares. O aumento da produtividade primária depende da disponibilidade de nutrientes, principalmente, nitratos e fosfatos na zona fótica. A proliferação do fitoplâncton ajuda a sustentar o ecossistema composto por zooplânctons, peixes e etc. Estes organismos ricos em lipídios, se preservados nos sedimentos, servirão como a matéria prima para a geração de óleo e gás (RODRIGUES, 1995).

A matéria orgânica de origem terrestre também pode ser transportada para o meio aquático, contribuindo para enriquecimento de carbono orgânico na rocha. Porém, muitos casos, o baixo conteúdo de hidrogênio nas suas ligações químicas, faz que o mesmo não seja efetivo na geração de óleo, sendo mais propícia para gás.

3.4 Preservação da Matéria Orgânica

As variações do nível do mar além de interferirem na taxa de sedimentação, também influenciam na preservação da matéria orgânica. Nas subidas relativas do nível do mar, extensas áreas da bacia se posicionam em níveis onde ocorre redução da turbulência causada pelas ondas, propiciando a estratificação da água, tornando o fundo anóxico (TYSON, 1996).

A condição de anoxia do fundo é primordial na preservação da matéria orgânica, já que sua oxidação pelas bactérias aeróbicas é a maior responsável por sua degradação (figura 18). Outros fatores que contribuem para a sua destruição são retrabalhamento dos sedimentos pela fauna bentônica, produzindo bioturbações, que facilitam a difusão de oxidantes utilizados na decomposição orgânica por bactérias anaeróbicas.

Até certo ponto, o aumento da taxa de sedimentação pode atuar positivamente na preservação da matéria orgânica, diminuindo o tempo disponível para a ação das bactérias aeróbicas e dos organismos bentônicos (RODRIGUES, 1995).

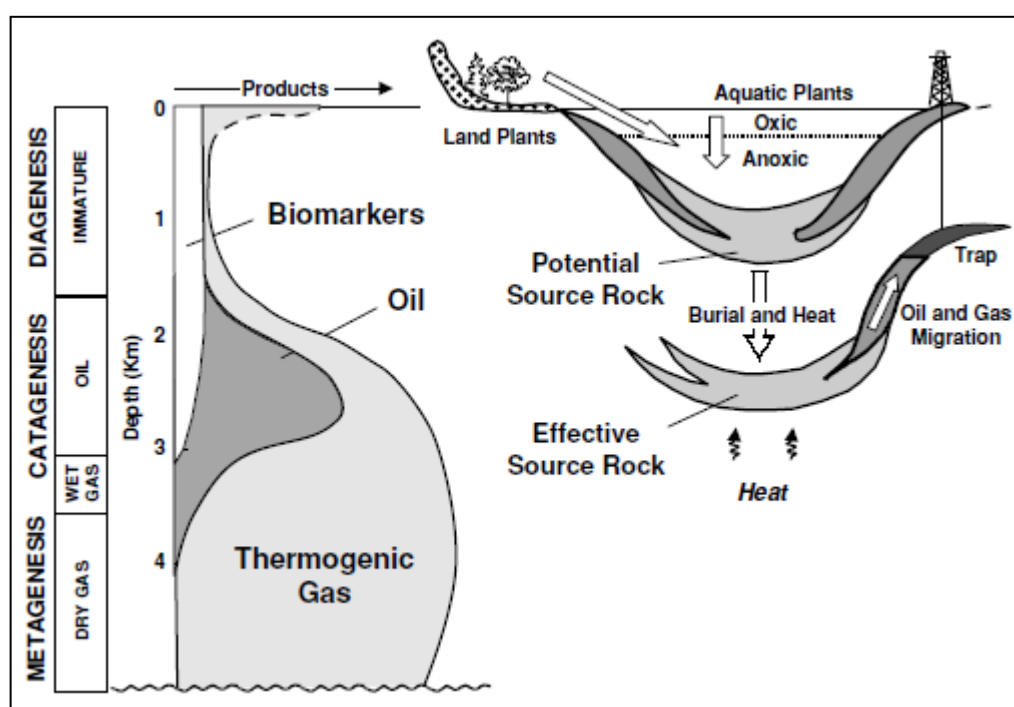


Figura 18 – Evolução geral da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.
Fonte: PETERS e MOLDOWAN (2005).

3.5 Taxa de Sedimentação

Um dos fatores que controla a taxa de sedimentação é a variação relativa do nível do mar. No trato de sistema transgressivo, onde o nível do mar está subindo, há a criação de novos espaços de acomodação, causando a diluição dos sedimentos clásticos na bacia e a conseqüente concentração da matéria orgânica, que tem seu máximo na superfície de inundação máxima. Enquanto no trato de sistema de mar alto ocorre a progradação clástica, que por sua vez causa a diluição da matéria orgânica, diminuindo a concentração de matéria orgânica nos sedimentos.

3.6 Enxofre Total

A razão entre carbono orgânico e o enxofre total tem sido usada com eficiência para distinguir o ambiente deposicional em termos da presença de oxigênio (marinho normal) ou de ácido sulfídrico – H_2S (condições anóxicas) (LEVENTHAL, 1983).

O H_2S é produzido por bactérias anaeróbicas sulfato redutoras, que reagem com o ferro originando a pirita (FeS). Em ambiente oxidante, este processo ocorre após a sedimentação (diageneticamente), abaixo da interface água-sedimento e resulta numa proporcionalidade entre o carbono orgânico e o enxofre total. Em ambiente anóxico, devido ao processo de estratificação da coluna d'água e deficiência da oxigenação de fundo, o H_2S é formado acima da interface água-sedimentos, dando origem a pirita singenética que irá se somar a pirita originada durante a diagênese. Este efeito pode ser percebido pela elevação nos valores de enxofre total em comparação ao total de carbono orgânico (RAISWELL et al., 1985).

Contudo, a variação da concentração de enxofre nos sedimentos não é só dependente da presença ou não de oxigênio e da quantidade da matéria orgânica. Fatores como o tipo da matéria orgânica e disponibilidade de sulfatos são limitantes no processo de sulfato-redução bacteriana, enquanto a disponibilidade de ferro seria necessária para a formação da pirita (CHOUDHURY e NOBLE, 1996).

3.7 Pirólise *Rock-Eval*

Corresponde ao método físico-químico mais usado para caracterizar os tipos de querogênios e também fornecer os seus respectivos potenciais de geração.

A utilização dos dados de pirólise (picos S_2 e S_3) com aqueles de carbono orgânico (COT) permite calcular os valores dos índices de hidrogênio ($IH = S_2/COT \times 100$) e de oxigênio ($IO = S_3/COT \times 100$), que correspondem, aproximadamente, às relações H/C e O/C da análise elementar do querogênio.

Colocando estes dados num diagrama tipo "Van Krevelen", considerando o caso de amostras termicamente pouco evoluídas, é possível diferenciar quatro tipos básicos de querogênio (ESPITALIÉ et al., 1977; Brooks, 1981) (figura 19):

-querogênio tipo I: rico em hidrogênio e pobre em oxigênio, correspondendo por sua composição ao melhor tipo de matéria orgânica para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos;

-querogênio tipo II: menos rico em hidrogênio que o tipo precedente, mas ainda adequado à formação de grandes volumes de hidrocarbonetos;

-querogênio tipo III: agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos, mesmo assim com um potencial de geração bem inferior ao dos querogênios tipos I e II.

-querogênio tipo IV: engloba a matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para geração de óleo ou gás.

Com a evolução térmica da matéria orgânica, inicialmente ocorre a formação de CO₂ e posteriormente de hidrocarbonetos, representando, respectivamente, perdas mais acentuadas de oxigênio e hidrogênio do querogênio. Assim, o aumento de maturação produz um deslocamento dos pontos em direção ao vértice no diagrama de "Van Krevelen", tornando cada vez mais difícil a identificação do tipo de querogênio original.

Por outro lado, também é possível fazer uma avaliação semi-quantitativa do potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra de rocha, utilizando-se os valores de IH (mg HC/g COT) (Tabela 1) e do pico S₂ (mg HC/g rocha) (Tabela 2). As escalas sugeridas para cada um dos casos são as seguintes (ESPITALIÉ et al., 1985):

Tabela 1 – Índice de hidrogênio e tipo de hidrocarboneto gerado.

IH (mg HC/g COT)	Tipo de Hidrocarboneto gerado
< 200	Potencial para gás
200 - 300	Potencial para gás e condensado.
> 300	Potencial para óleo.

Fonte: ESPITALIÉ et al., (1985).

Tabela 2 – Potencial gerador (S_2), e potencial de geração de hidrocarboneto.

S_2 (mg HC/g rocha)	Potencial Gerador
< 2,0	Baixo potencial gerador.
2,0 - 5,0	Moderado potencial gerador.
5,0 - 10	Bom potencial gerador.
> 10	Excelente potencial gerador.

Fonte: ESPITALIÉ et al., (1985).

Como a geração se processa as expensas do potencial gerador inicial (pico S_2), é necessário ter-se em mente que com o aumento da maturação os valores de S_2 e IH decrescerão, representando os potenciais geradores residuais relativos ao grau de evolução térmica alcançado pela matéria orgânica. Assim, torna-se importante associar sempre essas informações com aquelas relativas a evolução térmica da matéria orgânica.

A importância desse método reside na possibilidade de monitorar, de uma maneira relativamente rápida e adequada, os diferentes tipos de querogênio, uma vez que as amostras não necessitam qualquer tratamento químico prévio. No entanto, não oferece, como no caso da análise visual do querogênio, dados complementares sobre os diferentes componentes dessa matéria orgânica, nem sobre a origem dos mesmos.

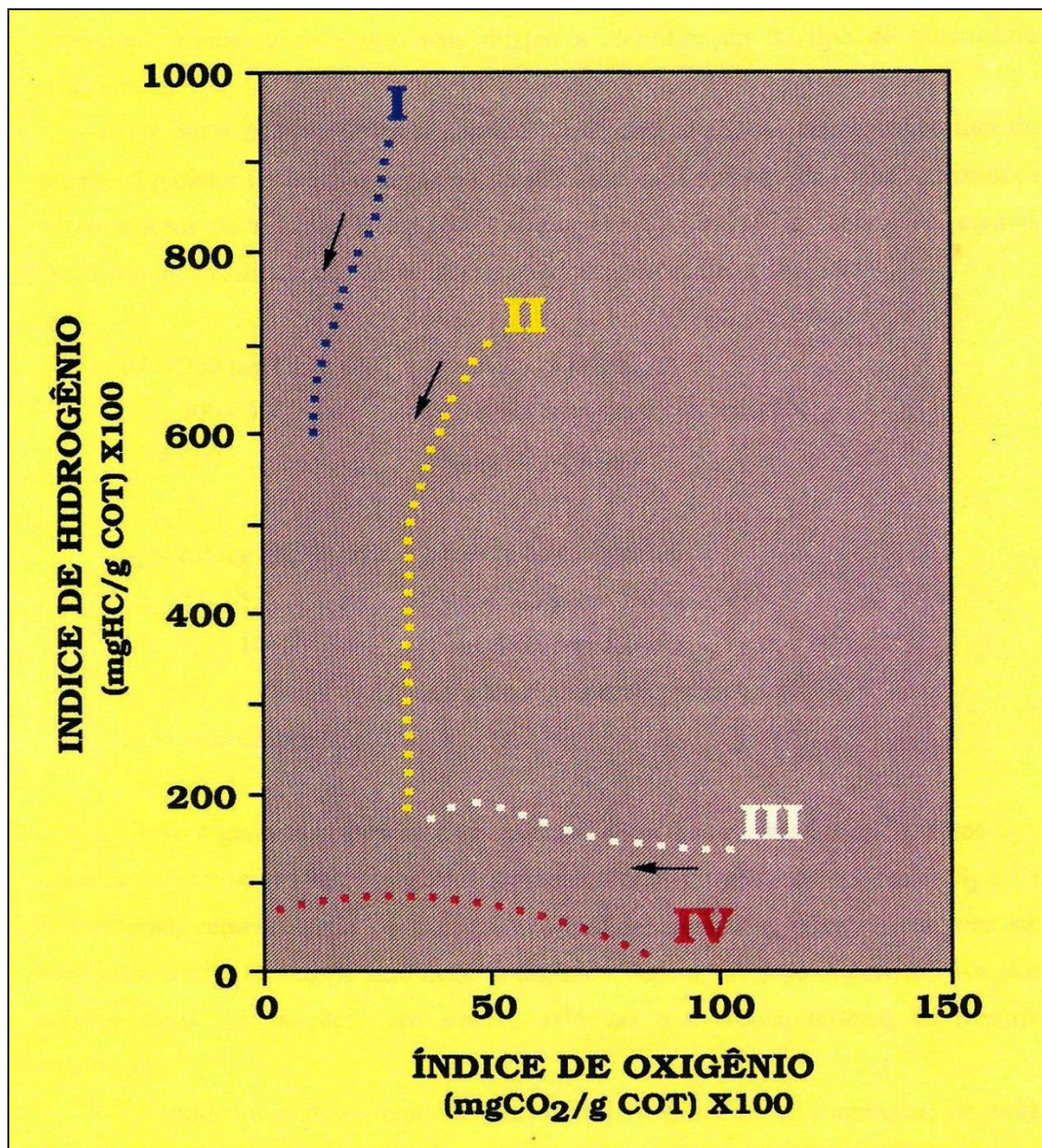


Figura 19 – Classificação e evolução térmica dos querogênios, segundo o diagrama tipo Van Krevelen. As setas indicam a evolução térmica crescente dos querogênios, tipos I, II, III e IV. Fonte: ESPITALÉ et al., 1985.

Esta análise permite também a obtenção de informações básicas sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica (ESPITALIÉ et al., 1977), utilizando os valores de Tmax, que correspondem a temperatura de máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento do querogênio (topo do pico S₂) (figura 17).

O aumento da maturação provoca não somente o decréscimo do pico S₂ pela geração crescente de hidrocarbonetos, mas também um deslocamento deste pico em direção a temperaturas mais elevadas. Os valores de Tmax são influenciados por fatores como, tipo do querogênio, mudanças na matriz mineral e grau de soterramento, podendo-se considerar, limites de maturidade que os sedimentos podem alcançar (Tabela 3).

Tabela 3 – Evolução térmica dos sedimentos e o estágio de maturidade de acordo com a temperatura alcançada.

Tmax	Maturidade
< 440 °C	imaturo
440 -470 °C	maturo
> 470 °C	senil

Fonte: ESPITALIÉ et al., (1985).

Em níveis de evolução térmica elevados, principalmente para os querogênios dos tipos I e II, o pequeno tamanho e a forma do pico S₂ dificultam a obtenção de valores de Tmax com uma precisão desejável, tornando este método pouco adequado às interpretações.

A utilização dos dados dos índices de hidrogênio (IH= S₂/COTx100) e oxigênio (IO= S₃/COTx100) num diagrama tipo Van Krevelen, também possibilita seguir o efeito da evolução térmica para cada um dos tipos básicos de querogênio (figura 19). O aumento da maturação da matéria orgânica provoca uma perda de oxigênio e hidrogênio, com o deslocamento das amostras mais evoluídas termicamente em direção ao vértice do diagrama.

3.8 Biomarcadores

Fósseis químicos, nome cunhado pela primeira vez por Englton e Calvin (1967), marcadores biológicos ou biomarcadores, são compostos orgânicos derivados de organismos vivos, recentes ou pretéritos, encontrados na natureza em rochas ou sedimentos que mostram pouca ou nenhuma mudança na estrutura, em relação às moléculas originais encontradas nos

organismos vivos (PETERS e MOLDOWAN, 1993), são, por exemplo, os alcanos lineares, isoprenóides, esteranos e terpanos (Tabela 4).

Tabela 4 - Precursores de alguns biomarcadores.

Biomarcador	Precursor
Esteranos	Algas
Hopanos	Bactérias
Terpanos Tricíclicos	Algas (Tasmáceas)
C30 Esteranos	Algas crisófitas
18 α (H)-oleanano	Angiospermas
β -Caroteno	Algas
28,30 - Bisnorhopano	Bactérias sulfatorredutoras
Gamacerano	Bactérias Halofílicas

Fonte: PETERS e MOLDOVAN, 1993 apud GAMA, 201.

De maneira geral, os hidrocarbonetos são os mais estudados e entre eles, os alcanos lineares, hidrocarbonetos aromáticos e os seus produtos não saturados. Outras classes de compostos como esteróis, alcoois, ácidos graxos e porfirinas também são usados como biomarcadores, porém com a diagênese e evolução térmica, eles são transformados em hidrocarbonetos, através de uma série de mudanças químicas e bioquímicas (Mackenzie, 1984). No entanto as mudanças mais significativas são causadas pela elevação da temperatura (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Sempre existiu uma certa tendência de calibrar as medidas de maturação orgânica fornecida pelos marcadores biológicos, com os indicadores mais utilizados nas medidas de evolução térmica da matéria orgânica, como exemplo a reflectância da vitrinita. As reações moleculares mais empregadas nas medidas de maturação, geralmente se completam entre os valores de reflectância 0,7% e 0,9%. Ao mesmo tempo, estudos da razão relativa de certas reações sugerem que tais calibrações sobre muitas bacias sedimentares seriam incorretas (MACKENZIE et al., 1982). Assim, parece mais adequado efetuar essas medidas em intervalos geoquimicamente homogêneos ou em óleos de mesma origem, considerando cada

bacia como portadora de uma história térmica diferente. As relações moleculares mais utilizadas neste estudo são discutidas a seguir.

Como o esqueleto molecular orgânico durante a diagenese não sofre alteração, não sendo assim descaracterizado, torna-se um fóssil químico, podendo prover importantes informações paleambientais, além de serem importantes ferramentas na correlação óleo-óleo, óleo-rocha geradora. Por fim, os biomarcadores também podem ser utilizados para a melhor compreensão da cinética da geração do petróleo e da história termal das bacias sedimentares (HUNT, 1996 apud SÁ, 2004).

A composição química do petróleo depende basicamente da composição química da matéria orgânica que lhe deu origem. Por sua vez, a composição química da matéria orgânica depende de diversos fatores, entre os quais estão as condições químicas e físicas do meio ambiente onde se desenvolveram e foram preservados (RODRIGUES, 2004).

3.8.1 Alcanos Lineares

São acíclicos, saturados e sem ramificação, também chamados de parafinas ou hidrocarbonetos saturados. Na análise CG-EM podem ser monitorados através do íon m/z 85 (figura 20). Contém apenas carbono e hidrogênio na sua composição, e obedecem a fórmula química C_nH_{2n+2} . Com a variação do n origina-se a série homóloga dos n -alcanos, que tem fragmentação preferencial no íon m/z 85 (figura 20).

A abundância dos alcanos lineares de massa molecular baixa (nC_{15} , nC_{16} , nC_{17} , nC_{18} e nC_{19}), termicamente pouco evoluídos, indicam origem de fitoplanctons e algas bentônicas, e a predominância dos hidrocarbonetos nC_{17} e nC_{18} é tipicamente atribuída a algas e a cianobactérias (HUNT, 1996).

Já alcanos lineares de cadeia longa com predominância de imparidade são geralmente atribuídos a plantas superiores (EGLINTON e HAMILTON, 1963 *in* SCHWAB e SPANGENBERG, 2004) ou algas não marinhas em ambientes lacustres de água doce (GELP et al., 1970; MOLDOWAN et al., 1985 e TISSOT e WELTE, 1984). Quando especificamente os compostos nC_{23} a nC_{38} são mais abundantes, atribui-se sua origem a ceras de plantas superiores, e a cutículas de plantas vasculares (EGLINTON e HAMILTON, 1967 *apud* HUANG et al., 2003), embora as contribuições de algas não possam ser descartadas (ALLARD et al., 2002). Já a predominância de alcanos lineares com paridade, representa ambientes anóxicos, carbonáticos ou evaporíticos (TISSOT e WELTE, 1984).

A preferência por cadeias de números pares ou ímpares geralmente é característica de sedimentos imaturos. Em óleos não é notada tal preferência (BRAY e EVANS, 1961). O aumento da maturação provoca uma mudança na configuração dos cromatogramas com deslocamento da predominância dos alcanos para compostos de mais baixo peso molecular. Já a biodegradação ataca principalmente os n-alcanos de mais baixo peso molecular, configurando assim um gradativo aumento dos compostos de mais alto peso molecular (WINTERS e WILLIAMS, 1969). O decréscimo de n-alcanos voláteis (<C₁₅), pode também pode estar relacionado a baixa maturidade termal, efeitos da migração (separação de fases), perda na evaporação (efeito climático) ou lavagem por água (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

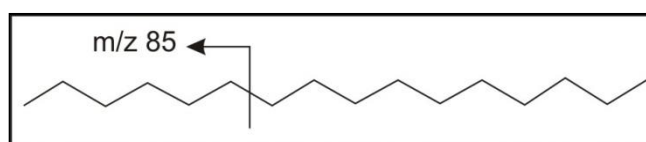


Figura 20 - Estrutura molecular do n-alcano com 16 átomos de carbono e sua fragmentação preferencial no íon m/z 85.

Fonte: Peters e Moldovan (1993).

3.8.2 Isoprenóides

A estrutura básica dos biomarcadores é composta pelos isoprenóides, que são hidrocarbonetos saturados acíclicos, formados biossinteticamente por unidades de isopreno (metilbutadieno) (WAPLES e MACHIHARA, 1991). A série mais comum dos isoprenóides é a dos regulares, com composto de até C₄₀, incluindo o pristano e o fitano (PHILP, 1985).

Todos os organismos, desde a bactéria até o homem, sintetizam ou necessitam destes compostos. Estes compostos também são as unidade básicas que originam os terpanos, esteranos e os hidrocarbonetos cíclicos (PETERS e MOLDOWAN, *op cit.*).

3.8.3 Isoprenóides pristano e fitano

A razão pristano/fitano (P/F) tem sido usada como indicador das condições de oxidação (redox) do ambiente deposicional. Para alguns autores como BROOKS et al., (1969); POWEL e MCKIRDY, (1973) e DICYK et al., (1978), ambos, pristano e fitano, são

originados do radical fitol da cadeia da clorofila. Na presença de oxigênio o fitol seria oxidado a ácido fitênico, que após sua descarbonização produziria o pristano. Já na ausência de oxigênio o fitol seria desidratado, produzindo fitadienos, os quais poderiam ser hidrogenados a fitano (figura 21). Esse fato deu origem a interpretação utilizada até hoje: razões $P/F < 1$ seriam características de ambientes deposicionais anóxicos, enquanto razões de $P/F > 1$ seriam provenientes de ambientes deposicionais óxidos. Contudo, de acordo com Koopmans et al. (1999), existem problemas relativos ao uso da relação P/F como indicador das condições redox do ambiente deposicional, pelo fato da clorofila não ser a única fonte de pristano e fitano. Na figura 21, podem ser vistos alguns precursores alternativos para pristano, como tocoferóis (GROOSSENS *et al.*, 1984) e zooplâncton (BLUMER *et al.*, 1969 *apud* KOOPMANS *et al.*, *op cit.*). Discute-se ainda que lipídios provenientes de archeobactérias podem ser outra fonte de pristano e fitano (ROWLAND, 1990; NAVALE, 1994). Ainda pode ser citado o fato da razão P/F mudar significativamente com aumento da maturidade térmica (ALEXANDER *et al.*, 1981). De acordo com Hugles (1995) *in* Koopmans et al., (*op. cit.*) dados empíricos sugerem que o ambiente deposicional e a litologia estão associados a valores específicos da razão P/F. Valores menores que 1 estariam associados a carbonatos marinhos, valores entre 1 e 3 a folhelhos marinhos. Peters & Moldowan (1993) alertam para a dificuldade do uso da relação P/F na interpretação das condições redox do paleoambiente para valores entre 0,8 a 2,5.

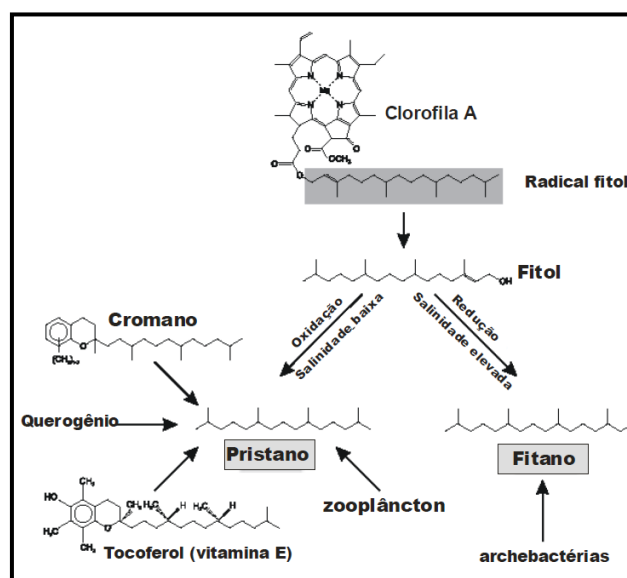


Figura 21 - Origem do pristano e do fitano em ambiente sedimentar
Fonte: FRIMMEL *et al.*, 2004.

3.8.4 Isoprenóides pentametileicosano (iC_{25}) e esqualano (iC_{30})

Os isoprenóides acíclicos iC_{25} (2,6,10,15,19-pentametileicosano) e iC_{30} (esqualano) são considerados biomarcadores de ambientes hipersalinos, por serem derivados de arqueobactérias halofílicas (BRASSEL et al., 1981; MOLDOWAN et al., 1985) (figura 22). A presença destes compostos em alta proporção relativa, associada à baixa razão pristano/fitano em ambientes não redutores, também constitui boa evidência de uma fonte de arqueobactérias, mais especificamente halofílica, para o fitano (RODRIGUES, 1995). Para o monitoramento das variações das concentrações relativas dos isoprenóides citados foram utilizadas as razões: iC_{25}/nC_{22} e iC_{30}/nC_{26} .

Mello et al. (1993), identificaram proporções elevadas destes compostos em conjunto com gamacerano e fitano em ambientes hipersalinos lacustrinos e marinhos em bacias mesozóicas brasileiras.

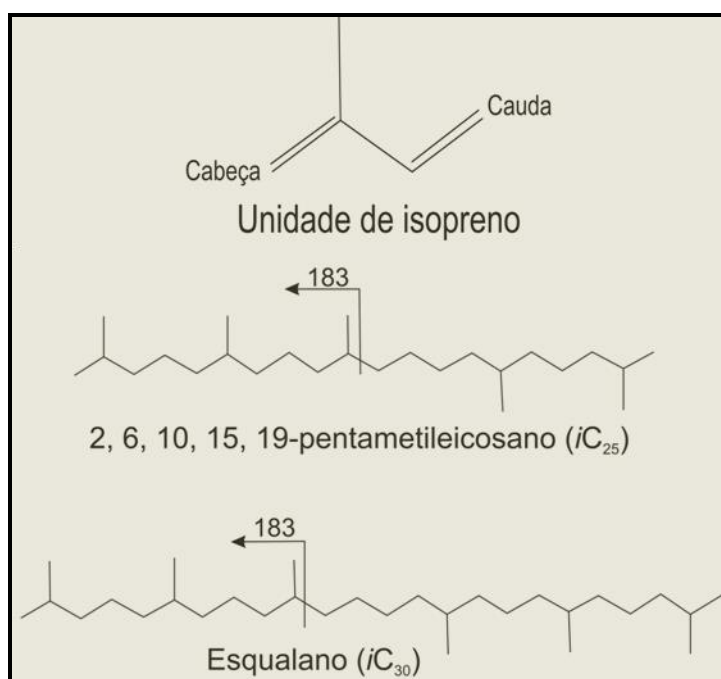


Figura 22 - Estrutura molecular do isopreno e dos isoprenóides citados.
Fonte: Modificado de PETERS e MOLDOWAN, (1993).

3.8.5 – Terpanos

Os terpanos são derivados principalmente de bactérias e são utilizados frequentemente como indicadores das condições deposicionais e diagênese (WAPLES e MACHIHARA, 1991). São compostos cíclicos derivados de lipídios das membranas de bactérias (seres procariontes) (OUSISSON et al., 1982). Possuem fragmentação principal no anel C, liberando o íon molecular m/z 191 (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os terpanos podem ser divididos em três famílias distintas, os tricíclicos, tetracíclicos, que possuem três e quatro anéis, respectivamente e os mais estudados, os pentacíclicos, que possuem cinco anéis (WAPLES e MACHIHARA, 1991) (Figura 23).

O terpano pentacíclico $17\alpha(H)21\beta(H)$ C_{30} hopano ou simplesmente C_{30} hopano, por ser um terpano mais abundante na maioria das amostras, é utilizado como composto de referência para comparação com outros terpanos.

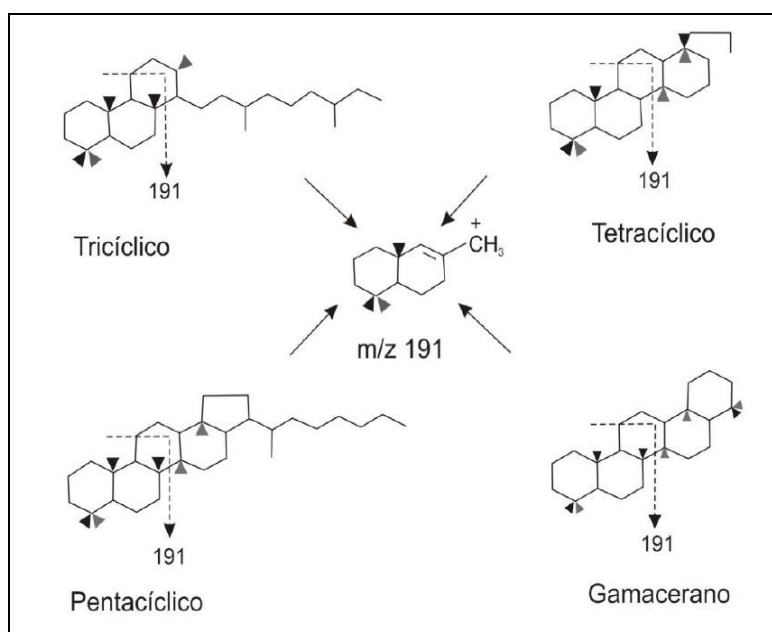


Figura 23 – Estrutura do terpano pentacíclico com fragmentação preferencial no íon m/z 191
Fonte: PETERS e MOLDOWAN, 1993.

3.8.6 – Terpanos Tricíclicos

A série dos terpanos tricíclicos, também chamados de 13β (H), 14α (H) cheilantanos, que abrange do C_{19} ao C_{30} , é encontrado em muitos óleos e betumes (AQUINO NETO et al., 1983). O homólogo C_{23} é normalmente o mais proeminente dos terpanos tricíclicos (Aquino NETO et al., 1983; CONNAN et al., 1980, SIERRA et AL., 1984), embora em amostras com composição de matéria orgânica terrestre, esse composto seja menos dominante (AQUINO NETO et al., 1983).

3.8.7 Terpanos Tetracíclicos

A abundância do terpano tetracíclico C_{24} é relacionada tanto a ambientes deposicionais carbonáticos e evaporíticos (PALACAS et al., 1984; CONNAN et al., 1986), como também a matéria orgânica de origem terrestre (PHILP e GILBERT, 1986). É o mais comum dos terpanos tetracíclicos, seguido pelos homólogos C_{25} e C_{27} (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os terpanos tetracíclicos da série 17,21-secohopano ocorrem em muitos óleos e betumes e são possivelmente derivados da ruptura termal ou microbial do anel E, em hopanos ou precursores hopanóides. Entretanto, a biossíntese em bactérias pode ser considerada como uma outra possibilidade de origem para os terpanos tetracíclicos.

3.8.8 Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos são divididos em hopanoides (17α (H) e 21β (H) hopanos) e nonhopanóides. Os hopanóides possuem a configuração 17α (H), 21β (H) e predominam sobre seus epímeros moretanos, de configuração 17β (H) 21α (H) (figura 24), por serem mais estáveis termodinamicamente. Assim, o decréscimo dos valores moretano/terpano pode indicar uma elevação da evolução térmica (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

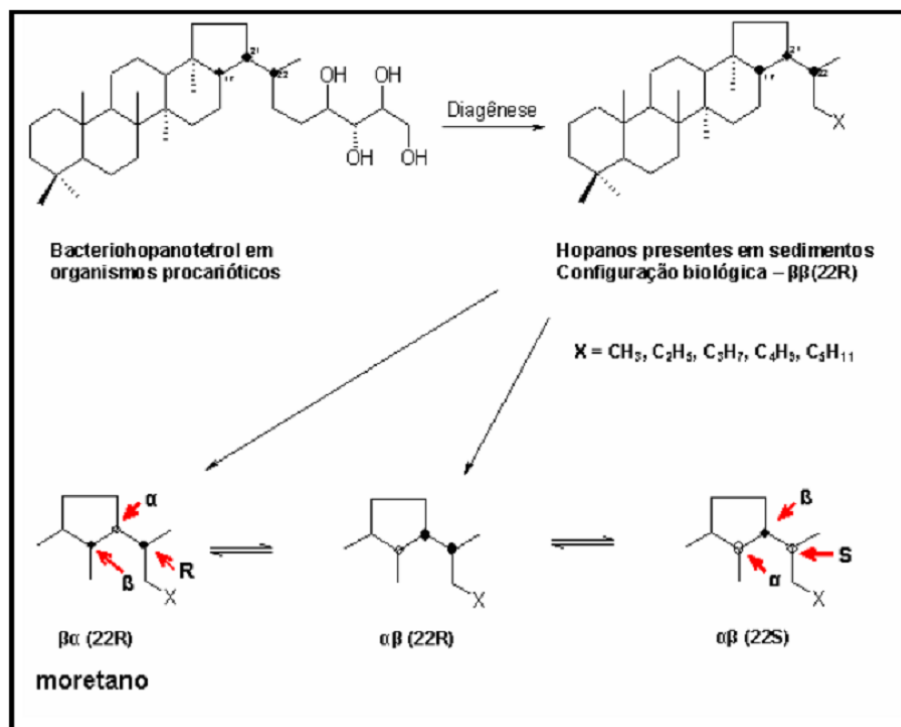


Figura 24 - Esquema de origem dos homopanos a partir da bacteriohopanotetrol.
Fonte: PETERS e MOLDOWAN, (1993).

A origem da matéria orgânica e o ambiente deposicional também podem influenciar na abundância relativa de moretanos e terpanos. Valores elevados da razão moretano/hopano foram relacionados a ambientes hipersalinos, (RULLKOTTER e MARZI, 1988) e a fácies orgânica dominada pela matéria orgânica terrestre (CONNAN et al., 1986).

Os compostos mais comuns dos terpanos pentacíclicos são os hopanos, dos quais os mais frequentes são aqueles que contêm de 27 a 35 átomos de carbono e formam uma série homóloga com a configuração 17α (H) e 21β (H).

Em geral todo o hopano produzido biologicamente é na forma 22R (formando os homohopanos ou hopanos estendidos), os quais possuem um carbono no centro quiral (C-22), onde pode existir tanto o epímero 22R, quanto o 22S. No entanto, com o aumento da maturidade da matéria orgânica, são produzidos os epímeros 22S (WAPLES e MACHIYARA, 1991). Por este motivo, a relação entre 22S e 22R pode ser utilizada como indicativo de evolução térmica. No entanto, esta relação atinge seus valores máximos antes do início da fase de geração de hidrocarbonetos ($R_0=0,60\%$).

O significado paleoambiental dos moretanos ainda não é entendido completamente. Eles podem ter uma origem microbial como os hopanos, mas também podem ter origem nas plantas superiores (RULLKOTTER e MARZI, 1988; RAMANAMPISOA et al., 1990).

Hopanos com mais de 30 átomos de carbonos são comumente chamados de homopanos, onde o prefixo homo- se refere ao grupo metileno ligado ao C30 hopano. Os hopanos estendidos ou homopanos (C₃₁- C₃₅) são originados do bacteriohopanetetrol e outros polifuncionais C₃₅ hopanoides comuns em micro-organismos procariontes (OURISSON et al., 1979). A distribuição mais comum dos homopanos, usualmente presentes em fácies clásticas, apresenta-se com a diminuição gradativa de abundância a partir do homopano C₃₁- C₃₅. Concentrações maiores de homopano C₃₅ foram associadas a carbonatos marinhos e evaporitos (PHILP e GILBERT et al., 1986; FU JIAMO et al., 1986; CONNAN et al., 1986), assim como concentrações anormalmente altas dos hopanos estendidos C₃₂ e C₃₄ (FU JIAMO et al., 1986; BRASSEL et al., 1988).

As notações α e β indicam se os átomos de hidrogênio estão acima ou abaixo do anel, respectivamente. Hopanos com o 17 α , 21 β (H) de configuração ($\alpha\beta$) na série C₂₇–C₃₅ são característicos de petróleo por que seriam termodinamicamente estáveis comparados com outros epímeros das séries ($\beta\beta$ e $\beta\alpha$). A série $\beta\beta$ geralmente não é achada no petróleo, pois é termodinamicamente instável durante a catagênese. Hopanos da série $\alpha\alpha$ não são produzidos naturalmente sendo improvável sua ocorrência acima dos níveis traços no petróleo (BAUER et al., 1983).

Frequentemente, outros terpanos são encontrados nos óleos e extratos orgânicos, como o Tm (Trisnorhopano) e o Ts (Trisnorneohopano), o gamacerano e outros.

Segundo Rodrigues (2004), altas proporções dos compostos C₂₇ (17 α)-trisnorhopano (Tm), C₂₉ (17 α)-norhopano e C₃₁ (17 α)-hopano e moretanos configuram comumente petróleos e extratos orgânicos com grande contribuição de vegetais superiores.

3.8.9 – Terpanos C₂₇ (Ts e Tm)

Acredita-se que o composto 17 α (H)-trisnorhopano (Tm) seja produzido por processos apenas biológicos, enquanto seu isômero, 18 α (H)-trisnorneohopano (Ts), seja gerado nos sedimentos e rochas por processos diagenéticos ou térmicos. Assim, a relação Ts/Tm é frequentemente utilizada como indicador de evolução térmica (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Rulkotter e Marzi (1988), observaram que a razão Tm/Ts era menor em fácies

hipersalinas e Riva et al. (1989), observaram que esta mesma razão aumenta em folhelhos e decresce em fácies calcárias. Acreditava-se que o Ts era originado do Tm, no entanto isso não foi comprovado, e a fonte do Ts, não é conhecida (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Robinson (1987) descreve a tendência a valores baixos da relação Ts/Tm em óleos de proveniência de matéria orgânica de origem terrestre, valores médios em óleos marinhos e altos em lacustres. Contudo a relação entre a litologia e a razão Ts/Tm ainda não é clara (WAPLES e MACHIHARA, *op.Cit.*).

3.8.10 – Gamacerano

O gamacerano é também um composto de cinco anéis, ou seja, um terpano pentacíclico. A origem do gamacerano está relacionada a redução do composto tetrahymanol, um lipídio que compõe a membrana de diversos protozoários do gênero *Tetrahymena* (WAPLE e MACHIHARA, *op. Cit.*) de bactérias fototróficas (CASPI et al., 1968, HAVEN et al., 1989, KLEEMANN *et al.*, 1990) e, possivelmente, de outros organismos.

Concentrações elevadas de gamacerano indicam ambientes hipersalinos (MOLDOWAN et al., 1985; FU JIAMO et al., 1986). Justifica o uso do gamacerano como marcador de hipersalinidade pelo fato de que nessas condições é favorável a proliferação dos organismos produtores de tetrahymanol.

Apesar de óleos e betumes com altas razões gamacerano/C₃₀ hopano terem grande possibilidade de serem provenientes de ambientes deposicionais hipersalinos, a ausência do gamacerano não exclui essa possibilidade (MOLDOWAN et al., 1985).

3.8.11 Esteranos

Ao contrário dos terpanos, os esteranos são originados dos esteróis encontrados em membranas de organismos eucariotos, porém raros em organismos procariotos (VOLKMAN, 1986). Constituído basicamente por quatro compostos que contém 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono. Durante a diagênese os esteranos regulares originados evoluem para uma série são, chamados assim por diferirem apenas pela adição da unidade CH₂- (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Em geral a fragmentação dos esteranos ocorre na faixa do íon m/z 217 (fig. 25).

A isomerização dos esteranos ocorre durante a diagênese, sua configuração inicial é 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) e 20 $\alpha\alpha\alpha$ R(H) (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

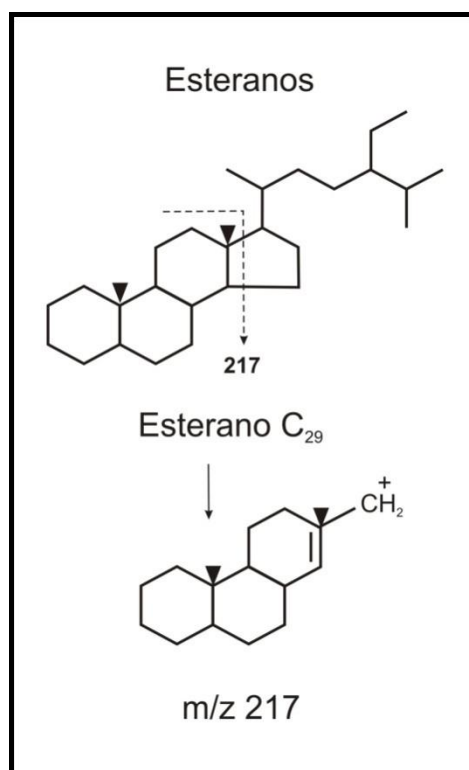


Figura 25 – Fragmentação preferencial dos esteranos no íon m/z 217.

Além dos esteranos regulares há também os diasteranos que são compostos originados dos esteranos, durante a diagênese e catagênese (maturação termal). Sua diferença é que possuem o grupo metil nos carbonos 5 e 14 e hidrogênios nos carbonos 10 e 13 (WAPLES e MACHIARA, 1991).

3.8.12 Relação Hopanos/Esteranos

A razão Hopano/esteroano pode refletir contribuições de organismos (principalmente algas) contra procariotos (bactérias) na formação da matéria orgânica que compõe a rocha geradora (PETERS & MOLDOWAN, op. Cit.).

Moldowan et al. (1985) relatam que altas concentrações de esteranos, com razões Hopano/esteroano ≤ 1 são típicos de matéria orgânica de origem marinha, com maiores contribuições de plâncton e algas bentônicas. Baixas concentrações de esteroano e razão

terpano/esterano elevadas seriam indicativas de origem terrestre e/ou retrabalhamento microbiano da matéria orgânica.

Neste trabalho utilizou-se a razão entre o composto mais abundantes dos terpanos, o C₃₀ hopano, e o mais abundante dos esteranos, o C_{29 $\alpha\alpha\alpha$} (R).

3.8.13 Esteranos Regulares C₂₇ - C₂₉ (átomos de carbono)

A relação em porcentagem entre os esteranos regulares C₂₇, C₂₈, e C₂₉ é usada para distinguir diferentes fácies orgânicas. Alta concentração de C₂₉ esterano comparada a C₂₇ e C₂₈ pode indicar matéria orgânica originada de plantas superiores (CZOCHANSKA ET AL. 1979 apud PETERS e MOLDOWAN, 1993). O C₂₉ e o C₂₇ esteranos, embora sejam mais comuns em vegetais superiores e algas, respectivamente, sua interpretação pode estar associada a outros indicadores de mesma origem (PETERS e MOLDOWAN, op. Cit.). O incremento relativo de C₂₇ esterano foi relacionado ao fitoplancton marinho, enquanto o enriquecimento de C₂₈ esterano poderia indicar grande contribuição de algas lacustres (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

3.8.14 Síntese com Possíveis Interpretações dos Biomarcadores

Tabela 5 – Resumo das interpretações dos biomarcadores para Ambiente Depositional.

Ambiente Depositional		
Razão P/F < 1	Anóxico, Salino	P. ex. Peters e Moldowan, 1993
Razão P/F > 1	Óxido, salinidade normal	P. ex. Peters e Moldowan, 1993
Aumento da proporção dos isoprenóides em relação aos alcanos lineares	Aumento da salinidade	P. ex. Peters e Moldowan, 1993
Aumento da razão dos terpanos tricíclicos C_{21}/C_{23} e C_{26}/C_{25}	Ambiente lacustre	Aquino Neto <i>et al.</i> , 1983
Aumento do terpano tetracíclico C_{24}	Ambiente carbonático e evaporítico	P. ex.: Palacas <i>et al.</i> , 1984
Terpanos tetracíclicos C_{25} - C_{27}	Ambiente carbonático e evaporítico	P. ex.: Connan <i>et al.</i> , 1986
Gamacerano	Ambiente hipersalino	Moldowan <i>et al.</i> , 1985
Aumento do terpano pentacíclico C_{28}	Ambiente Anóxico	P. ex.: Seifert <i>et al.</i> , 1978
Aumento da razão Ts/Tm	Ambiente hipersalino	P. ex.: Rullkötter & Marzi (1988)
Aumento dos terpanos pentacíclicos em relação aos tricíclicos e tetracíclicos	Ambiente hipersalino e/ou anóxico	P. ex.: Rodrigues 2004
Pentametilicosano (iC_{25}) e Esqualano (iC_{30})	Ambiente hipersalino	Brassel <i>et al.</i> , 1981; Moldowan <i>et al.</i> , 1985
Razão $\alpha\beta/\alpha\alpha$ dos esteranos elevada	Ambiente hipersalino	Rullkötter & Marzi, 1988

Fonte: GAMA, 2011.

Tabela 6 – Resumo das interpretações dos biomarcadores para a Origem da Matéria Orgânica.

Origem da Matéria Orgânica		
Alcanos Lineares de cadeia curta (nC ₁₇ e nC ₁₈)	Algas e cianobactérias	P. ex.: Rodrigues, 2004
Alcanos Lineares de cadeia longa (nC ₂₃ e nC ₃₈)	Plantas superiores	P. ex.: Rodrigues, 2004
Terpanos	Bactérias	Ousisson <i>et al.</i> , 1982
Terpanos tricíclicos	Algas <i>Tasmanites</i>	Aquino Neto <i>et al.</i> , 1983
Terpano tetracíclico C ₂₄	Microbial	Waples e Machihara, 1991
Razão terpano tricíclico e pentacíclico	M.O. De bactérias ou algal (tricíclico) e Procariontes (hopanos)	Peters e Moldowan, 1993
Aumento dos terpanos tricíclicos C ₁₉ ao C ₂₀ e dos tetracíclicos C ₂₄ ao C ₂₇	Matéria Orgânica Terrestre	P. ex.: Rodrigues, 2004
Tm, pentacíclico C ₂₉ e Moretanos	Plantas Terrestres	P. ex.: Rodrigues, 2004
Terpano pentacíclico C ₃₁ αβ	M.O. Terrestre	P. ex.: Rodrigues, 2004
Esteranos	Algas	Volkman, 1986
Esterano C ₂₉	Plantas superiores	Huang & Meinschein (1979)
Esterano C ₂₈	Algas lacustres	Waples e Machihara, 1991
Esterano C ₂₇	Fitoplâncton Marinho	Waples e Machihara, 1991

Fonte: GAMA (2011).

3.8.15 Hidrocarbonetos Insaturados

Os hidrocarbonetos insaturados são compostos que possuem dupla ou tripla ligação covalente entre carbonos adjacentes.

Como não sofreram modificações moleculares, pois não foram submetidos a processo diagenéticos, apresentam o mesmo peso e massa molecular de quando a sua biossintetização original. Sendo assim sua presença nos cromatograma indica a elevada imaturidade do material presente.

É possível identificá-los no GC-MS, onde nota-se a sua retenção preferencial sempre a esquerda do pico relativo à massa do hidrocarboneto saturado.

3.9 Estratigrafia de Sequências, aplicação em Bacias Intracratônicas e Reconhecimento de Ciclos Eustáticos.

Uma Sequência pode ser definida como sendo composta por uma relação de rochas sedimentares dentro de um arcabouço cronoestratigráfico de estratos relacionados genéticamente, o qual é limitado por superfícies de erosão ou não deposição, ou por suas concordâncias relativas (VAIL et al., 1977).

Cada sequência se forma num ciclo de variação do nível relativo do mar, não importando se a eustasia ou a tectônica for o fator dominante, ou se as correlações interbaciais e a curva global do nível do mar forem válidas. A principal consideração da estratigrafia de sequências é que as variações relativas do nível do mar (sem levar em conta a importância relativa da eustasia e da tectônica), operando em concerto com o fluxo sedimentar e a fisiografia da bacia, sejam os controles primários das sucessões estratigráficas (POSAMENTIER e ALLEN, 1999).

A aplicação da análise de uma sequência estratigráfica depende do reconhecimento das unidades segundo a hierarquia estratal. Inclui camadas, conjuntos de camadas, parasequências, conjunto de parasequências e limites de sequências, cronoestratigraficamente importantes, como uma superfície de erosão, não deposição e suas superfícies correlatas. Este método de análise estratigráfica contrasta com o uso de ciclos transgressivos e regressivos dos estratos para uma correlação regional do tempo e das fácies.

Neste trabalho será utilizado um testemunho de sondagem em correlação com os dados de perfilagem geofísica (raios gama e resistividade) para a delimitação de sequências de 4º ordem, e conseguinte.

Os limites de sequência são classificados como dos tipos 1 ou 2, a primeira está caracterizada por uma discordância erosiva, produzida por um considerável rebaixamento do nível do mar; o segundo tipo não possui erosão subaérea no limite inferior, apenas exposição, e acontece quando a taxa de subsidência é menor do que a de rebaixamento (VAIL et al., 1977).

Segundo Vail et al. (1992) *apud* Della Fávera (2001) as sequência ou ciclos podem ser divididas nas seguintes magnitudes, de menor para a de maior frequência identificadas no registro estratigráfico:

- 1º ordem - > 50 Ma - grandes episódios de invasão de sedimentos marinhos sobre as áreas cratônicas e deixam como produto as megassequências deposicionais.
- 2º ordem – 3 – 50 Ma - estão ligados ao desenvolvimento de grandes ciclos transgressivo-regressivos que caracterizam as supersequências e estão diretamente associados a variações na capacidade volumétrica das bacias oceânicas.
- 3º ordem – 0,5 – 3Ma - Internamente aos ciclos de segunda ordem, estão os de terceira ordem, que são entendidos como as unidades fundamentais da Estratigrafia de Sequências.
- 4º ordem – 0,08 – 0,5Ma
- 5º ordem – 0,03 – 0,08 Ma
- 6º ordem – 0,01 – 0,03 Ma

Os de quarta, quinta e sexta ordens refletem variações climáticas de mais alta frequência e correspondem aos Ciclos de Milankovitch, em que alterações periódicas de parâmetros orbitais da Terra, induzem mudanças no volume de gelo no planeta.

A partir dos ciclos de 4º ordem, observa-se um controle das variações orbitais da Terra. Os ciclos de 4º ordem estariam ligados às variações eustáticas controladas pela excentricidade orbital da Terra. As variações de 5º ordem representam periodicidades associadas por Milankovitch aos ciclos glacioeustáticos.

Bacias intracratônicas como a Bacia do Paraná, caracterizam-se por baixas taxas de subsidência estão classificadas, em sua maioria, como do tipo Rampa (Figura 26), com perfis muito suaves e diminutas lâminas d'água, o que resulta em pequena geração de espaço para a acomodação dos sedimentos. Suas sequências são, por isso, delgadas e extensas, poucas delas tem geometria deposicional reconhecível e as discontinuidades da sedimentação são expressas por superfícies de discordâncias praticamente horizontais e planas (LYNDSAY et al., 1993). O trato de sistema de mar baixo é de difícil reconhecimento. Desta forma, a sucessão estratigráfica nestas áreas é constituída de empilhamento de depósitos dos tratos de sistema transgressivo e de mar alto, limitados por superfícies de discordância de geometria plana. Assim as superfícies de inundação máxima praticamente coincidem com o limite de sequência.

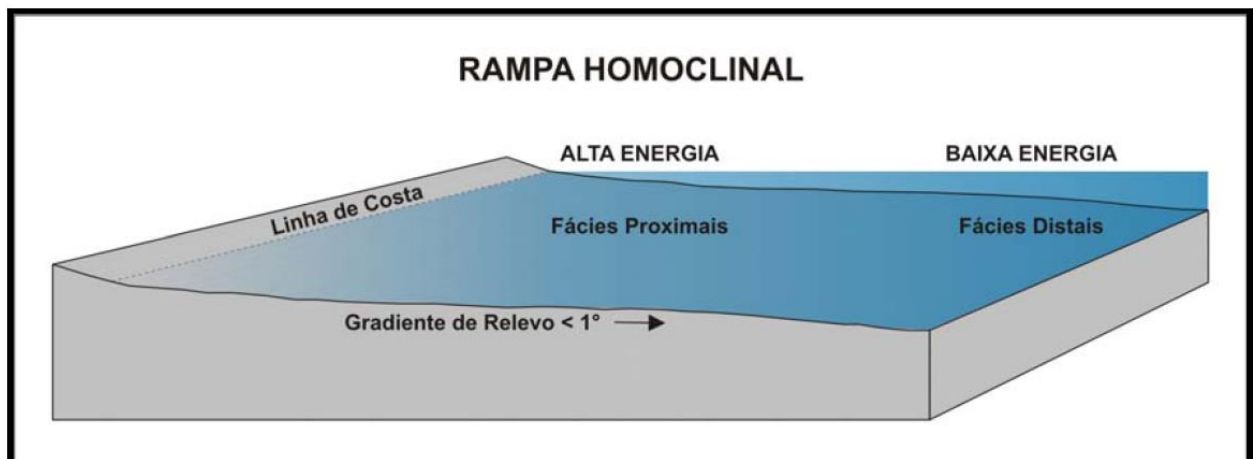


Figura 26 - Modelo de rampa homoclinal
Fonte: adaptado de READ 1982 e FLÜGEL 2004).

É importante ressaltar que pelo fato dessas bacias serem rasas, qualquer variação do nível do mar relativo provoca grandes inundações e exposições e neste contexto marinho raso são os tempestitos, ou depósitos de fácies de praia, os principais fácies dominantes (DELLA FÁVERA, 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A formação Irati no poço SC-20-rs

Neste capítulo discutiremos a Formação Irati, com base nos conceitos da estratigrafia de seqüências. Desta maneira foi possível dividir o poço em seqüências ou ciclos de 4ª ordem (VAIL et al. 1991). Esta formação está inserida no Grupo Passa Dois, um provável ciclo de 3ª Ordem e, que por sua vez, pertence ao Gondwana I (Superseqüência de 2ª Ordem). Localizando-se na seção regressiva, deste último ciclo sedimentar (MILANI, 2001).

4.2 Caracterização litoestratigráfica da seção estudada

A seção estudada do poço SC-20-RS tem aproximadamente 72m de espessura, dos quais 14,30m pertencem ao topo da Formação Palermo e os 57,70 m restantes inserem-se na Formação Irati, subdividida nos membros Taquaral (base) e Assistência (topo) (figura 27):

A Formação Palermo é constituída por siltitos cinza, com lentes de arenitos muito finos, esbranquiçados, laminação lenticular e sub-paralela, com bolas de argila e intensamente bioturbado.

O Membro Taquaral da Formação Irati é composto por folhelhos siltosos cinza claro a escuro, com laminação lenticular e levemente calcífero, intercalados por lentes de arenito muito fino.

O contato entre o Membro Taquaral e Membro Assistência é marcado pelo aparecimento de calcários (figura 27).

O Membro Assistência é constituído por três litotipos predominantes que compõem três conjuntos de camadas, a seguir:

- Camada de calcária (*hardgrounds*) intercalada por siltitos com leitos de marga, a primeira camada calcária apresenta estruturas *Mud crack* no topo, característico de exposição aérea.
- Camada de folhelho negro (pirobetuminoso) com laminação plano-paralela e ondulada, sem bioturbações, e quando em contato com o carbonato apresenta estrutura maciça;
- Camada de silito cinza, pouco físsil intercalado por lamina de siltitos cinza mais claro, com laminação plano-paralela e ondulada;

O Intervalo do Membro Assistência que compõem estes conjuntos apresenta um ciclo com diminuição tanto na granulometria (upward-fining), quanto na espessura das camadas, em direção ao topo da formação.

Para Hachiro e Coimbra (1993) esta ciclicidade compõe os ritimitos da Fm. Irati e seria o produto litológico de oscilações de alta frequência do nível relativo do mar, induzidas por variações nos parâmetros dos ciclos orbitais de Milankovitch.

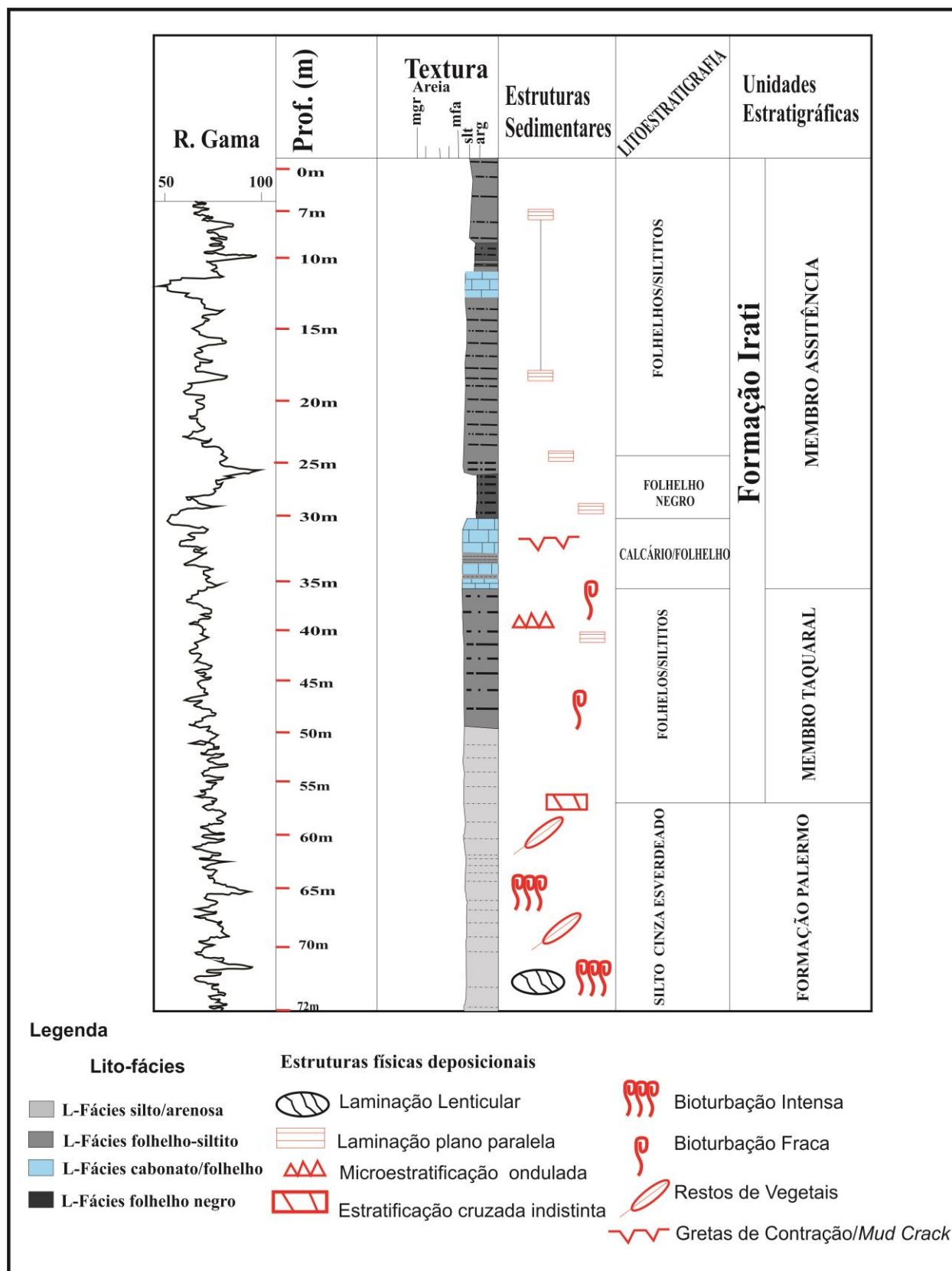


Figura 27 – Caracterização das estruturas e das fácies sedimentares da seção Irati, no poço SC-20-RS.

Fonte: modificado de SAMPAIO (2005).

4.3 Estratigrafia

Segundo Van Wagoner et al (1990), ciclos de 4ª ordem podem formar sequências, isto é, com limites erosivos, ou parasequências, o que dependerá da posição no ciclo eustático de 3º ordem. Neste ciclo, parasequências ao longo do ramo descendente da curva eustática tornam-se sequências de 4ª ordem. Ao contrário, no ramo ascendente, não se produzem rebaixamentos de 4ª ordem que permitam erosão e os resultados são apenas parasequências. Seu reconhecimento só é possível em estudos de furos em subsuperfícies ou afloramentos em superfície. Em função do relativamente pequeno tempo dispendido ao longo da sequência, o reconhecimento com fósseis torna-se impossível.

A utilização de um testemunho em conjunto com os dados de perfilagem geofísica para a identificação de sequências sedimentares em uma seção geológica vertical, nos leva a uma definição mais detalhada das mesmas, como as sequências de 4º Ordem.

4.3.1 Sequências de 4º Ordem na Formação Irati

Descrições do poço SC-20-RS, realizadas pela CPRM, durante o projeto Borda Leste da Bacia do Paraná (1986) identificaram três formações, a seguir: Rio Bonito, Palermo e Irati. Neste trabalho concentrou-se a interpretação da estratigrafia apenas na Formação Irati.

Como a Formação Palermo e o Membro Taquaral (base da Fm. Irati) não possuem diferenças litológicas, ou mesmo no perfil de radioatividade, estas unidades foram limitadas com base no aumento dos teores de carbono orgânico da segunda em relação à primeira. Embora este aumento tenha sido de pequenas proporções, o mesmo apresenta valores cerca de duas vezes maiores, o que indica que houve mudança de ambiente deposicional (figura 28). Também é notada uma deflexão positiva do perfil de resistividade, exatamente quando se inicia o aumento do COT (%) (figura 29).

Através da associação dos dados de perfis geofísicos de raio gama e resistividade em conjunto com aumento dos teores de carbono orgânico total, foram reconhecidas superfícies transgressivas que limitam a base do trato de sistemas transgressivos das sequências de 4ª ordem, dessa forma também pôde ser verificada a Superfície de Inundação Máxima que limita o topo deste trato de sistema.

Foram definidas três sequências de 4ª ordem, na Formação Irati, limitadas por Limites de Sequência/Superfícies Transgressivas (LS/ST) (II, III e IV). Estes limites coincidem com as superfícies transgressivas, já que se trata de uma bacia em rampa. A Sequência I, pertence à Formação Palermo e as sequências II, III e IV representam os membros Taquaral (base) e

Assistência (topo) da Formação Irati. A Sequência III apresenta ciclos menores, onde é possível perceber raseamento para o topo (figura 29).

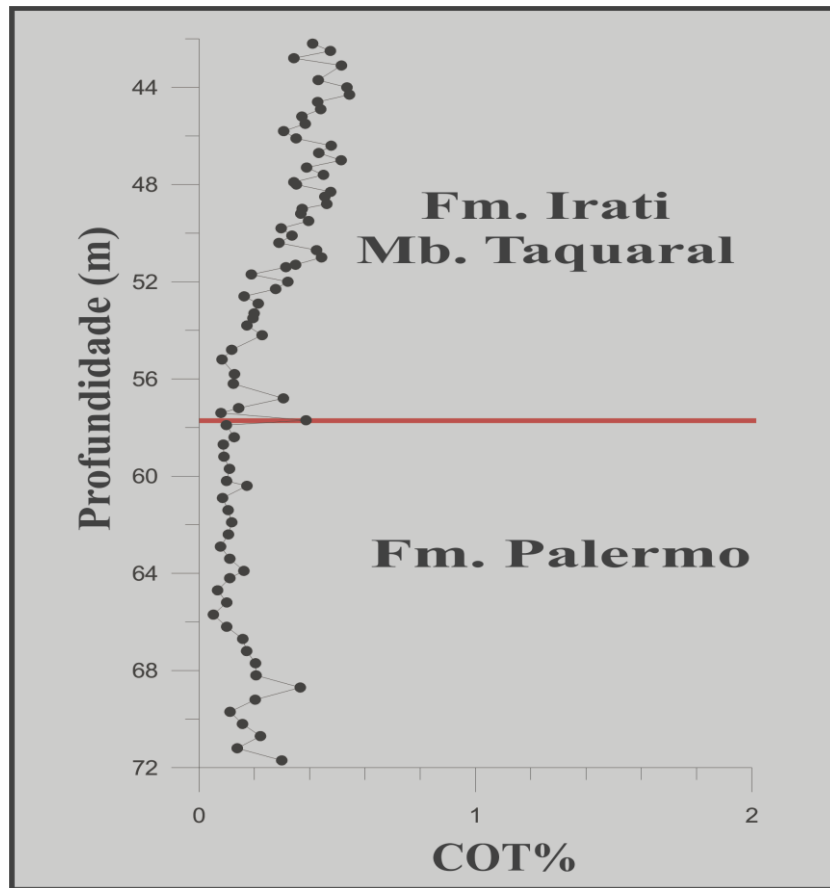


Figura 28 – Carbono orgânico total no limite das Formações Palermo e Irati.

4.3.2 Expressão vertical das sequências na Formação Irati

A partir da integração dos dados de geoquímica orgânica com os dados de raio gama e resistividade, foi possível individualizar duas sequências completas de 4º ordem (sequências II e III), e uma incompleta (Sequência IV) dentro da Fm. Irati (figura 29).

Nas análises de litofácies não foi possível identificar depósitos de trato de mar baixo na sedimentação desta formação, o que está de acordo com o modelo deposicional para bacias em rampa. Como não ocorre o trato de mar baixo, a superfície transgressiva justapõe o limite de sequência. Isso define sequências constituídas exclusivamente pelos tratos de sistema de mar alto (TSMA) e sistema transgressivo (TST). De acordo com Bessereau et al.(1995) para uma bacia intracratônica com fisiografia em rampa, a partir da superfície transgressiva ocorre uma tendência de crescimento de carbono orgânico, atingindo valores máximos no nível de inundação máxima, decrescendo a teores normais no trato de sistema de mar alto.

Os dois conjuntos completos de sequências, correspondentes a Formação Irati (II e III) tiveram seus limites de sequência demarcados no topo da camada carbonática, muito embora a Sequência III, não apresente um expressivo banco carbonático. A presença desta fácies indica um ambiente mais raso, sugerindo assim conjuntos de sequências de 4º ordem progradacionais (VAN WAGONER, 1985).

No Membro Taquaral a preservação da matéria orgânica foi mínima, em geral abaixo de 1% (COT), com uma ocorrência localizada de 2% (SIM-II), na profundidade de 40,70m, onde também se percebe uma deflexão para a direita do perfil de resistividade, o que porém, não é notado no perfil de raio gama. Após esta superfície de inundação, os valores de COT tornam a cair, o que é comum em um trato de sistema de mar alto (TSMA II da figura 29) culminando na deposição de um estrato mais carbonático, depositado quando o mar alcança níveis mais rasos, é no topo deste estrato que é marcado o primeiro limite sequência (LS-II), desta formação.

Acima destes níveis carbonáticos sobrepõe-se uma camada de folhelhos negros (TST-III), enriquecidos em matéria orgânica que chega a 17% COT (SIM-III), sugerindo assim o aprofundamento da bacia. Após este nível segue-se uma deposição de material siltico (TSMA-III), com baixíssimos teores de carbono orgânico, o que mostra uma radical mudança de ambiente, onde a preservação da matéria orgânica voltou a ter pouca eficácia em face da elevada oxidação.

Este intervalo siltico no sentido do topo apresenta intercalações de lâminas calcárias o que poderia sugerir outro limite de sequência (LS-III), mostrando um segundo ciclo de raseamento da bacia (figura 29).

Karogodin (1975) propôs ciclos que representavam essencialmente a migração dos sistemas deposicionais em relação à linha de praia, através de triângulos. O triângulo com o vértice para cima indica um intervalo que se torna mais distal para cima, isto é de natureza transgressiva. O contrário, base do triângulo para cima, indicaria uma progradação ou regressão e seria, portanto, característica de frentes deltaicas e outros complexos litorâneos a marinhos rasos.

Na sequência III, foi possível identificar três ciclos básicos menores, com a base do triângulo para cima, sugerindo progradação do Membro Assistência (figura 29).

Provavelmente, aproximam-se muito de um intervalo de sedimentação predominantemente agradacional, considerando-se a baixa resolução temporal.

Após o último limite de sequência (LSIII), nota-se novamente um leve aumento do carbono orgânico total, que pode estar relacionado ao segundo pacote de folhelho pertencente ao Membro Assistência, porém neste poço não houve preservação deste material, este pacote estaria associado a uma Sequência de 4º ordem (Sequência IV), porém está incompleta.

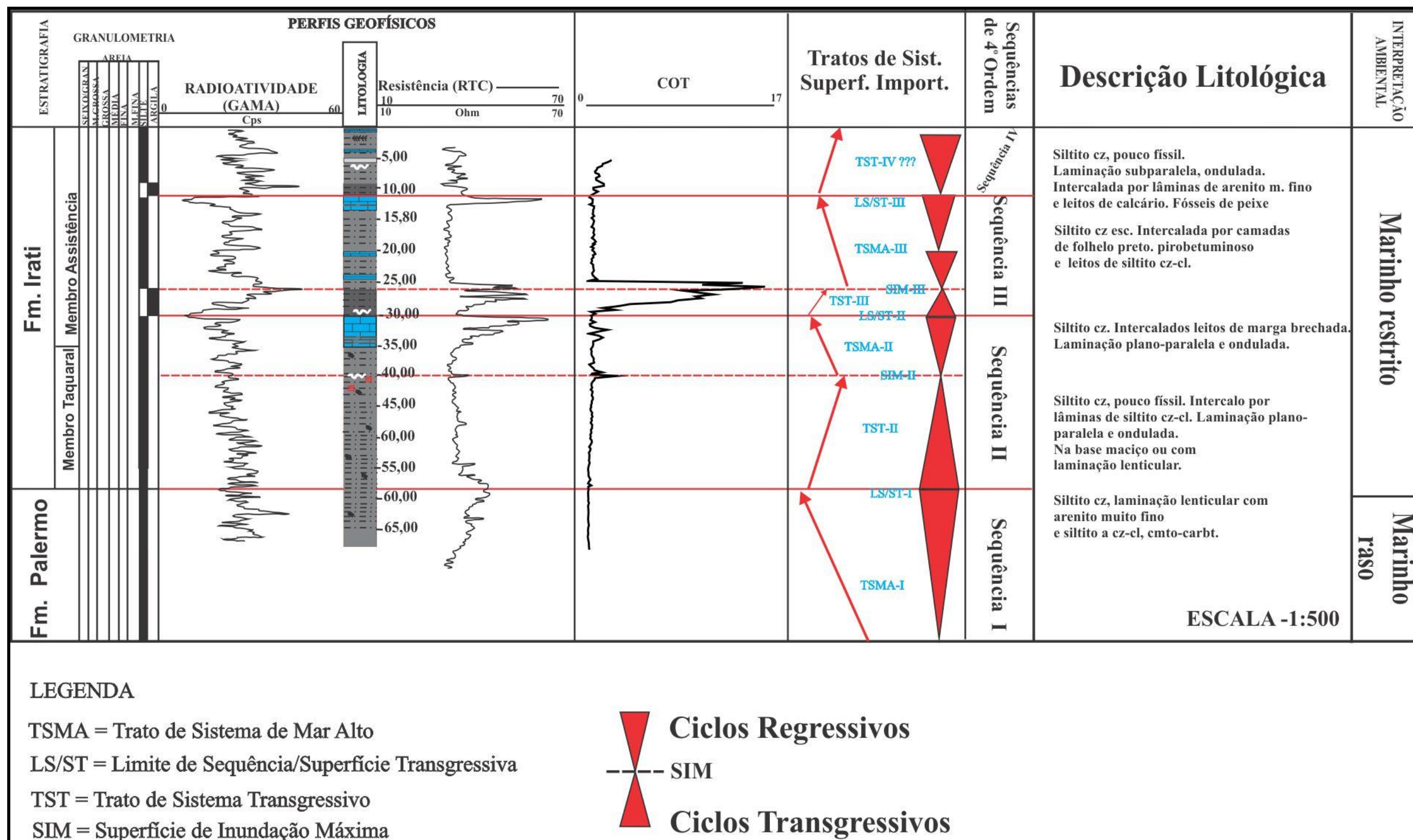


Figura 29 – Correlação dos perfis geofísicos com o conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras do poço SC-20-RS.

4.4 Estratigrafia química

Os dados geoquímicos referentes à rocha total (carbono orgânico total, resíduo insolúvel total, enxofre total e pirólise *Rock-Eval*) e aqueles derivados do estudo da matéria orgânica solúvel (biomarcadores) possibilitaram reconhecer nove intervalos com características geoquímicas distintas, denominados informalmente **A, B, C, D, E, F, G, H, e I**, da base para o topo da Formação Irati. Estes intervalos demonstraram sua relativa coincidência com as sequências de 4º Ordem (item 4.3) (figura 30).

Considerando a baixa evolução térmica mostrada pela pirólise (TMAX abaixo de 440°C), em conjunto com os dados de biomarcadores sugere-se que a matéria orgânica não sofreu algum qualquer tipo de efeito térmico ou biodegradação, significativa, sendo assim os parâmetros geoquímicos ofereceram resultados bastante satisfatórios quanto a sua composição.

Os intervalos serão apresentados de forma individual, para facilitar o entendimento da variação dos parâmetros químicos para que se possa, de maneira clara, fazer inferências sobre as possíveis influências ambientais e a fonte da matéria orgânica. Em anexo são apresentados gráficos com a variação vertical em profundidade das razões sobre o aporte orgânico (Anexo A) e ambiente de sedimentação (Anexo B).

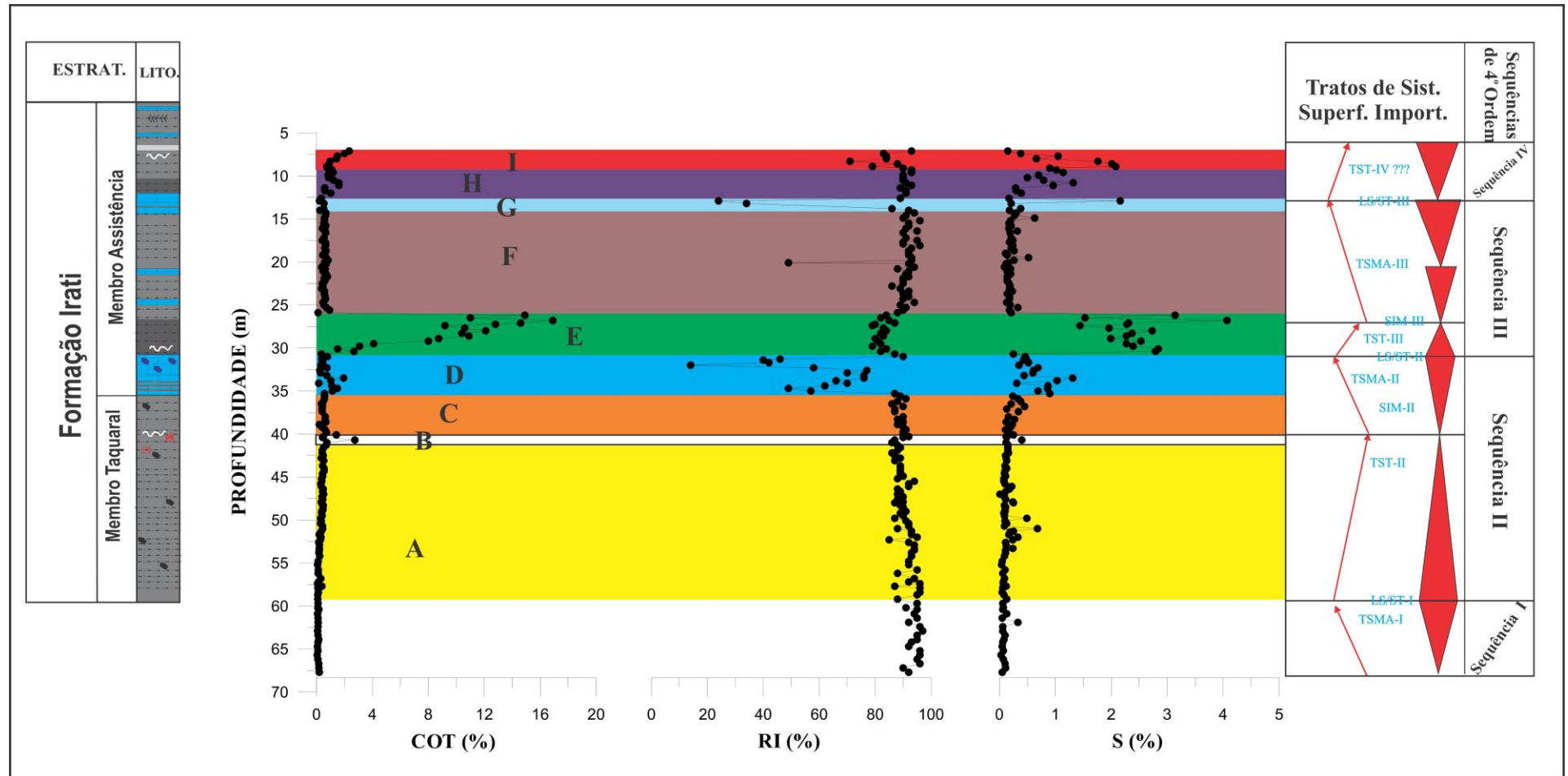


Figura 30 – Associação dos intervalos quimioestratigráficos, definidos a partir da variação dos teores de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre, com as sequências de 4º Ordem.

4.4.1 Intervalo Químioestratigráfico A

O Intervalo químioestratigráfico A, pertence a Sequência de 4º Ordem II, inserindo-se no trato de sistema transgressivo II (TST-II, figura 30), parte inferior do Membro Taquaral, com resíduo insolúvel em torno de 96%, indica uma sedimentação essencialmente siliciclástica. É caracterizado por baixos valores de COT ($<0,7\%$), que aumentam suavemente para o topo, e de enxofre total ($<0,4\%$) (figura 31). O seu limite inferior foi definido pelo suave aumento do COT, em relação aos observados no topo da Formação Palermo (figura 28).

Os valores muito baixos dos índices de hidrogênio e oxigênio, respectivamente entre 7,68 e 20,67 mgHC/gCOT e 48,78 – 91,76 mgCO₂/gCOT, caracterizam uma predominância de matéria orgânica comportando-se como do tipo IV (figura 32).

A presença de abundantes e diversificados acritarcos do gênero *Micrhystridium* e *Veryhachium*, raros gêneros de *Comasphaeridium* e *Deusilites* bem como algas prasinófitas do gênero *Tasmanites* (CARDOSO, 2001), sugerem um pulso marinho durante a deposição deste intervalo químioestratigráfico do Membro Taquaral.

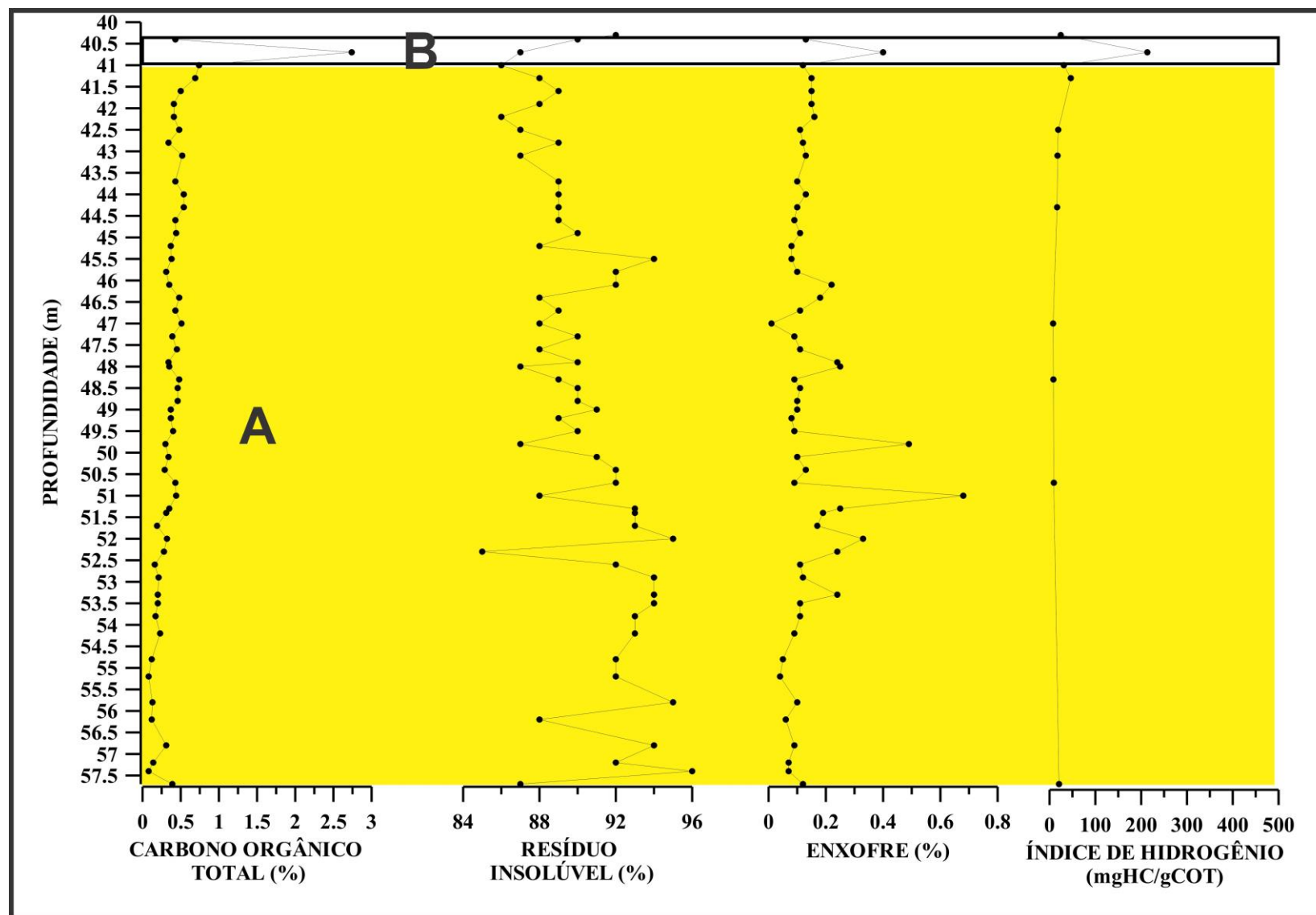


Figura 31 – Carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e índice de hidrogênio, Intervalos quimioestratigráficos A e B.

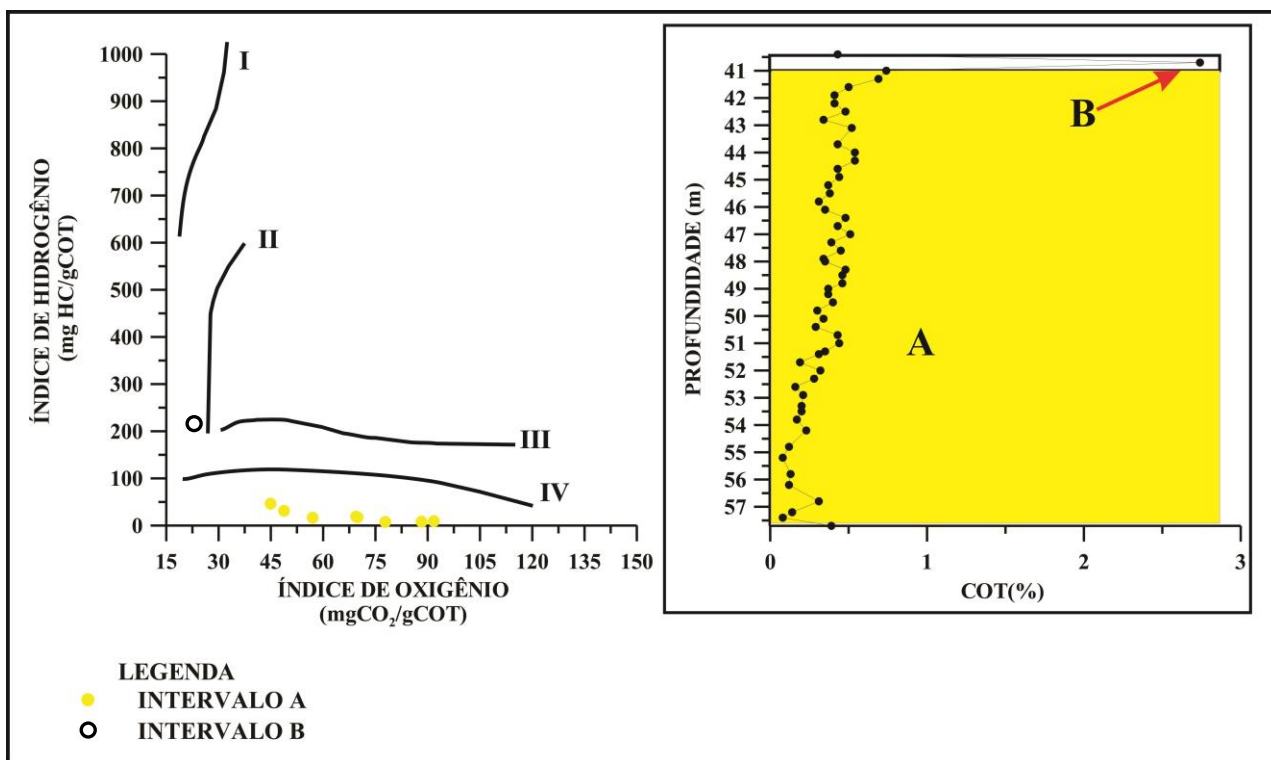


Figura 32 – Diagrama do tipo Van Krevelen das amostras dos intervalos A e B.

Nos fragmentogramas (m/z 85), predominam os alcanos lineares sobre os ramificados. Na distribuição dos alcanos lineares, nota-se uma bimodalidade, com uma moda nos alcanos de baixo peso molecular, e outra nos de alto peso molecular (figura 33). A presença de alcanos lineares de baixo peso molecular seria indicativa de precursores de origem algal, seja em ambientes marinho ou lacustre salgado Gelpi et al., (1970). Por outro lado a outra moda nos alcanos lineares de alto peso molecular pressupõe uma contribuição de matéria orgânica de origem terrestre (TISSOT e WELTE, 1984). Assim, estes dois grupos de compostos em uma mesma amostra sugerem a ocorrência de uma matéria orgânica mista.

A alta proporção entre os terpanos, fragmentogramas (m/z 191), do C27 (Tm), C31 $\alpha\beta$, e dos moretanos (compostos $\beta\alpha$) são normalmente relacionados à presença de matéria orgânica de origem terrestre (ROBINSON, 1987; CONNAN *et al.*, 1986; RODRIGUES, 2004) (figura 34). Por sua vez, os esteranos C29 $\alpha\alpha\alpha$ R dominam em relação aos esteranos C27 $\alpha\alpha\alpha$ R e C28 $\alpha\alpha\alpha$ R (figura 35) confirmando o aporte de matéria orgânica de origem terrestre (CZOCHANSKA *et al.*, 1979 *apud* PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os valores das razões Tm/C30 $\alpha\beta$ (1,08 – 0,65); C31 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ (0,44 a 0,36); C29 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ (0,43 a 0,21) e 17 β /C30 $\alpha\beta$ (0,35 a 0,09) diminuem no sentido do topo do intervalo, o que sugere um aumento no aporte da matéria orgânica de origem algálica. Por

consequente a diminuição da razão hopano/esterano, passando de 10,84, na base, para 4,87 no topo (Anexo 3), está de acordo com a afirmação anterior. Esta conclusão está baseada no fato de que os hopanos são relacionados à maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias), enquanto os esteranos sugerem uma maior contribuição de organismos eucarióticos (algas) (PETERS et al., 2005). Assim valores da razão Hopano/Esterano, menores ou iguais a 4 (considerados baixos), indicam deposição da matéria orgânica marinha com maior contribuição de algas e valores, maiores que 7 (considerados altos) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO et al., 1988; PETERS et al., 2005).

A forte imparidade nos alcanos de alto peso molecular (nC_{25} , nC_{27} e nC_{29}) (figura 33) e a presença dos moretanos ($29\beta\alpha$, $30\beta\alpha$, $31\beta\alpha$ e $32\beta\alpha$) em alta proporção (figura 34) são sugestivos de extratos orgânicos pouco evoluídos termicamente (BAUER et al., 1983).

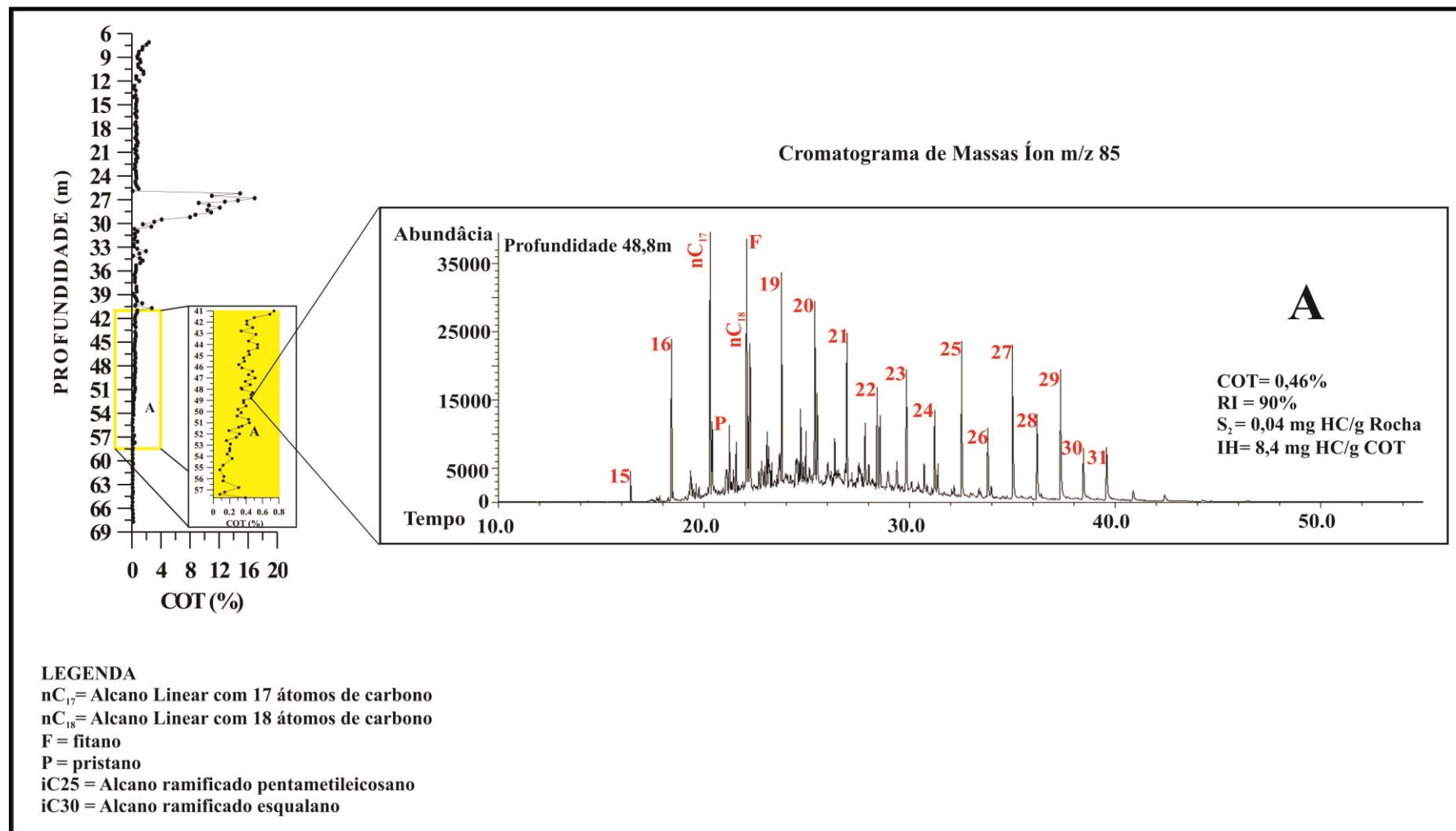


Figura 33 – Fragmentograma referente aos alcanos (m/z 85) intervalo quimioestratigráfico A.

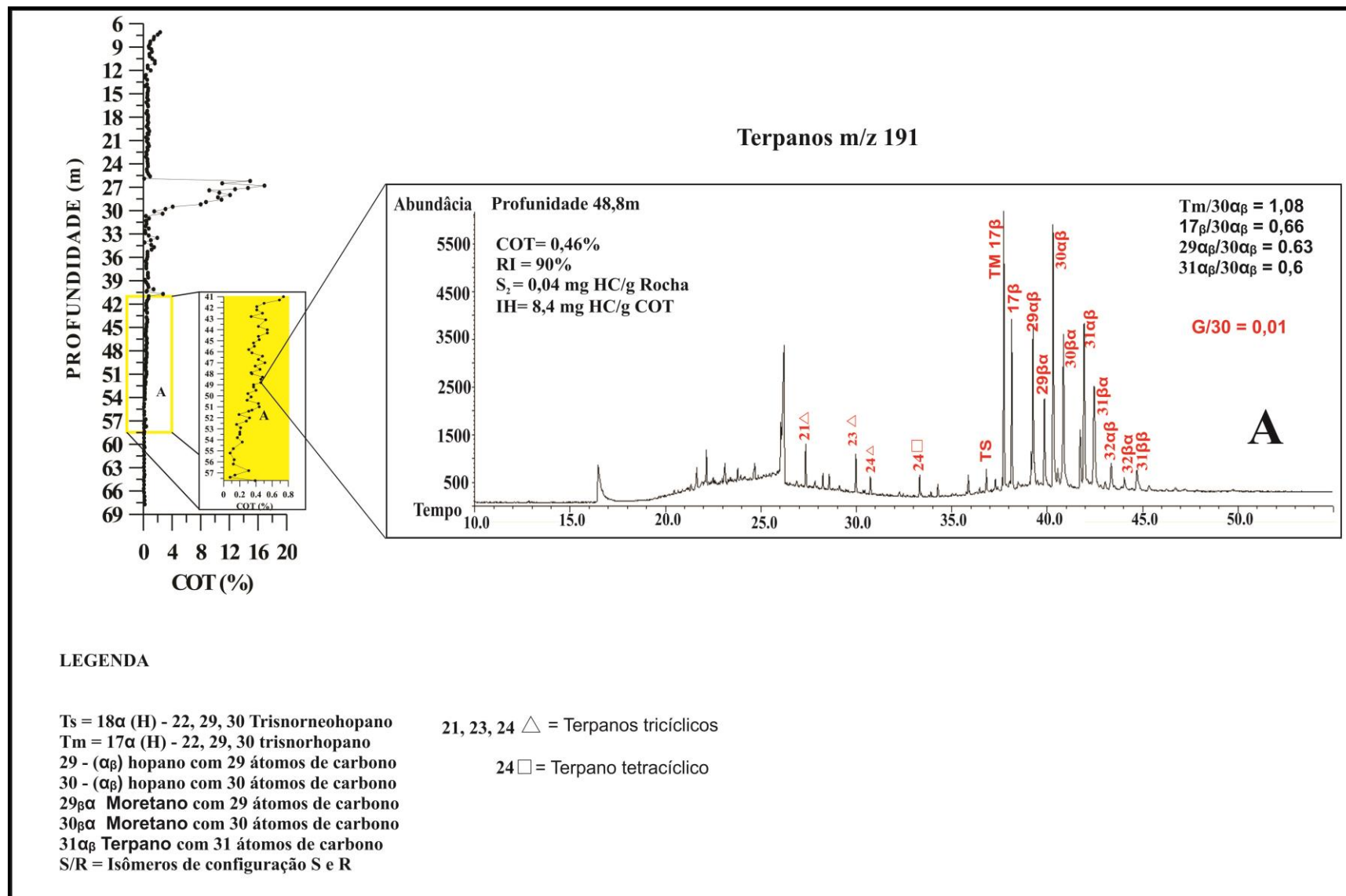


Figura 34 – Fragmentograma referente aos Terpanos (m/z 191) intervalo quimioestratigráfico A.

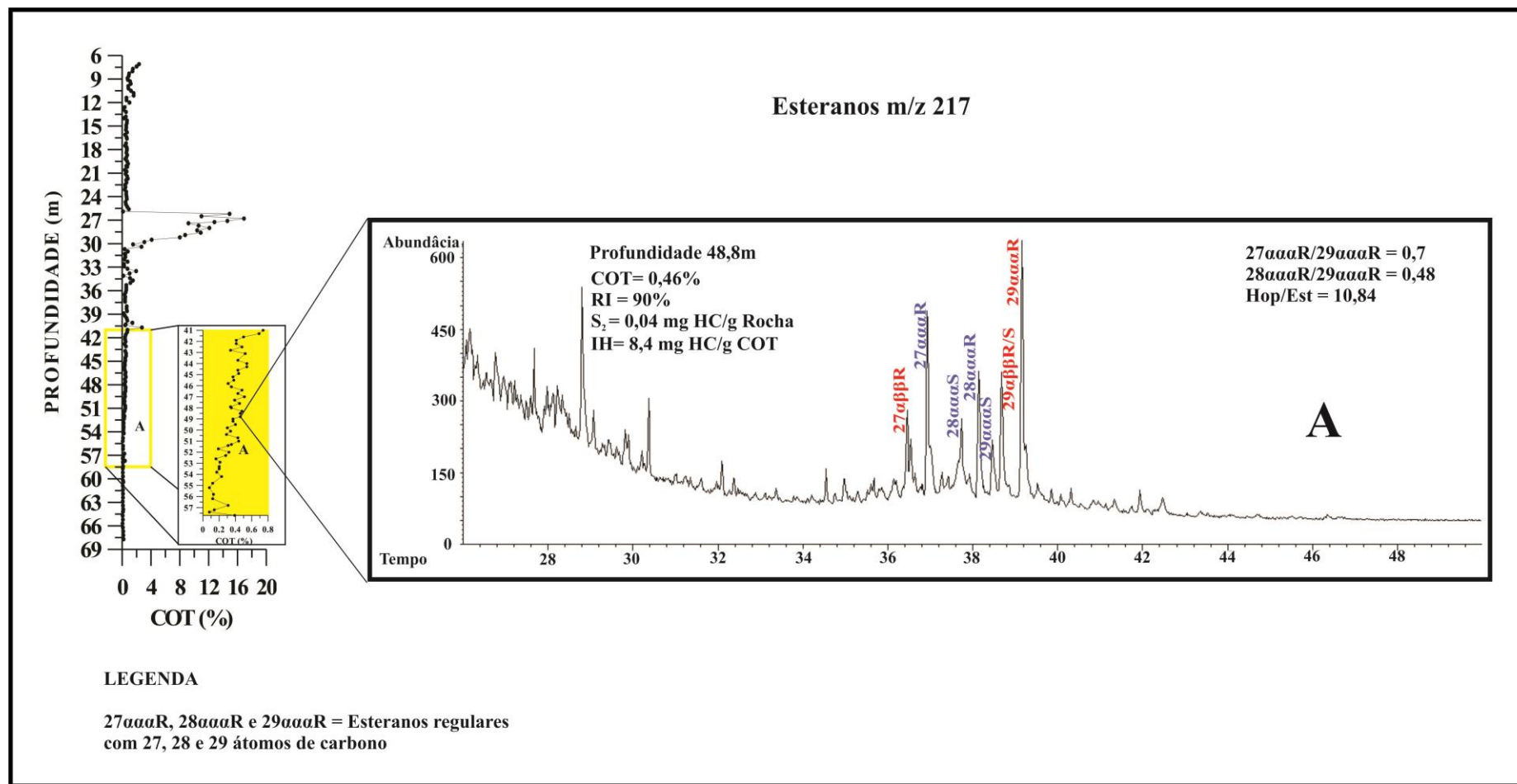


Figura 35 – Fragmentograma referente aos Esteranos (m/z 217) intervalo quimioestratigráfico A.