



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química



Andrenilton Ferreira Silva

**CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL DE ROCHAS GERADORAS DA
BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA (AFLORAMENTO
EM RURÓPOLIS-PA)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TERESINA, PIAUÍ

2018

Andrenilton Ferreira Silva

**CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL DE ROCHAS GERADORAS DA
BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA (AFLORAMENTO
EM RURÓPOLIS-PA)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química-
Centro de Ciências da Natureza da
Universidade Federal do Piauí como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do grau
de Mestre em Química – Área: Química
Orgânica

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima

(Orientador)

TERESINA, PIAUÍ

2018

Andrenilton Ferreira Silva

**CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL DE ROCHAS GERADORAS DA
BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA (AFLORAMENTO
EM RURÓPOLIS-PA)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química-Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima (Orientador)
UFPI

Prof. Dr. Cícero Alves Lopes Junior (Membro Interno)
UFPI

Prof. Dr. Afonso Cesar Rodrigues Nogueira (Membro Externo)
UFPA

Prof. Dr. Gustavo Rodrigues de Sousa Junior (Membro Externo)
UNICAMP

TERESINA, PIAUÍ

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do
Piauí Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

S586c Silva, Andrenilton Ferreira.

Caracterização paleoambiental de rochas geradoras da Bacia do Amazonas, Formação Barreirinha (afloramento em Rurópolis-PA) / Andrenilton Ferreira Silva. – 2018.

100 f.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

“Orientador: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima”.

1. Química Orgânica. 2. Devoniano. 3. Paleoambiente.
4. Biomarcadores. 5. Formação Barreirinha. 6. Bacia do Amazonas. I.
Título.

CDD 547

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Além de agradecer, dedico este trabalho a minha mãe **Ozelita**, pelo esforço e dedicação, luta e vitória de trabalhar sem pensar em si, mas só pensar nos filhos e me sustentar (até hoje) em meus estudos, que como Dona de casa, “lavadeira” de roupa e quem agitou cemitério me ensinou que não é fácil, mas não é impossível. Minha mãe nunca deixou faltar o essencial, AMOR, CARINHO e EDUCAÇÃO (em todos os sentidos). Sem ela NÃO estaria aqui!

Agradeço à minha irmã **Djane** que sempre me ajudou e ajuda na medida do possível dela (que não é pouco) a ser melhor e estar onde devo estar.

Ao meu padrasto, **Antonio Geraldo**, que desde eu menino me ensinou que devo ser honesto e trabalhar duro por aquilo que eu quero.

Agradeço aos meus amigos de longas datas (que já se perdem e acham no tempo) que de algum modo me ajudou, principalmente em tempos difíceis (aqui incluo todos os amigos que carrego no peito do tempo de **escola**, os amigos do **GAC** – Grupo de Acólitos de Cristo, amigos de **Catequese** e amigos de Igreja, com i maiúsculo).

Agradeço ao meu amigo Francisco, ou melhor, **Chicão**, pelo AMIGO/IRMÃO que ele é e sabe ser (Deus seja louvado, Reverendo homi de Deus 3x!).

Aos meus amigos de curso (2010.2 – Licenciatura “Plena” em Química), em especial, **Xavier** e **Lucas**, que tantas vezes de modo singular me ajudaram/ajudam. Principalmente pelas noites programadas para o estudo, que já sabíamos que não íamos conseguir estudar (a pausa pra dormir um “pouco” sempre atrapalhou e falou mais alto kkkkkkkkkkkk).

Agradeço ao meu amigo **Moises**, que de forma incomensurável me ajudou de tal maneira que nem consigo descrever e agradecer. Com tantas xícaras de cafés tomados e principalmente conversas edificantes e agradáveis. Muito obrigado meu amigo (amigo este que depois de uma antipatia comigo, o que é comum para com minha pessoa, passou a ser alguém muito especial e que esteve/está presente em momentos bons e sobretudo nos momentos ruins de minha vida).

Não poderia jamais deixar de agradecer ao meu aluno, se assim ainda posso chamar, **Artur**, que de modo surpreendente conseguiu me aturar e já vai inteirar dois anos comigo (e parece que ainda pretende continuar, kkkkkkkkkkkkkkkkkkk, coitado). De modo formidável esteve presente durante boa parte deste trabalho, inclusive me ajudando diretamente com a mão na massa (tanto no laboratório como na escrita).

Agradeço ao meu orientador **Prof. Sidney Gonçalo de Lima**, que pra minha sorte, tem muita paciência comigo e que me orienta desde 2013, quando de forma tímida e acanhada fui pedir uma iniciação científica (desejando que fosse na área de Fitoquímica e não foi), deu-me a oportunidade de conhecer esse MUNDO tão vasto, difícil e belo que é a Geoquímica Orgânica. O senhor é um exemplo pra mim, tanto como profissional, quanto como pessoa. Obrigado!

Agradeço aqui de forma especial todos os meus companheiros de laboratório, que também me aturam em parceria, alguns, desde 2013: **Edymilaís, Arkellau, Alek, Lorena Fonseca, Lorena Tuane, Ivan, Márcio, Maria Eugênia, Iara, Raiane, Eduard, Carol**, dona **Fátima, Analine**, e muitos outros que infelizmente não me lembro, vocês não são menos importantes, me desculpem.

Agradeço ao Gustavo e aos professores Cícero e Afonso por de forma solícita atenderam nosso convite para contribuir com nosso trabalho. E aqui um agradecimento especial ao Gustavo que me recebeu em sua própria casa para sanar minhas dúvidas e sempre se mostrar solícito.

À minha namorada/mulher/companheira/amiga **Mariane Lívia**, por estar comigo e me incentivar, por me suportar de uma forma que só nós sabemos como. Que tanto me fez e faz bem, apesar de fazer algumas raivas também, e por ter me dado um presente tão **MARAVILHOSO** que é o/a meu/minha filho/filha (até esta data ainda não sabemos) que tanto já amo, **PEDRO MIGUEL** ou **MARIA SOPHIA**. Que Deus continue nos concedendo a Graça de estarmos juntos **um com o outro!** *Por todo o meu amor...*

E por ultimo, mas não menos importante, agradeço a **Deus**, Autor e Princípio de todas as coisas. Por, Com e n'Ele!

"...Emancipate yourselves from mental slavery
None but ourselves can free our minds
Have no fear for atomic energy
'Cause none of them can stop the time
How long shall they kill our prophets
While we stand outside and look
Some say it's just a part of it
We've got to fulfill the book..."

Bob Marley- Redemption Song

É preciso que eu suporte duas ou três lagartas se eu quiser conhecer as
borboletas...

(O Pequeno Príncipe, **Antoine de Saint-Exupéry**)

RESUMO

A Formação Barreirinha – Devoniano, é a principal rocha geradora da Bacia do Amazonas, depositada durante transgressões-regressões marinhas, que contribuiu com grandes acumulações de matéria orgânica em condições anóxicas, possibilitando sua preservação. Trabalhos prévios tiveram como principal objetivo o detalhamento geológico e geoquímico, enfatizando o paleoambiente, a cronoestratigrafia e potencial gerador da unidade, enquanto que os trabalhos de geoquímica orgânica para fortalecer estas interpretações ainda são escassos. O presente trabalho teve como objetivo a caracterização da composição molecular de biomarcadores de amostras de afloramentos da Formação Barreirinha, visando avaliar o paleoambiente, maturação e potencial de preservação da matéria orgânica. Para isso, sete amostras foram submetidas a extração da matéria orgânica em sistema tipo Soxhlet, sendo os extratos fracionados em coluna aberta e as frações analisadas por CG-EM e CG-EM/EM. Os parâmetros geoquímicos calculados para as amostras sugerem rochas imaturas, matéria orgânica depositada em ambiente sub óxico à óxico, baixa salinidade (o que é confirmado pela presença de poliprenoides tetracíclicos – TPP's em ordem crescente da base para o topo (BA-01A à BA-07G), ausência ou baixa abundância relativa de β -Carotano e Gamacerano), além disso, foram identificados biomarcadores indicadores de ambiente marinho (24-*n*-propilcolestano, abundantes concentrações de esterano C₂₇), altas concentrações de TPP's e alta relação Hop/Est e contribuição de aporte terrestre (*n*-alcanos de alto peso molecular, esteranos C₂₉). Com base na distribuição e na abundância relativa de *n*-alcanos (*n*-C₁₂ a *n*-C₃₆), razão P/Fi, carotenoides aromáticos e aril-isoprenoides foi possível sugerir que as amostras apresentavam baixa evolução térmica, paleoambiente deposicional anóxica e euxínica.

Palavras-chave: Paleoambiente, Biomarcadores, Devoniano, Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas.

ABSTRACT

The Barreirinha Formation - Devonian, is the main rock-source of the Amazon Basin, deposited during marine transgressions/regressions, that contributed with great accumulations of organic matter in anoxic conditions, allowing its preservation. Previous work had as its main objective the geological and geochemical detailing, emphasizing the paleoenvironment, the chronostratigraphy and the generating potential of the unit, while the work of organic geochemistry to strengthen these interpretations are still scarce. The present work had the objective of characterizing the molecular composition of biomarkers of samples from outcrops of the Barreirinha Formation, aiming to evaluate the paleoenvironment, maturation and potential of preservation of the organic matter. In order to this, seven samples were submitted to organic matter extraction in a Soxhlet type system, with the fractions being analyzed in open column and the fractions analyzed by GC-MS and GC-MS/MS. The calculated geochemical parameters for the samples suggest immature rocks, organic matter deposited in a suboxic environment to the oxide, low salinity (which is confirmed by the presence of TPP's in ascending order from base to top (BA-01A to BA- 07G), absence or low relative abundance of β -Carotane and Gammacerane), in addition, biomarkers of marine environment indicators (24-*n*-propylcholestane, abundant concentrations of C₂₇ sterane), high concentrations of TPP's and high Hop/Est relation were identified and contribution of terrestrial contribution (*n*-alkanes of high molecular weight, C₂₉ steranes). Based on the distribution and relative abundance of *n*-alkanes (*n*-C₁₂ - *n*-C₃₆), Pr/Ph ration, and aryl isoprenoids and aromatic carotenoids it was possible to suggest that samples presented low thermal maturity, an anoxic and euxinic depositional paleoenvironment.

Keywords: Paleoenvironment, Biomarkers, Devonian, Barreirinha Formation, Amazon Basin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização da Bacia do Amazonas com sequências de afloramento (Modificado de CARDOSO et al., 2015).	20
Figura 2 – Geocronologia e litoestratigrafia da Bacia do Amazonas, com a Carta Estratigráfica.....	21
Figura 3 – Corte da carta estratigráfica evidenciando o Grupo Curuá (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007).	22
Figura 4 – Corte da carta estratigráfica evidenciando o Grupo Curuá (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007).	26
Figura 5 – Rochas selantes ou capeadoras da Bacia do Amazonas (Adaptado de FERREIRA; BASTOS; LUPARELLI, 2000; FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015; PETRONILHO, 2014; RIBEIRO, 2009).	27
Figura 6 – Trapas da Bacia do Amazonas (Adaptado de NEVES, 1990).	27
Figura 7 – Carta de eventos (Adaptado de GONZAGA et al., 2000).	29
Figura 8 – Transformação diagenética do bacteriohopanotetrol (precursor) para o marcador biológico hopano.	31
Figura 9 – Esquema geral do pirograma resultante da Pirólise Rock-Eval.	34
Figura 10 – Classificação dos tipos de querogênio segundo o diagrama tipo Van Krevlen. Fonte: Modificado de TRIGUIS et al., 2010.	35
Figura 11 – Difractogramas de DRX dos folhelhos estudados. Ve = vermiculita; Mu = muscovita; Il = ilite; Qtz = quartzo; Ka = caulinita; Py = pirita.....	39
Figura 12 – Cromatograma de Íons Totais (TIC) das amostras estudadas.	44
Figura 13 – RIC m/z 71 evidenciando a distribuição de HC lineares e isoprenoides das amostras estudadas.	45
Figura 14 – Concentrações dos HC lineares identificados nas amostras. Os dados de quantificação são comparáveis com a distribuição de HC apresentados nas Figuras 12 e 13.	46
Figura 15 – Diagrama tipo Van Krevelen para as amostras estudadas.	47
Figura 16 – RIC m/z 82 mostrando a distribuição dos alquilcicloexanos nas amostras.	49
Figura 17 – RIC m/z 68 mostrando a distribuição dos alquilciclopentanos nas amostras.	50
Figura 18 – Formação do Pr e Fi a partir da cadeia lateral da clorofila.	51

Figura 19 – Gráficos correlacionando as razões $P/n-C_{17}$ vs $Fi/n-C_{18}$ (a) e P/Fi vs C_{27}/C_{29} .	52
Figura 20 – Isoprenoides acíclicos identificados nas amostras e possíveis precursores.	53
Figura 21 – Estruturas dos bicíclicos nordrimanos I e II, eudesmano III, drimanos rearranjados IV,V e VII, $8\beta(H)$ -Drimano VI, homodrimanos rearranjados VIII-X, $8\beta(H)$ -Homodrimano XI.	54
Figura 22 – RIC m/z 123 mostrando a distribuição de bicíclicos identificados nas amostras.	55
Figura 23 – Formação do triciclohexaprenol a partir da ciclização anaeróbica do hexaprenol.	56
Figura 24 – Espectros de massas de terpanos tri-, tetra- e pentacíclico identificados na amostra. PB, Pico Base, M_+ , Íon Molecular.	58
Figura 25 – Distribuição típica de terpanos tri- e pentacíclicos identificados pelo monitoramento do RIC m/z 191 nas amostras estudadas (20/3, 21/3, 23/3, 24/3, 25/3 e 26/3 correspondem aos terpanos tricíclicos e 24/4 ao terpano tetracíclico).	59
Figura 26 – Estruturas dos terpanos tri- e tetracíclico identificados nas amostras.	59
Figura 27 – Relação entre os parâmetros $\alpha\beta_{31}/\alpha\beta_{30}$ e Pr/Fi , fornecendo informações de ambiente deposicional.	60
Figura 28 – Espectro de massas de hopano C31 (14) e metil-hopanos (2-MeH e 3-MeH).	61
Figura 29 – Cromatograma de MRM representativo mostrando os metil-hopanos C_{29} a C_{36} identificados nas amostras estudadas (preto) em comparação com uma amostra da Bacia de Campos (azul).	62
Figura 30 – Espectro de massas de cinco dos sete metil-hopanos identificados nas amostras.	63
Figura 31 – Espectro de massas de esteranos Colestano (A), Ergostano (B), Estigmastano (C) e respectivos esteranos rearranjados (diasteranos) Diacoslestano (D), Diaergostano (E) e Diaestigmastano (F). Estruturas correspondentes 40 (A), 44 (B), 48 (C), 36 (D), 52.	64
Figura 32 – RIC m/z 217 mostrando a distribuição de esteranos regulares e rearranjados (diasteranos). As relações de intensidade entre os esteranos C_{27} e C_{29} são evidenciadas com base na altura do sinal.	65

Figura 33 – Gráfico ternário mostrando a relação entre os esteranos (C_{27} , C_{28} e C_{29}), evidenciando composição e fonte da matéria orgânica das amostras.....	66
Figura 34 – Espectros de massas representativos de alquilesteranos de C_{28} a C_{31} e dinosteranos (4,23,24-trimetilcolestanos).....	67
Figura 35 – Possibilidades da origem dos epímeros 20S e 20R de $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ de sedimentos imaturos. Fonte: Adaptado de Killops e Killops, 2005.....	68
Figura 37 – Cromatograma de MRM representativo mostrando os esteranos C_{26} a C_{29} identificados nas amostras estudadas (preto) em comparação com uma amostra da Bacia de Campos (azul). Os números representam as estruturas identificadas listadas no Apêndice A.....	69
Figura 38 – RIC m/z 259 distribuição de TPP's nas amostras correspondentes à base, parte média e topo.....	70
Figura 39 – Perfil cromatográfico típico mostrando o cromatograma de íons totais (TIC) da fração aromática (amostra BA-07G).	71
Figura 40 – a) Perfis cromatográficos mostrando a distribuição típica para MN's (m/z 142), DMN's (m/z 156), TMN's (m/z 170), TeMN's (m/z 184) e (PMN's) (m/z 198) (Amostra BA-05E) e b) Estruturas dos compostos de maior abundancia relativa em cada série.....	72
Figura 41 – Espectros de massas representativa da série estendida dos alquilnaftalenos.	73
Figura 42 – Distribuição de fenantreno (24) e derivados alquilados (Amostra BA-05E). A numeração corresponde a identificação dos compostos (Tabela 8).....	73
Figura 43 – Diplopteno; b) Diplopterol; c) terpanos tricíclicos saturado e monoaromático; d) Terpano tricíclico diaromáticos.	74
Figura 44 – Possíveis processos de formação de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos a partir do Diplopteno (43a) ou igualmente do Diplopterol (43b).	74
Figura 45 – Possível origem de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos a partir do precursor dos terpenos tricíclicos (Triciclohexaprenol). A instauração no anel C do precursor ($\Delta^{12,13}$) pode ser o ponto de início da aromatização progressiva (AZEVEDO et al. 1992).....	75
Figura 46 – RIC's m/z 119 (A), m/z 106 (B) e m/z 91 (C) representativos para as amostras estudadas. É possível observar as quebras características da clivagem β e rearranjo de McLafferty (A) e as diferentes posições das substituições no anel aromático (B).....	76

Figura 47 – RIC m/z 253 representativo para a distribuição de esteranos monoaromáticos identificados nas amostras.	77
Figura 48 – RIC m/z 231 representativo para a distribuição de esteranos triaromáticos identificados nas amostras.	77
Figura 49 – Proposta da relação de possível precursor-produto e fragmentos característicos.	78
Figura 50 – Espectros de massas dos BH identificados nas amostras estudadas.	79
Figura 51 – RIC m/z 365 representativo mostrando a distribuição de 8,14-Secohopanos aromáticos identificados nas amostras aqui estudadas.	79
Figura 52 – RIC m/z 133 + 134 mostrando a distribuição típica de aril isoprenoides nas amostras estudadas. Em evidência, m/z 546, característicos dos carotenoides aromáticos com 40 carbonos (P, Paleorenieratano e I, Isorenieratano).	80
Figura 53 – Perfil simplificado do ambiente com condições euxínicas na zona fótica. Isorenierateno e derivados diagenéticos (isorenieratano) e catagenéticos.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites para T_{max}	34
Tabela 2 – Escalas sugeridas para cada caso de IH e S_2	35
Tabela 3 – Resultados obtidos para análises de COT, pirólise Rock-Eval, extração e fracionamento das amostras.	38
Tabela 4 – Fácies sedimentares identificadas na sucessão devoniana correspondente a FB.	40
Tabela 5 – Parâmetros calculados (com base na área dos sinais) para as amostras estudadas.	43
Tabela 6 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos tri- e pentacíclicos.	57
Tabela 7 – Parâmetros calculados com base na área dos sinais monitorados pelo RIC m/z 217.	66
Tabela 8 – Identificação dos compostos aromáticos identificados nas amostras estudadas.	75
Tabela 9 – Porcentagem de esteranos aromáticos (mono- e tri-) de cadeia longa e cadeia curta.	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	19
2.1 Geral.....	19
2.2 Específicos	19
3 CONTEXTO GEOLÓGICO	20
3.1 Bacia do Amazonas	20
3.2 Grupo Curuá	22
3.2a Formação Oriximiná.....	22
3.2b Formação Curiri	22
3.2c Formação Barreirinha	23
4 SISTEMAS PETROLÍFEROS DA BACIA DO AMAZONAS.....	25
4.1 Rochas geradoras	25
4.2 Rochas reservatórios	25
4.3 Rochas selantes ou capeadoras	26
4.4 Trapas.....	27
4.5 Geração e migração	27
5 MATÉRIA ORGÂNICA: DEPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO	30
5.1 Geoquímica Orgânica	30
5.2 Biomarcadores	30
5.3 Rochas Geradoras	31
5.4 Processos de geração do petróleo	32
5.5 Caracterização Geoquímica	33
5.5.1 Carbono Orgânico Total (COT)	33
5.5.2 Pirólise Rock-Eval.....	33
6 PARTE EXPERIMENTAL	36
6.1 Coleta das amostras	36

6.2	Analises de COT e pirólise Rock-Eval	36
6.3	Análises de DRX	36
6.4	Extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e Fracionamento	36
6.5	Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas	37
6.6	Quantificação	37
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
7.1	COT e Rock-Eval e MOS	38
7.2	Difração de Raios-X (DRX)	39
7.3	Análises faciológicas das amostras	39
7.4	Características geoquímicas Fração Saturada	42
7.4.1	Alcanos lineares, monocíclicos e isoprenoides	42
7.4.2	Bicíclicos	53
7.4.3	Terpanos tri- e pentacíclicos	56
7.4.4	Esteranos regulares e rearranjados (diasteranos)	63
7.5	Características geoquímicas Fração Aromática	70
7.5.1	Naftalenos e fenantrenos	71
7.5.2	Toluenos, Metil- e Dimetiltoluenos	76
7.5.3	Esteranos mono- e triaromáticos	76
7.5.4	Benzo- (BH) e 8,14-Seco-hopanos (SH)	78
7.5.5	Aril isoprenoides e carotenoides aromáticos	80
8	CONCLUSÃO	82
	BIBLIOGRAFIA	83
	<i>APÊNDICE A – Sinais e compostos identificados e mencionados ao longo do texto na fração saturada.</i>	89
	<i>APÊNDICE B – Estruturas hopanoides, poliprenoide tetracíclico e β-carotano.</i>	91
	<i>APÊNDICE C – Estruturas dos esteranos citados no texto.</i>	92
	<i>APÊNDICE D – Espectros de massas de alguns n-alcanos lineares e isoprenoides identificados nas amostras.</i>	93

<i>APÊNDICE E – Espectros de massas dos esteranos identificados.</i>	94
<i>APÊNDICE F – Espectros de massas dos hopanos identificados.</i>	95
<i>APÊNDICE G – Concentrações absolutas de hidrocarbonetos lineares, isoprenoides, esteranos (regulares e diasteranos), hopanos e poliprenoide tetracíclico C₃₀ (TPP)..</i>	97

1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Amazonas abrange parte dos estados do Amazonas e Pará, e registra um ciclo transgressivo-regressivo em suas rochas sedimentares dos Grupos Urupadí e Curuá, que juntos compõem a sequência devoniano-carbonífera. Aqui são incluídos arenitos litorâneos e rochas marinho-rasas em sua porção basal, com deposição de até 250 metros de espessura de idade Fransniana/Fameniana, que corresponde a Formação Barreirinha (FB) (MILLAN & ZALÁN 1999; CUNHA 2000; CUNHA et al., 2007; MATSUDA 2009).

Após estudos de natureza investigativa, acumulações de petróleo (de natureza estratigráfica) foram identificadas através de perfuração durante a década de 1950, sendo identificado também, grandes reservas de evaporitos que permanecem inexploradas na sub superfície, com reservas descobertas de gás nas proximidades da capital Manaus (MILLAN & ZALÁN 1999). A Formação Barreirinha se apresenta como principal geradora de hidrocarbonetos (HC) na Bacia do Amazonas (CUNHA et al., 2007), constituída por folhelhos negros a cinza escuros, laminados e físseis, de origem marinha radioativos, com seu membro inferior, Abacaxis, o de principal importância do ponto de vista econômico com alto teor de carbono orgânico (CAPUTO, 1985; CUNHA et al., 2007; FERREIRA et al., 2015).

A caracterização geoquímica de rochas sedimentares da Bacia do Amazonas por meio de biomarcadores é de grande relevância para a avaliação do seu potencial gerador, bem como o conhecimento de suas características como ambiente de deposição, cronoestratigrafia, qualidade e o teor da matéria orgânica (MO).

Nesse sentido, a proposta deste trabalho foi o uso de técnicas cromatográficas clássicas e modernas com a finalidade de estudar marcadores biológicos que auxiliem no entendimento a cerca do ambiente de sedimentação, as condições redox do ambiente, tipos de organismos que contribuíram para matéria orgânica depositada, bem como sequência geológica sedimentar de amostras de afloramento da Formação Barreirinha (Devoniano - Bacia do Amazonas), coletadas no município de Rurópolis – PA,

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estabelecer correlações geoquímicas, caracterizar o paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica de Rochas Geradoras da Bacia do Amazonas por meio de biomarcadores saturados e aromáticos obtidos a partir de extratos de rochas.

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar a composição química dos biomarcadores dos extratos de rochas potencialmente geradoras da formação Barreirinha, Bacia do Amazonas, período Devoniano;
- ✓ Interpretar os parâmetros geoquímicos para a caracterização de contribuição da matéria orgânica, ambiente deposicional, maturação;
- ✓ Estruturar um conjunto de dados geoquímicos da Bacia do Amazonas, que possa ser utilizado como base de informações.

3 CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1 Bacia do Amazonas

A Bacia do Amazonas possui uma extensão aproximada de 500.000 Km², entre os crátons Guianas ao norte e do Brasil ao sul, abrangendo parte dos estados do Pará e do Amazonas, separando-se a leste da Bacia do Marajó e a oeste da Bacia do Solimões, através dos Arcos de Gurupá e de Purús respectivamente (**Figura 1**) (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007). O arcabouço estratigráfico Fanerozóico chega a quase atingir 6 km de espessura, podendo ser dividido em duas sequências de primeira ordem: uma que sofreu intrusão por soleiras e diques do diabásio, a paleozóica; outra a mesozóica-cenozóica (MATSUDA et al., 2010).

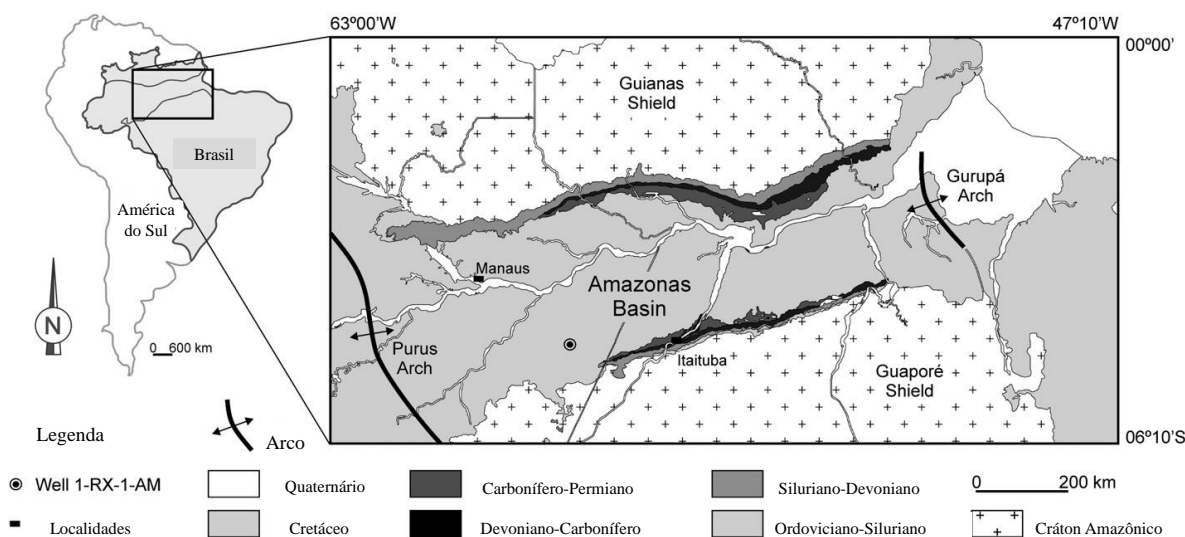
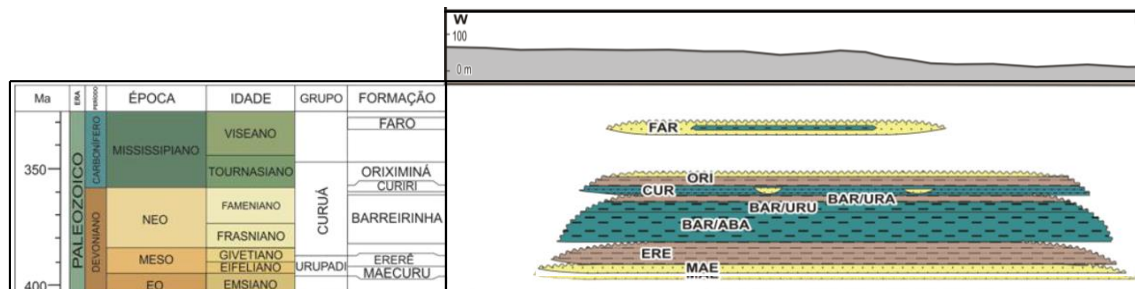


Figura 1 – Localização da Bacia do Amazonas com sequências de afloramento (Modificado de CARDOSO et al., 2015).

A primeira sequência, paleozóica, tem ponto aflorante na borda sul da bacia e contém rochas geradoras, reservatório e selante, podendo ser dividida em quatro sequências de segunda ordem: Ordovício-Devoniana, que corresponde ao grupo Trombetas; Devono-Tounaisiana, correspondendo aos grupos Urupadí e Curuá; Neoviseana, representada pela Formação Faro e a sequência Pensilvaniano-Permiana, que compreende o grupo Tapajós, como mostrado na **Figura 2** (CARDOSO et al., 2015; CUNHA, 2000; DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007; FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015; MATSUDA et al., 2010).

3.2 Grupo Curuá

O Grupo Curuá, do qual faz parte a formação Barreirinha, abrange ainda as formações Curiri e Oriximiná e compreende uma espessura de 920 m (**Figura 3**).



BAR/ABA = Fm. Barreirinha, Membro Abacaxis; BAR/URU = Fm. Barreirinha, Membro Urubu e BAR/URA = Fm. Barreirinha, Membro Uraíá.

Figura 3 – Corte da carta estratigráfica evidenciando o Grupo Curuá (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007).

3.2a Formação Oriximiná

A Fm. Oriximiná teve sua deposição num período pós-glacial, apresentando dois episódios evolucionais superimpostos: o primeiro, inferior, é caracterizado pelo grande desenvolvimento de sequências flúvio-deltaicas, com gradação para fácies deltaicas distais em direção ao centro da bacia e o segundo, que se caracteriza mais fortemente pelas condições marinhas, pelo decréscimo dos volumes de águas continentais (MELO; LOBOZIAK, 2003).

A ausência desta formação, a oeste do Alto de Purús, sugere um rejuvenescimento desta feição, acompanhado da emersão de toda a região do Alto Amazonas e das bordas norte e sul da Bacia do Amazonas (SZATMARI et al., 1975). Sendo estes sedimentos depositados datados do Struniana a Meso-tourasiana (MELO; LOBOZIAK, 2003).

3.2b Formação Curiri

A formação é constituída por arenitos, folhelhos, siltitos e diamictitos. Com folhelhos apresentando-se de forma geral cinza escuros a esverdeados, sílticos, raramente com níveis de arenito de ambiente glacial vigente do Fameniano (DAEMON & CONTREIRAS 1971). Contudo, há divergência quanto à datação para alguns autores, Neo-Fameniano (REIS et al., 2006 apud CAROZZI et al., 1973).

Estes ocorrem principalmente na parte inferior a média da seção (DAEMON & CONTREIRAS, 1971 apud CUNHA et al., 2007) e representam fácies marinhas distais e na seção inferior/ média, nas margens norte e noroeste da bacia, ocorrem, localmente, canais fluvio-glaciais (CAPUTO et al., 1971 apud REIS et al., 2006).

3.2c Formação Barreirinha

Esta formação é composta quase exclusivamente de folhelhos pretos, finamente laminados, piritosos, em parte betuminosos e carbonosos (GRAHN, 1992). Os folhelhos são altamente radioativos na base, onde são observados, também, alguns níveis delgados de siltitos. A zona radioativa basal apresenta um alto conteúdo de matéria orgânica e pirita, atestando condições altamente redutoras e grande influxo de organismos planctônicos (TRIGÜIS; RODRIGUES; SOUZA, 2005). Na seção superior, não radioativas, as condições redutoras são menos pronunciadas; os folhelhos tornam-se menos piritosos e mais sílticos (SZATMARI et al., 1975).

A Fm. Barreirinha é caracterizada como base do Grupo Curuá, sendo uma das rochas geradoras da Bacia do Amazonas (GONZAGA et al., 2000). Tem uma espessura de 350 m no depocentro da bacia (CARDOSO et al., 2015; DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007).

Depositada em ambiente marinho anóxico (REIS et al., 2006), que segundo Caputo (1985), corresponde aos depósitos costa-a-fora, significando o alcance continental da transgressão marinha. Este ambiente anóxico da formação pode ser associado à ausência de macrofósseis, de idade Neo-Devoniana (Fransniano) com base na presença de palinomorfos (DAEMON e CONTREIRAS, 1971 apud DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007).

A formação está incluída na Sequencia Devoniana-Carbonífera Inferior, caracterizando o segundo ciclo transgressivo da bacia, relacionando-se com a Fm. Pimenteiras (Bacia do Parnaíba) e com o Membro São Domingos (Fm. Ponta Grossa, Bacia do Paraná) (REIS et al., 2006).

Cunha et al. (2007) fizeram a sugestão da divisão da Fm. Barreirinha em três membros distintos, que são eles: Abacaxis, Urubu e Urariá.

O membro Abacaxis (membro basal) possui espessura de 75 m, composto por folhelhos carbonosos, cinza-escuros e pretos, com ambiente marinho distal euxínico,

rico em MO do tipo II e tendo a característica de ser a principal geradora de hidrocarbonetos da bacia (GONZAGA et al., 2000; MELO; LOBOZIAK, 2003; RODRIGUES, 1973) e corresponde a superfície de inundação máxima (CUNHA, 2000). O segundo membro, Urubú (membro médio) abrangendo 70 m de espessura, também representado por folhelhos cinza-escuros, pouco físseis com baixos níveis de siltitos, sendo depositado em ambiente marinho distal ligeiramente regressivo ou progradacional (de acordo com evidências palinológicas) (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007). O membro superior, membro Abacaxis caracteriza-se por folhelhos claros a cinza-escuros, que documenta sedimentação marinha fracamente regressiva (MELO; LOBOZIAK, 2003) caracterizando uma condição subóxicas/anóxica. Este membro conta com a presença de *Spirophyton* e plantas *Protosalvinia* (CARDOSO et al., 2015; MELO; LOBOZIAK, 2003; QUIJADA et al., 2016).

4 SISTEMAS PETROLÍFEROS DA BACIA DO AMAZONAS

4.1 Rochas geradoras

A partir do estudo da evolução histórica das sequências da Bacia do Amazonas, percebeu-se indícios de possíveis sistemas petrolíferos da bacia, uma vez que houve sedimentação marinha, com transgressão do mar (do Siluriano ao Devoniano) de leste para oeste (SZATMARI et al., 1975) o que possibilitou a deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica com maior potencial gerador de hidrocarbonetos.

A partir de análises de COT, pirólise Rock-Eval e estudo da evolução da bacia, foi definido que a Fm. Barreirinha (Devoniano) é uma das rochas com potencial gerador (PETRONILHO, 2014). Contudo, a Fm. Curiri tem significativo potencial gerador, e as Formações Pitinga (Siluriano) e Barreirinha tem maior potencial de geração (TRIGÜIS; RODRIGUES; SOUZA, 2005).

Foram definidos três sistemas petrolíferos da Bacia, sendo o sistema Barreirinha-Curiri(!) que é mais conhecido, Barreirinha-Monte Alegre(!) e Barreirinha-Nova Olinda!(CUNHA et al., 1994; MELLO et al., 1994). No início do Carbonífero (360 Ma) a geração pode ter tido seu início no depocentro da bacia pelo efeito das intrusões de diabásio que ocorreram no Permiano (280 Ma) (GONÇALVES et al 1995, *apud* PETRONILHO, 2014).

4.2 Rochas reservatórios

Três são as possíveis rochas reservatórios da Bacia do Amazonas, após serem detectados hidrocarbonetos associados a arenitos das formações Nova Olinda, Monte Alegre e Curiri como mostra a **Figura 4**. Porém, ressalta-se indícios de gás e óleo em arenitos de diversas unidades estratigráficas, incluindo as formações Ererê, Manacapuru, Oriximiná, Itaituba, Faro, Maecuru, e Nhamundá (FERREIRA; BASTOS; LUPARELLI, 2000; FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015).

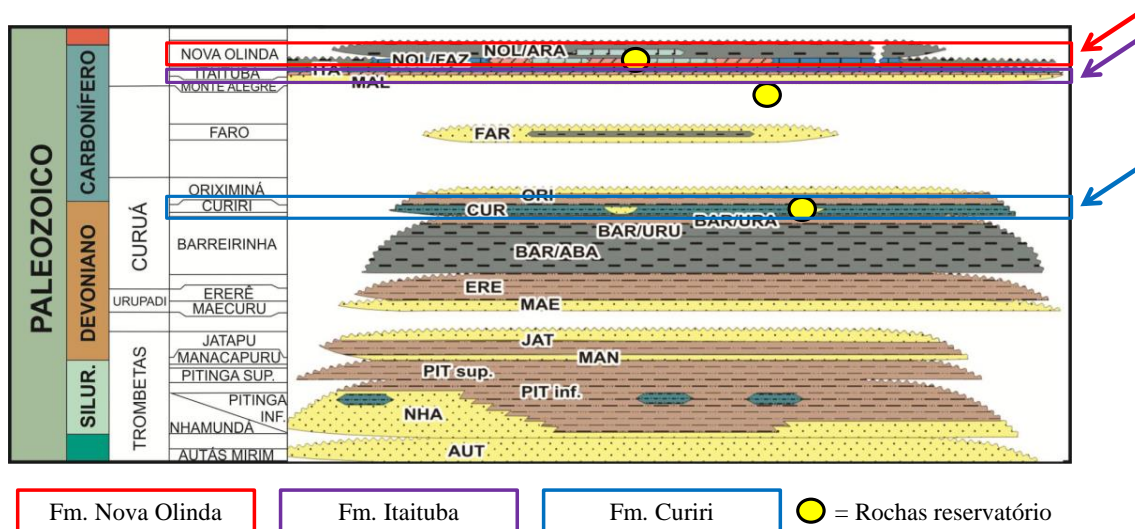


Figura 5 – Rochas selantes ou capeadoras da Bacia do Amazonas (Adaptado de FERREIRA; BASTOS; LUPARELLI, 2000; FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015; PETRONILHO, 2014; RIBEIRO, 2009).

4.4 Trapas

As trapas confirmadas são em maior escala estruturais (**Figura 6**), sendo de feições dômicas compreensivas associadas a blocos altos de falhas reversas, possuindo ainda trapas estratigráficas associadas à discordâncias, podendo ser paleogemórficas relacionadas à adelgaçamentos e truncamentos (NEVES, 1990; RIBEIRO, 2009).

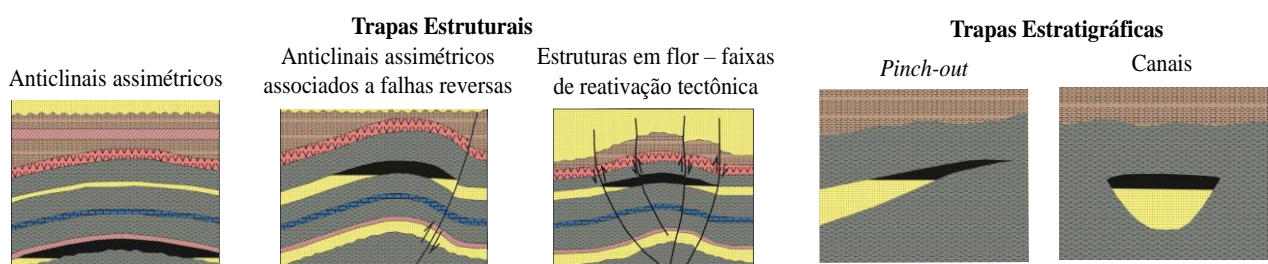


Figura 6 – Trapas da Bacia do Amazonas (Adaptado de NEVES, 1990).

4.5 Geração e migração

Como já dito (Item 3.3), os folhelhos devonianos da Fm. Barreirinha são os geradores mais importantes da bacia, sendo esta unidade dividida em duas principais seções distintas, a porção basal, denominada Barreirinha Inferior, compreendida de

folhelhos negros que chegam a atingir espessura de 160 metros no depocentro da bacia e valores de COT variando entre 3 e 8%, com predominância de querogênio Tipo II e a porção superior, Barreirinha Superior, que alcança cerca de 150 metros e apresentando valores de COT entre 1 e 2%, exibindo predominância de querogênio Tipo III (GONZAGA, 2000).

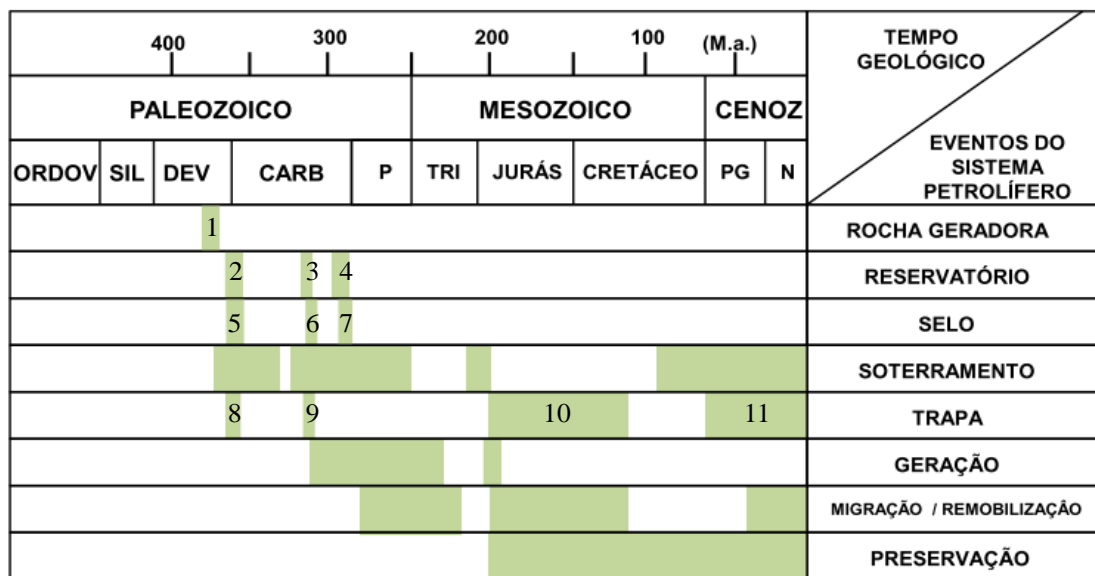
Segundo Cunha et al., (1994) com a taxa de transformação elevada, o máximo de expulsão de óleo deu-se no Neo-Carbonífero (360 Ma), com nível de maturação na “janela de geração de óleo” no Eo-Permiano (280 Ma), porém, grande parte desta geração completou-se no Eo-Triássico.

Os efeitos térmicos das intrusões do diabásio que alcançaram cerca de 600 m de soleiras e diques só foi importante em áreas próximas às rochas, por isso, os folhelhos do Membro Urariá, na borda leste da bacia, se encontra em estágio supermaturo, uma vez que soleiras e diques penetraram a seção devoniana (DA CRUZ CUNHA; GONÇALVES DE MELO; DA SILVA, 2007; FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015; GOMES, 2008).

A partir do Jurássico, pequenas quantidades de petróleo foram expelidas, uma vez que os sedimentos dos períodos Cretáceo e Terciário possuem pequena espessura (CUNHA et al., 1994).

A migração primária pode ter tido um direcionamento para os arenitos devonianos depositados acima e abaixo à geradora, enquanto que a migração secundária ocorreu por carreadores horizontais e falhas verticais antigas, em direção à reservatórios mais novos (FERREIRA; RIGUETI; BASTOS, 2015). A **Figura 7** apresenta a carta de eventos do sistema petrolífero Barreirinha-Curiri(!).

Cálculos prévios do volume de óleo indicam a possibilidade de serem expelidos da rocha geradora cerca de 900 bilhões de barris, equivalente nas fases finais de geração/migração (CUNHA et al., 1994).

**Legenda:**

- 1. Fm. Barreirinha (base)
- 2. Fm. Maecuru e Ererê
- 3. Fm. Curiri
- 4. Fm. Monte Alegre
- 5. Fm. Maecuru e Ererê

- 6. Fm. Curiri
- 7. Fm. Itaituba
- 8. Curiti (lentes)
- 9. Evento extensional
- 10. Tectonismo de Juruá
- 11. Tectonismo Terciário

Figura 7 – Carta de eventos (Adaptado de GONZAGA et al., 2000).

5 MATÉRIA ORGÂNICA: DEPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO

5.1 Geoquímica Orgânica

Geoquímica orgânica é o estudo da ocorrência, composição, origem e destino da matéria orgânica (MO) de rochas e sedimentos. Pesquisadores podem concentrar-se mais na ocorrência, a exemplo dos geólogos, ou na composição, a exemplo dos químicos orgânicos, mas o traço comum é que seu trabalho deve levar a uma melhor compreensão da origem e significado de MO nos materiais geológicos (KEITH, 2008). Tais conhecimentos auxiliam ainda na resolução de problemas ambientais de contaminação e poluição.

O estudo geoquímico molecular das frações do petróleo, baseado na análise de biomarcadores, auxilia na identificação e avaliação das rochas geradoras, no melhor entendimento sobre os processos que envolvem sua deposição, formação e preservação da MO, além da geração e migração do óleo, visando orientar a exploração para áreas mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás.

A partir da avaliação da abundância relativa, variações de estereoquímica, presença e distribuição destes biomarcadores, pode-se obter uma espécie de impressão digital da amostra de óleo, caracterizando o ambiente deposicional, biodegradação, origem, evolução térmica, entre outros parâmetros (HAKIMI et al., 2014; VOLKMAN, 2014). É possível também, por meio da análise de biomarcadores, estudar e avaliar os processos secundários que ocorrem após o óleo ter sido acumulado no reservatório (DA COSTA et al., 2013).

5.2 Biomarcadores

Biomarcadores ou fósseis geoquímicos são compostos orgânicos que ocorrem como misturas em petróleo, extratos de rochas ou sedimentos (PETERS, K. E., 1993). A importância destes compostos, em geoquímica orgânica, está associada ao fato de que tais estruturas preservem o esqueleto original das moléculas presentes nos organismos vivos, quando estes foram incorporados aos sedimentos, passando por processos físico-químicos até sofrerem mudanças estruturais, tais como funcionais e de ligações (DE LIMA, 2005).

Um exemplo é o colesterol, precursor biológico de biomarcadores do grupo esterano (KILLOPS 1994; PETERS et al. 1996), um esterol proveniente da membrana plasmática de alguns tipos de algas. Alguns biomarcadores são derivados de reações de redução e desidratação, como os hopanos, que tem como precursor o bacteriohopanotetrol, presente em membranas de organismos procariontes (*Figura 8*).

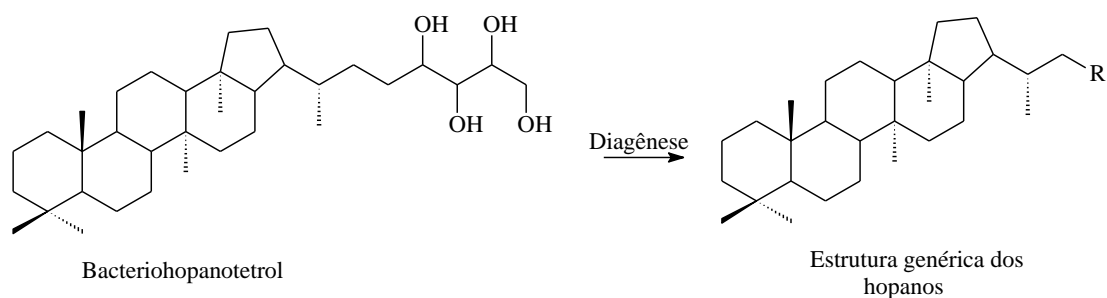


Figura 8 – Transformação diagenética do bacteriohopanotetrol (precursor) para o marcador biológico hopano.

5.3 Rochas Geradoras

A quantidade gerada de hidrocarbonetos em uma dada bacia está diretamente ligada ao teor de MO preservada nos sedimentos. Com isso, rocha geradora é definida como qualquer rocha que tenha capacidade de gerar e expelir uma quantidade suficiente de hidrocarbonetos (HC) para que haja formação e acumulação de petróleo.

Qualquer rocha que contenha MO é capaz de produzir HC, porém, uma rocha com potencial gerador, deve apresentar-se num estado imaturo em seu estado natural e mesmo assim, ser capaz de liberar quantidades significativas quando “forçado” seu grau de maturação (DA SILVA, 2007).

Em geral, são rochas do tipo sedimentar, em sua maioria folhelhos, margas e calcilutitos, que apresentam MO preservada, que recebe o nome de querogênio, em quantidade e qualidade suficientes para a geração do petróleo (OLIVEIRA, 2011; DA SILVA, 2007).

5.3 Processos de geração do petróleo

O petróleo é um produto de transformações químicas e térmicas da MO que está contida em rochas. Com isso, sua formação está diretamente relacionada à acumulação e preservação da MO e principalmente à maturação térmica desta matéria. Para a formação do petróleo, três etapas são de suma importância: a diagênese, onde ocorrem as primeiras mudanças da MO devido à ação microbiana; a catagênese e metagênese, onde a temperatura é o fator atuante (TISSOT e WELTE, 1984).

Durante a diagênese, que se inicia no soterramento da MO, esta sofre as alterações em baixas temperaturas, que chegam em torno de 50 °C e pequenas profundidades, chegando a ser considerada imatura. Sob tais condições, as mudanças são ocasionadas principalmente pela atividade microbiana, que por sua vez, promovem a transformação ou até mesmo a própria destruição da MO, gerando novos compostos que são incorporados ao querogênio. Com o aumento da profundidade e de temperatura, há as primeiras mudanças estruturais das moléculas, ocorrendo também quebra de ligações nos compostos polares. Aqui, moléculas que são sintetizadas por alguns organismos, preservam sua estrutura original, conhecidos como fósseis químicos ou biomarcadores.

A catagênese, que corresponde à principal fase de geração do petróleo, chamada de “janela de geração do petróleo”, sendo a fase em que a MO está madura (PETERS et al., 2005; TISSOT e WELTE, 1984). Com sucessivo incremento de deposição de sedimentos e elevação da temperatura, que varia de 50 °C a 150 °C, ocorre a quebra de ligações dos compostos, gerando HC ainda mais simples e de menor peso molecular. A degradação térmica do querogênio gera óleo e num estágio mais avançado, gás úmido (TISSOT e WELTE, 1984; TRIGUIS e SOUSA, 2009; VAN GRAAS, 1990).

Na etapa final, a metagênese, a temperatura chega a valores de 150 °C a 200 °C, provocando o craqueamento de líquidos formados durante a catagênese. Basicamente, toda a MO se transformou em gás seco (metano), sendo considerada senil ou pós madura.

5.4 Caracterização Geoquímica

5.5.1 Carbono Orgânico Total (COT)

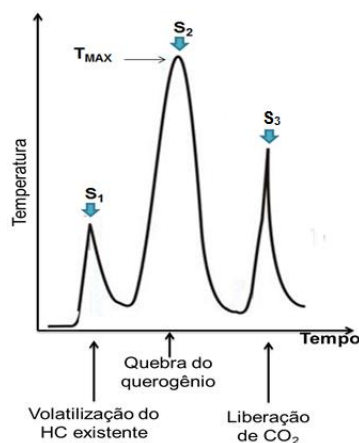
Esta técnica é definida como a medida indireta da quantidade de MO, que é realizada baseando-se na avaliação do teor de carbono orgânico total da rocha (COT). Geralmente, este tipo de quantificação de MO é o primeiro parâmetro analisado, tendo em vista a avaliação de uma rocha como geradora de HC. Tal parâmetro é expresso em percentual de carbono, em relação ao peso de amostra de rocha indica as condições de produção e preservação da MO em um dado ambiente deposicional (SILVA, 2007; TRIGUIS et al., 2010).

Três tipos de MO podem ser diferenciadas com base na relação H/C: o Tipo I, rico em hidrogênio e derivada principalmente de algas; o do Tipo II, que por sua vez é mais pobre em hidrogênio e mais rico em oxigênio do que o querogênio do tipo I, derivado de MO de origem marinha e por último, do Tipo III, que apresenta baixíssimos valores para a razão H/C e altos valores para a relação entre oxigênio e carbono, proveniente de MO de vegetais terrestres e frequentemente encontrados em rochas geradoras depositadas em ambiente marinho deltaico (PETERS et al., 2005b; TISSOT e WELTE, 1984).

O Tipo I tem maior potencial gerador de HC que o Tipo II, seguido pelo Tipo III. Pode-se ainda, estabelecer uma relação entre os dados de índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO), juntamente com os tipos de querogênio, em diagramas do tipo Van Krevlen (LISBOA et al., 2006).

5.5.2 Pirólise Rock-Eval

Esta técnica simula em laboratório o processo pelo qual a MO passa (metagênese e catagênese) até a geração de petróleo (DA SILVA, 2007; TRIGUIS et al., 2010). A análise consiste em utilizar pequenas quantidades de amostra, aproximadamente 100 mg, que são aquecidas em atmosfera inerte (LI et al., 2006; RODRIGUES, 1995). Durante o aquecimento, são liberados os HC's livres e CO₂, que são gerados pela quebra térmica do querogênio. Os gases liberados são registrados sob a forma de um pirograma, com três picos característicos, denominados S₁, S₂, S₃ e a informação de T_{max} (DA SILVA, 2007; OLIVEIRA, 2011; RODRIGUES, 1995) (*Figura 99*).



Fonte: Modificado de Tissot e Welte, 1984.

Figura 9 – Esquema geral do pirograma resultante da Pirólise Rock-Eval.

É possível obter os seguintes resultados nesta análise: a quantidade HC's liberados até 350°, que corresponde ao pico S₁; HC's produzidos no craqueamento térmico entre 350° e 550 °C, pico S₂, definindo o potencial gerador da rocha; valor de T_{max}, temperatura esta que ocorre a produção máxima de HC e também indica o estágio de maturação térmica; valores de CO₂ liberados entre 250 e 390 °C, que representa a quantidade de oxigênio existente no querogênio, pico S₃ (RODRIGUES, 1995; TISSOT e WELTE 1984).

Valores de T_{max} podem ser influenciados tanto pelo tipo de querogênio, quanto a matriz mineral. Com isso, pode-se considerar, por interpretações preliminares sobre a evolução da MO, os seguintes limites expressos na **Tabela 1** (RODRIGUES, 1995).

Tabela 1 – Limites para T_{max}.

T _{max} (°C)	Interpretação
<440	Imaturo
440-470	Maturo
>470	Senil

Fonte: Rodrigues, 1995.

Ainda, outros parâmetros podem ser interpretados a partir do pirograma, tais como IH, que equivale à razão entre HC liberado e quantidade de COT e o IO, correspondente a razão entre o conteúdo de oxigênio e COT. O IH é expresso em mg HC/g COT e o IO, mg CO₂/g COT. Estes dois parâmetros são de suma importância para a classificação do tipo de MO depositada. Essas duas informações podem ser representadas pelo diagrama de Van Krevlen, **Figura 10**.

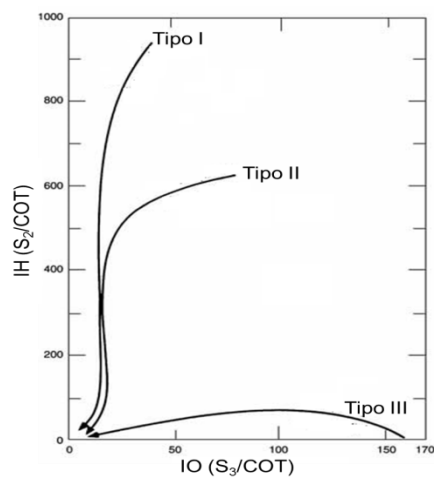


Figura 10 – Classificação dos tipos de querogênio segundo o diagrama tipo Van Krevlen. Fonte: Modificado de TRIGUIS et al., 2010.

As escalas sugeridas para o potencial gerador da MO, utilizando-se os IH e o pico S_2 , estão descritas na **Tabela 2** (RODRIGUES, 1995).

Tabela 2 – Escalas sugeridas para cada caso de IH e S_2 .

IH (mg HC/g COT)	Potencial Gerador	S_2 (mg HC/g COT)	Potencial Gerador
< 200	Gás	< 2,0	Baixo
200-300	Gás e condensado	2,0-5,0	Moderado
> 300	Óleo	5,0-10	Bom
		> 10	Excelente

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Coleta das amostras

As mostras foram sedidas pelo Prof. Afonso da UFPA, sendo estas coletas na microregião de Itaituba, no município de Rurópolis (4°5'18''S, 54°54'51''W), à aproximadamente 1.170 Km da capital (Belém). A área de estudo localiza-se no Km 155, da rodovia BR-163 (Santarém – Cuiabá).

6.2 Análises de COT e pirólise Rock-Eval

Após coleta, para a análise de COT, foi utilizado o equipamento LECO SC-632, pertencente ao Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ. Para a análise de Pirólise *Rock-Eval* a metodologia utilizada foi a de ESPITALIÉ et al. (1977), que consiste na pulverização e peneiramento de 10 a 100 mg das amostras (80 mesh) e em seguida, colocadas em cadinhos de aço para posteriormente ser analisadas em um micro forno *Rock Eval 6* da marca Vinci, com uma atmosfera inerte até os 850°C, utilizando nitrogênio como gás de arraste.

6.3 Análises de DRX

Os padrões de difração das amostras foram coletados usando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação de cobre ($Cu\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) adotando-se o método do pó, do qual consiste basicamente em acomodar certa massa da amostra em um suporte (vidro, borossilicato), submetendo-a, em seguida, à difração. As condições operacionais utilizadas nas análises compreenderam intervalo 2θ entre 5 a 90° (graus), com velocidade de varredura de 2°/min, com passe de 0.02°.

6.4 Extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e Fracionamento

As amostras foram pulverizadas em moinho de panelas. Cerca de 150 g de rocha pulverizada foram submetidas à extração contínua da MO por 24h em sistema tipo Soxhlet utilizando como solvente extrator uma mistura de DCM/MeOH 12% e cobre metálico para a remoção de enxofre elementar.

Após extração, o solvente foi evaporado em evaporador rotativo, os extratos concentrados foram pesados para cálculo de rendimento e em seguida condicionados em dessecadores. O fracionamento foi realizado em coluna aberta, tendo como fase

estacionaria Sílica:Alumina ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) numa proporção 1/1,2 (2,5 g:3 g) e sendo sequencialmente eluída com Hexano (Fração F1) contendo principalmente hidrocarbonetos saturados; Hexano/Diclorometano (8:2, Fração F2) contendo principalmente hidrocarbonetos aromáticos e Diclorometano/Metanol (3:1, Fração F3) contendo compostos heteroatômicos. Todos os solventes foram tratados e bidestilados. A sílica gel utilizada na coluna 60 (0,0063-0,2nm/ 70-230 mesh, Aldrich), e Alumina Tipo WN-6 (70-290 mesh).

6.5 Cromatografia em fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

A fração saturada foi analisada utilizando um sistema Shimadzu GCMS-QP2010 SE, AOC-500, nas seguintes condições de análise: a razão split foi 1:1, temperatura do injetor de 290 °C e temperatura inicial do forno de 60 °C min^{-1} , apresentando duas rampas de aquecimento, sendo uma de 6 °C min^{-1} até 280 °C permanecendo por 5 min., a segunda 1 °C min^{-1} até 315 °C permanecendo por 15min. e temperatura da interface de 300°C. Para cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 μm , hélio como gás carreador e energia de impacto de 70 eV. Os espectros de massas foram adquiridos em modo de *full scan* com faixa de massa de m/z 47 a 650, com total de tempo de 92,66 min.

Para auxiliar a identificação dos compostos da série dos hopanos, metil-hopanos e esteranos, uma amostra bastante estudada (LIMA et al., 2010; LOPES et al., 1999) rica em biomarcadores (esteranos e hopanos) foi utilizada como padrão comparativo.

6.6 Quantificação

Alcanos lineares e isoprenoides foram quantificados pela adição de 50 μg de 3-metilheicosano (ai-22, 99% pureza; ULTRA Scientific) antes das análises de CG-EM. Os biomarcadores (terpanos e esteranos) foram quantificados pela adição 0,1 μg de 5 β (H)-colano (Chiron, Noruega) sem ajustes para possíveis diferenças de respostas.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 COT e Rock-Eval e MOS

As amostras estudadas apresentaram teores de carbono orgânico total (COT) entre 1,8-3,23% e teores de enxofre entre 0,23 e 1,5%. Valores de S2 que variaram entre 1,09-8,17% e índice de hidrogênio (IH) entre 100,93-306,7 mgHC/g COT. O índice de produtividade, IP, encontra-se entre os valores 0,01 e 0,04 (*Tabela 3*). A MOS teve rendimento entre 0,05 e 1,4%. As frações saturada, aromática e fração polar (NOS) variaram entre 15,6-45,8%, 2,4-21 % e 40,2-69,8% respectivamente.

Os altos valores de enxofre (*Tabela 3*) sugerem ambiente de deposição marinho, mas não mostram características de hipersalinidade por indicadores geoquímicos orgânicos (HATEM et al., 2016; HUANG & PEARSON, 1999).

O alto conteúdo de MO da FB se apresenta de forma preservada em consequência das condições de elevada anoxia durante os eventos de inundação do período de deposição (MATSUDA et al., 2010), sugerindo um mar anóxico (BACHEUSER, 1988; CARDOSO et al., 2015; CUNHA et al., 1994; QUIJADA et al., 2016).

De modo geral, as rochas termicamente imaturas apresentam valores de $T_{m\acute{a}x} < 435-440^{\circ}C$ e de $IP < 0,1$ enquanto aquelas que alcançaram o pico de geração apresentam valores de $T_{m\acute{a}x}$ entre $445-450^{\circ}C$ e de IP da ordem 0,4 (ESPITALIÉ et al., 1985). Assim, os valores para as amostras em estudo (*Tabela 3*) sugerem que as mesmas são termicamente imaturas.

Tabela 3 – Resultados obtidos para análises de COT, pirólise Rock-Eval, extração e fracionamento das amostras.

PARÂM.	AMOSTRAS							
	BA-01A	BA-02B	BA-03C	BA-04D	BA-05E	BA-06F	BA-07G	
COT	3,23	3,06	3,08	1,08	2,0	1,96	1,94	
T _{máx}	434	436	433	435	436	438	437	
S1 ^a	0,16	0,13	0,14	0,05	0,05	0,04	0,03	
S2 ^a	8,17	8,08	4,31	1,09	5,95	5,35	5,69	
S3 ^a	0,25	0,27	0,39	0,12	0	0	0	
IH	252,94	264,05	139,94	100,93	306,7	272,95	284,5	
IO	7,74	8,82	12,66	11,11	nd	nd	nd	
S (%)	1,0	1,5	0,77	1,4	0,36	0,23	0,25	
IP	0,02	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	
			RENDIMENTO (%)					
MOS	0,16	0,08	0,1	0,05	0,92	1,4	1,4	
Sat.	19,8	27	22,7	45,8	27,8	20,5	15,6	
Aro.	16,8	18,8	21	14	2,4	13	5,4	

NSO	63,4	69,2	56,3	40,2	69,8	66,5	79
Sat./Aro.	1,18	1,44	1,08	3,27	11,58	1,58	2,89

^amg/g; IH, índice de Hidrogênio; IO, índice de oxigênio; S, enxofre; IP, índice de produtividade; MOS, matéria orgânica solúvel; Sat, fração saturada; Aro, fração aromática; NOS, fração polar.

7.2 Difração de Raios-X (DRX)

Análises de DRX mostraram que os folhelhos analisados estão composicionalmente constituídos pelos seguintes argilominerais: vermiculita (Ve), caolinita (Ka), e muscovita (Mu) ou illite (Il), além de quartzo (Qtz) e pirita (Py) (**Figura 11**) (COSTA et al., 2010; DUARTE E GIODA, 2014; GOES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2006; GUIMARÃES et al., 2013; VARELA et al., 2005).

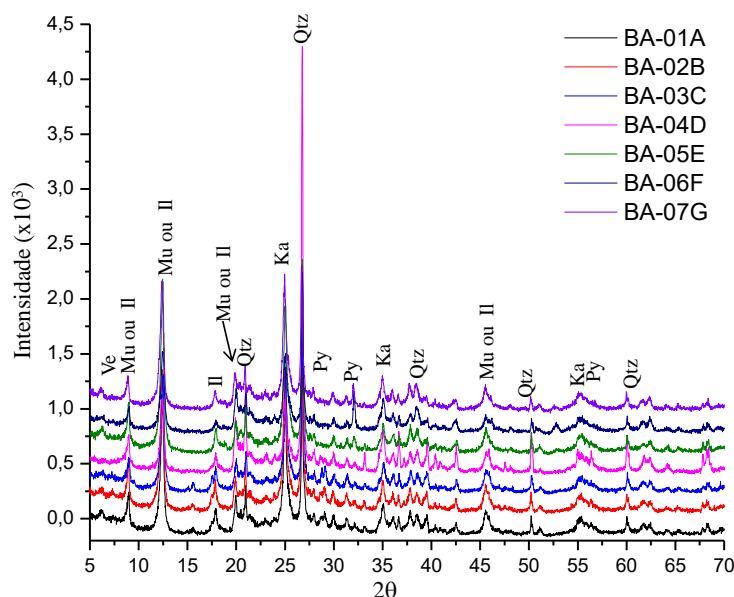


Figura 11 – Difratoformas de DRX dos folhelhos estudados. Ve = vermiculita; Mu = muscovita; Il = illite; Qtz = quartzo; Ka = caolinita; Py = pirita

7.3 Análises faciológicas das amostras

A sucessão devoniana onde as amostras foram coletadas, no município de Rurópolis-Pa, corresponde à porção inferior da FB, com afloramentos que alcançam até 20 m de altura, sendo contínuos lateralmente. Cinco fácies sedimentares foram identificadas e agrupadas em duas associações de fácies (Plataforma profunda e Plataforma transicional-profunda) da Formação Barreirinha (**Tabela 4**).

Tabela 4 – *Fácies sedimentares identificadas na sucessão devoniana correspondente a FB (MOLINA, 2017).*

SIGLA	FÁCIES	DESCRIÇÃO	PROCESSO
At	Arenito com estratificação cruzada tabular	Arenitos de granulometria média a fina com estratificação cruzada tabular, apresenta as superfícies dos sets levemente inclinadas horizontalmente de forma paralela.	Migração de forma de leito de crista reta durante a deposição de um ambiente tranquilo na plataforma continental.
Alc	Arenito com laminação cruzada de baixo ângulo	Arenitos de granulometria muito fina a fina, cinza esbranquiçados, bem selecionados, grãos sub redondeados expressando uma laminação cruzada de baixo ângulo.	Fluxo oscilatório e/ou combinado vinculado à migração de formas de leito onduladas de pequeno porte.
Am	Arenito maciço	Arenito cinza claros, de granulometria fina a muito fina com silte em menor proporção, bem selecionado, com acamamento maciço.	Acamamento maciço vinculado à pedogênese ou à homogeneização dos grãos de areia.
Fl	Folhelho com laminação plano- paralela	Pacote de camadas tabulares e lateralmente contínuas de folhelhos negros a cinza-escuros, físseis e carbonosos, com laminação plano paralela.	Deposição por decantação de material sedimentar num ambiente calmo.

A associação de fácies sedimentares observada da região central da Bacia do Amazonas indica variação entre fácies de ambiente deposicional de Plataformas Profunda à Transicional-Profunda.

7.3.1 Plataforma Profunda

Características: Esta correlação faciológica corresponde aos 4 metros da porção basal da FB com laminação plano-paralela (Fl, **Tabela 4**) e arenitos maciços (Am, **Tabela 4**) que são associados à este tipo de ambiente de deposição. A fácies associada Fl apresenta espeço pacote de folhelhos (até 3 metros de espessura) de coloração negra a cinza-escura, físseis e carbonosos e alto teor de MO preservada. É composta principalmente por vermiculita (Ve), caolinita (Ka), e muscovita (Mu)/Illite (Il), além de quartzo (Qtz) e pirita (Py) (**Figura 11**) e um alto conteúdo de MO preservada. Sobreposta a esta, a fácies Am, é constituída por arenitos maciços, de coloração cinza clara, granulometria fina a muito fina, com silte em menor proporção, bem selecionados, grãos sub redondeados, chegando a alcançar uma espessura de até 0,50 m contínuos por alguns metros.

Implicações paleoambientais: Deposição de material lamoso no fundo da bacia, em ambiente marinho calmo, estando associado à *Grande Transgressão Devoniana* (Emsiano/Eifeliano) (CAPUTO 1985; GÓES e FEIJÓ, 1994; ALMEIDA e CARNEIRO, 2004) que permitiu a geração de folhelhos com alto conteúdo de MO

preservada e conteúdo de HC gerados a partir de fósseis marinhos (ostracodes, braquiópodes, trilobitas, peixes, gastrópodes, entre outros) além de vegetais (ALMEIDA e CARNEIRO, 2004; CUNHA et al., 2000). Teores elevados de quartzo (Qtz), associados a picos bem definidos e de grande intensidade, possivelmente são associados à origem continental transportados das bordas da bacia. Embora, a maioria do material argiloso apresenta uma origem marinha, contendo argilominerais tais como caulinita (Ka) e muscovita (Mu) ou illite (Il) (GOES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2006). Apresenta arenitos maciços (Am) que corresponde a depósito de material continental, associado a sedimentos provenientes da borda da bacia (ALMEIDA e CARNEIRO, 2004).

De modo geral considera-se esta associação de fácies a sedimentação marinha distal, com baixa condição euxínica, condições de águas profundas, com possibilidade de preservação de folhelhos radioativos em mar anóxico e com isso sugere-se que corresponda ao membro inferior da FB, membro Abacaxis (ALMEIDA e CARNEIRO, 2004; CARDOSO et al., 2015; CUNHA et al., 2000; 2007; MELO & LOBOZIAK, 2003; QUIJADA et al., 2016).

7.3.2 Plataforma Transicional-Profunda

Características: Esta correlação faciológica correspondente aos 9 metros da porção superior da FB com laminação plano-paralela (Fl, **Tabela 4**), arenitos maciços (Am, **Tabela 4**), com laminação cruzada de baixo ângulo (Alc, **Tabela 4**) e arenito com estratificação cruzada tabular (At, **Tabela 4**) que são associados à Plataforma Transicional-Profunda. Composta por quartzo (Qtz), caulinita (Ka), illite (Il) e muscovite (Mu), certo conteúdo de MO.

Implicações paleoambientais: Esta plataforma é formada pela deposição alternada de material arenoso e lamoso. A deposição argilosa está associada às transgressões ocorridas na Bacia (Mesodevoniano/Eodevoniano), já a deposição do material arenoso, tem relação continental, resultando do transporte da borda da bacia. Estruturas cruzadas tabular e de laminação cruzada de baixo ângulo são associados à parte transicional da plataforma. Menor acúmulo e preservação de MO, folhelhos estéreis, sem macrofósseis, argilosos negros a cinza-escuros corrobora o processo de regressão de ambiente *offshore* distal durante o fim do Devoniano (COPPER 1977; LOBOZIAK et al., 1996; PINTO et

al., 2010). A presença de pirita (Py) (**Figura 11**) indica condições redutoras no ambiente de deposição de plataforma marinha profunda, confirmado pela presença de quartzo (Qtz), caulinita (Ka), pirita (Py) e muscovita (Mu) ou illite (Il) – montmorillonita (Mo), que também são associados a condições redutoras no ambiente deposicional.

Correspondendo a um ambiente deposicional marinho distal, levemente regressivo, associado a passagem de plataforma transicional-profunda, sugere-se a associação à porção superior do Membro Abacaxis (membro basal da FB) ou ao Membro Urubu (membro médio da formação) (Cunha 2000; CUNHA et al., 2007; COPPER, 1977; LOBOZIAK et al., 1996; PINTO et al., 2010).

7.4 Características geoquímicas Fração Saturada

7.4.1 Alcanos lineares, monocíclicos e isoprenoides

O cromatograma de íons totais (TIC) e RIC m/z 71 da fração saturada das amostras são apresentados nas **Figura 12** e **Figura 13**, respectivamente. A distribuição de *n*-alcanos nas amostras variou entre *n*-C₁₂ e *n*-C₃₆. A faixa de hidrocarbonetos (HC) *n*-C₁₉ – *n*-C₂₄ mostrou-se predominante em relação às demais faixas, com exceção das amostras BA-01A e BA-07G que apresentaram predominância de HC na faixa de *n*-C₁₃ – *n*-C₁₈ (**Figura 12**, **Tabela 5**), o que é observado também a partir dos dados de semiquantificação dos *n*-alcanos, que são expressos em mg/g de Rocha das amostras analisadas e estão apresentados na **Figura 14** e **Apêndice G**.

Os *n*-alcanos geralmente constituem os principais componentes da fração saturada e sua distribuição é caracterizada pela predominância de HC que dependem da MO depositada (TISSOT e WELTE, 1984). Para a fração saturada, uma distribuição bimodal sugere uma contribuição de MO depositada num ambiente marinho, porém com uma contribuição de vegetais superiores (partes como casca, folhas, polens, esporos, frutos e sementes). Tais partes dos vegetais possuem significativas quantidades de lipídios, com grande resistência química e bioquímica.

Os valores de CPI e OEP (**Tabela 5**) variaram entre 1,07-1,16 e 0,70-1,47 respectivamente. A razão que associa o aporte terrestre em relação à aquática, TAR, variou entre 0,51-1,30 (**Tabela 5**). A contribuição de *n*-alcanos pode ser usada para definir a contribuição de MO de diferentes fontes (BRASSELL et al., 1987).

O TIC, **Figura 12**, das amostras em estudo apresenta um perfil de distribuição de *n*-alcanos C₁₂ a C₃₆, com predominância ímpar sobre par. Adicionalmente, uma distribuição bimodal foi evidenciada pelo monitoramento do íon *m/z* 71 (**Figura 12** **Figura 13**), sugerindo contribuição mista de MO marinha e terrestre (TISSOT & WELTE, 1984).

Tabela 5 – Parâmetros calculados (com base na área dos sinais) para as amostras estudadas.

PARÂM.	AMOSTRAS						
	BA-01A	BA-02B	BA-03C	BA-04D	BA-05E	BA-06F	BA-07G
Pr/Fi^a	2,35	1,95	2,21	2,23	0,29	3,87	3,28
Pr/C₁₇^b	1,83	1,65	1,88	0,44	0,10	0,59	0,51
Fi/C₁₈^c	0,88	0,73	0,91	0,22	0,20	0,19	0,19
CPI-1^d	1,16	1,15	1,16	1,07	1,16	1,17	1,15
CPI-2^e	0,91	0,93	0,92	0,86	0,87	0,89	0,87
CPI-3^f	1,10	1,08	1,11	0,95	1,10	1,13	1,09
CPI-4^g	1,23	1,24	1,25	1,12	1,24	1,28	1,26
CPI-5^h	1,40	1,34	1,40	1,09	1,41	1,41	1,31
OEP-1ⁱ	1,08	0,91	1,12	1,03	0,92	0,87	1,41
OEP-2^j	1,05	1,08	1,37	1,08	1,26	1,36	0,70
OEP-3^k	1,08	1,08	1,47	1,04	1,10	1,09	1,09
OEP-4^l	1,20	1,20	1,22	1,10	1,19	1,22	1,20
TAR^m	0,59	1,30	0,73	0,88	1,27	1,26	0,41
DEG. CERASⁿ	1,03	1,84	1,87	1,34	1,62	1,65	0,68

^a**Pr/F** = Pristano/Fitano no TIC (PETERS et al., 2005b); ^b**Pr/C₁₇** = Pristano/*n*-C₁₇ no TIC (PETERS et al., 2005); ^c**Fi/C₁₈** = Fitano/ *n*-C₁₈ no TIC (PETERS et al., 2005); ^d**CPI-1** = ; ^e**CPI-2** = 0,5 x [$\sum_{\text{Ímpares}} n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{31} + \sum_{\text{Pares}} n\text{-C}_{25} - n\text{-C}_{29}$] / $\sum(n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{30})$ no cromatograma *m/z* 71 (FABIANSKA et al., 2014); ^f**CPI-3** = 0,5 x [$\sum_{\text{Ímpares}} n\text{-C}_{25} - n\text{-C}_{31} + \sum_{\text{Pares}} n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{29}$] / $\sum(n\text{-C}_{24} - n\text{-C}_{32})$ no cromatograma *m/z* 71 (FABIANSKA et al., 2014); ^g**CPI-4** = 0,5 x [(*n*-C₂₇/*n*-C₂₆) + (*n*-C₂₇/*n*-C₂₈)] no cromatograma *m/z* 71 (FABIANSKA et al., 2014); ^h**CPI-5** = 0,5 x [(*n*-C₂₉/*n*-C₂₈) + (*n*-C₂₉/*n*-C₃₀)] no cromatograma *m/z* 71 (FABIANSKA et al., 2014); ⁱ**OEP-1** = (*n*-C₁₃ + 6 x *n*-C₁₅ + *n*-C₁₇)/(4 x *n*-C₁₄ + 4 x *n*-C₁₆) no cromatograma *m/z* 71 (SCALAN e SMITH, 1970); ^j**OEP-2** = (*n*-C₁₇ + 6 x *n*-C₁₉ + *n*-C₂₁)/(4 x *n*-C₁₈ + 4 x *n*-C₂₀) no cromatograma *m/z* 71 (SCALAN e SMITH, 1970); ^k**OEP-3** = (*n*-C₂₁ + 6 x *n*-C₂₃ + *n*-C₂₅)/(4 x *n*-C₂₂ + 4 x *n*-C₂₄) no cromatograma *m/z* 71 (SCALAN e SMITH, 1970); ^l**OEP-4** = (*n*-C₂₅ + 6 x *n*-C₂₇ + *n*-C₂₉)/(4 x *n*-C₂₆ + 4 x *n*-C₂₈) no cromatograma *m/z* 71 (SCALAN e SMITH, 1970); ^m**TAR** = $\sum_{\text{Ímpares}} n\text{-C}_{27} - C_{31} / \sum_{\text{Ímpares}} (n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{19})$ no cromatograma *m/z* 71 (PETERS et al., 2005); ⁿ**DEG. CERAS** = $\sum (n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{31}) / \sum (n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20})$ (NABIL M. AL-AREEQ, ABUBAKR F. MAKY, 2015).

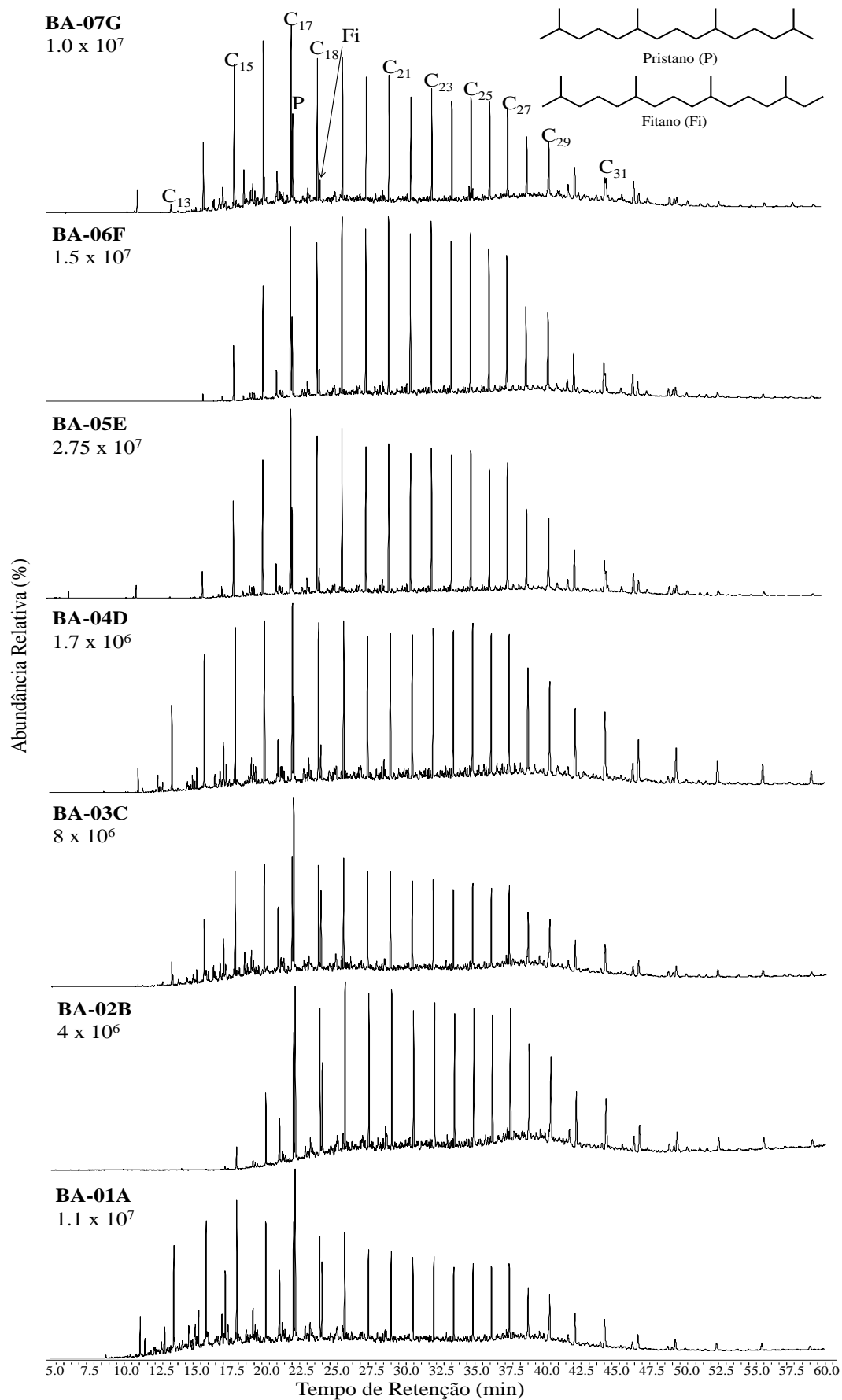


Figura 12 – Cromatograma de Íons Totais (TIC) das amostras estudadas.

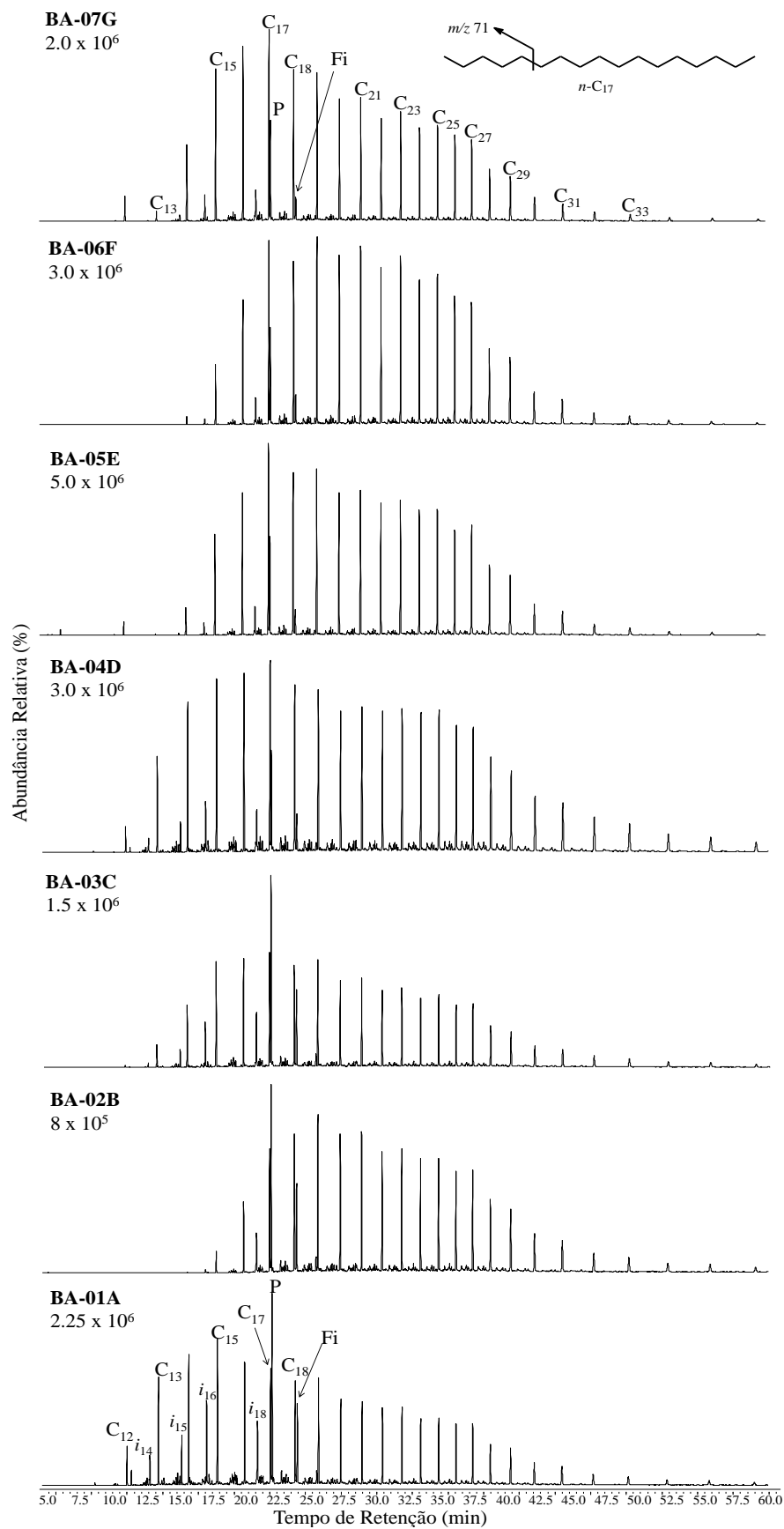


Figura 13 – RIC m/z 71 evidenciando a distribuição de HC lineares e isoprenoides das amostras estudadas.

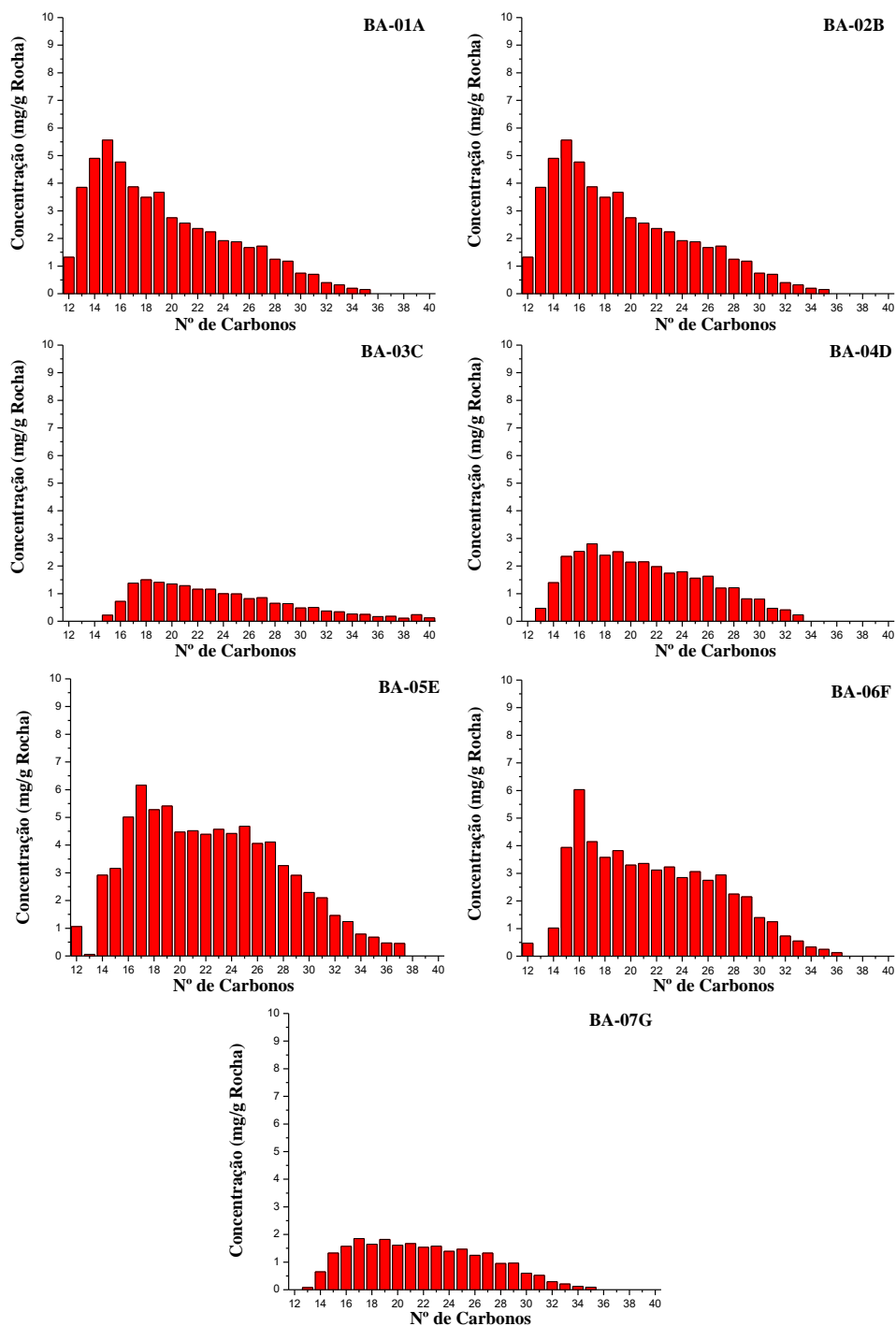


Figura 14 – Concentrações dos HC lineares identificados nas amostras. Os dados de quantificação são comparáveis com a distribuição de HC apresentados nas Figuras 12 e 13.

O diagrama tipo Van Krevelen (**Figura 15**) correlaciona o índice de oxigênio (IO, **Tabela 3**) e índice de hidrogênio (IH, **Tabela 3**), permitindo assim caracterizar o tipo de MO depositada. A **Figura 12** evidencia para as amostras estudadas, MO Tipo II, que corresponde ao tipo de origem marinha (fitoplâncton, algas, fungos, bactérias e arqueobactérias).

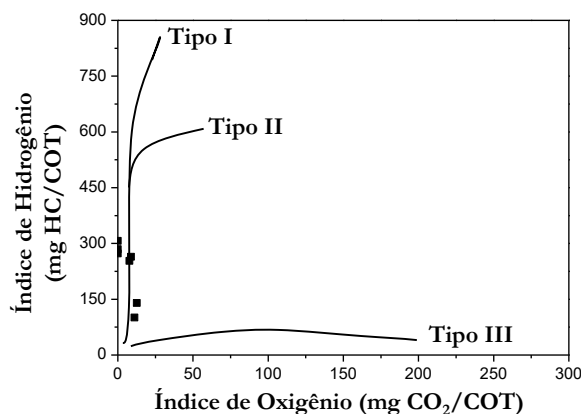


Figura 15 – Diagrama tipo Van Krevelen para as amostras estudadas.

Valores de CPI indicam a predominância de HC com número ímpar ou par de carbonos em uma faixa específica, enquanto que valores de OEP indicam a contribuição de MO de vegetais superiores (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005; TISSOT & WELTE, 1984). A contribuição de vegetais superiores é suportada pelos valores de OEP > 1 (LIU et al., 2013; PETERS et al., 2005b). Para as amostras, a razão CPI foi maior que 1, indicando uma predominância de HC ímpares (**Tabela 5**) e a razão OEP (>1, com exceção das amostras BA-02B, BA-05E e BA-06F), sugerindo a contribuição de aporte terrestre nas amostras estudadas.

Os valores de CPI encontrados para as amostras (>1, **Tabela 5**) sugerem baixa maturidade das amostras estudadas, com exceção da amostra BA-02B, que teve valor ligeiramente menor que 1 (CPI = 0,97) (BOZCU, 2017; NADY & EL-NAGGAR, 2016).

Estudos anteriores (DEVIC & POPOVIC 2013; FABIANSKA & KURKIEWICZ 2013; HAKIMI et al., 2015) sugerem que *n*-alcanos de cadeia curta (*n*-C₁₃ – *n*-C₁₈) derivam de MO de aporte marinho (fitoplâncton e zooplâncton), de cadeia média (*n*-C₁₉ – *n*-C₂₄) derivam de bactérias e de cadeia longa (*n*-C₁₅ – *n*-C₃₅) são provenientes de vegetais terrestres. Adicionalmente, aqueles com cadeia entre *n*-C₂₁ – *n*-C₂₅ podem ser derivados de coníferas (OTTO & SIMONEIT 2001).

De forma geral, as amostras mostraram conteúdo relativamente mais alto de *n*-alcanos de cadeia intermediária (*n*-C₁₉ – *n*-C₂₄), indicando maior contribuição de bactérias, com exceção das amostras BA-01A e BA-07G, que apresentaram maior conteúdo relativo de *n*-alcanos de cadeia entre *n*-C₁₃ – *n*-C₁₈, sugerindo maior entrada

de MO marinha (*Tabela 5, Figura 13*). Estes dados relativos são confirmados pelos dados semiquantitativos (*Figura 14*).

Cicloalcanos (cicloexanos) foram identificados pelo monitoramento do RIC m/z 82 (*Figura 16*) em todas as amostras, com distribuição similar à dos n -alcanos, com predominância de estruturas com número ímpar de carbonos, com máximo em C_{17} e com diminuição ao longo da série homóloga. Distribuição similar foi identificada em amostras de óleo e extratos de rocha do Ordoviciano e Devoniano (FOWLER et al., 2004; REED et al., 1986; RULLKOTTER et al., 1985; SUMMONS et al., 1988).

Altas concentrações de cicloexanos foram identificados e associados à presença da alga *Gloeocapsomorpha prisca* (*G. prisca*) em amostras do baixo devoniano (FOWLER et al., 2004). Estes compostos foram também associados à ácidos graxos ω -cicloexil isolados de bactérias (BROOKS et al., 1969; SUZUKI et al., 1981) e em bactérias ácido-termofílicas chegaram à ser 80% da constituição de suas membranas plasmáticas quando cultivadas a altas temperaturas (KANNENBERG et al., 1984; OSHIMA et al., 1978).

Cicloalcanos de amostras de óleos do Siluriano mostraram um máximo em C_{21} , enquanto que em amostras do Ordoviciano e Devoniano, apresentaram máximos em C_{17} , indicando que estes compostos são específicos de grupos de precursores, diferenciando entre vegetais superiores (Siluriano) e plâncton/origem microbiana (Ordoviciano/Devoniano) (RULLKOTTER et al., 1986).

Uma série completa de alquilciclopentanos também foi identificada nas amostras, com similar distribuição à dos n -alcanos e cicloexanos (*Figura 17*).

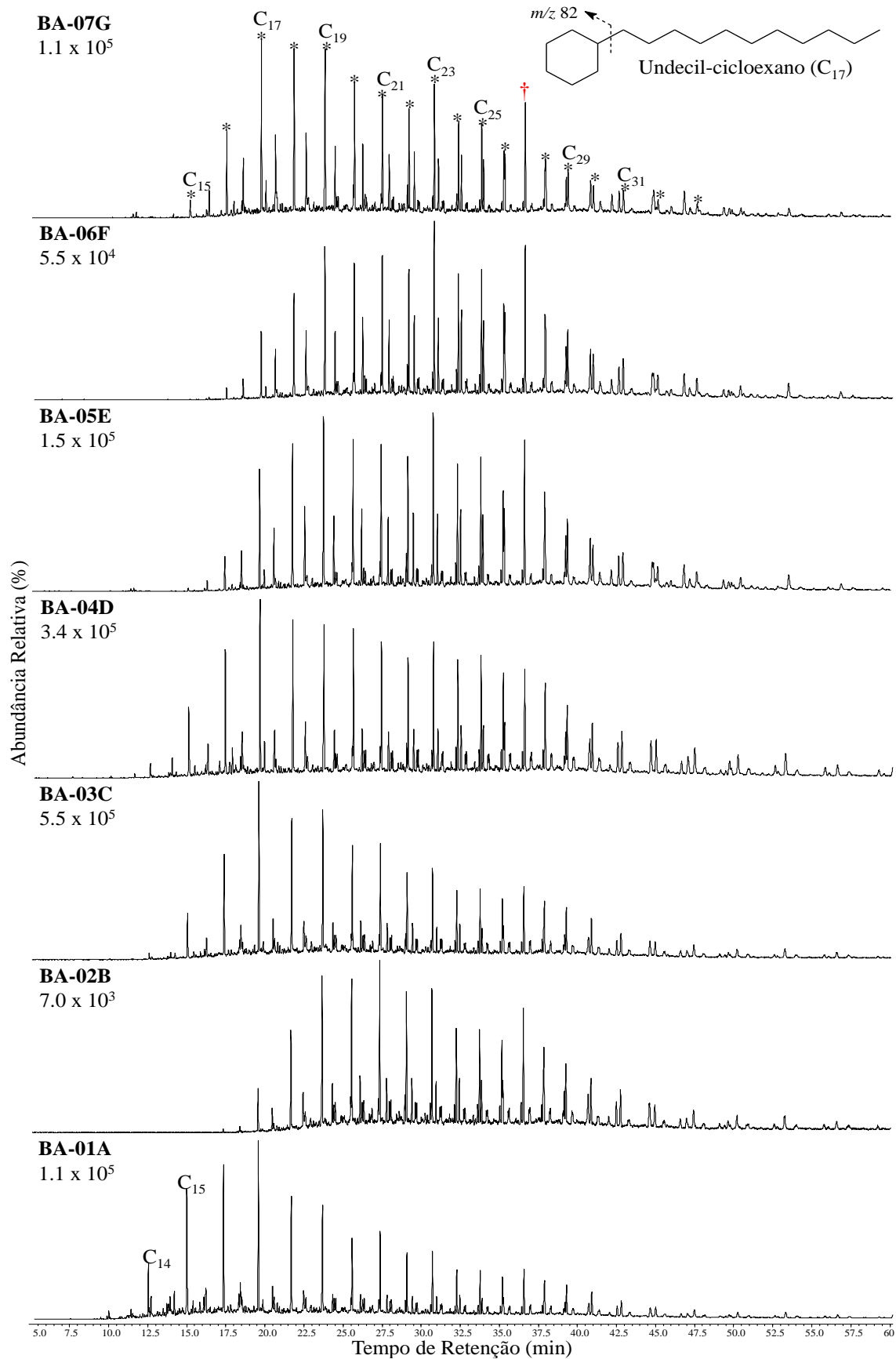


Figura 16 – RIC m/z 82 mostrando a distribuição dos alquilcicloexanos nas amostras. † indica a coeluição entre o alquil cicloexano C₂₇ e n-alcano C₂₇.

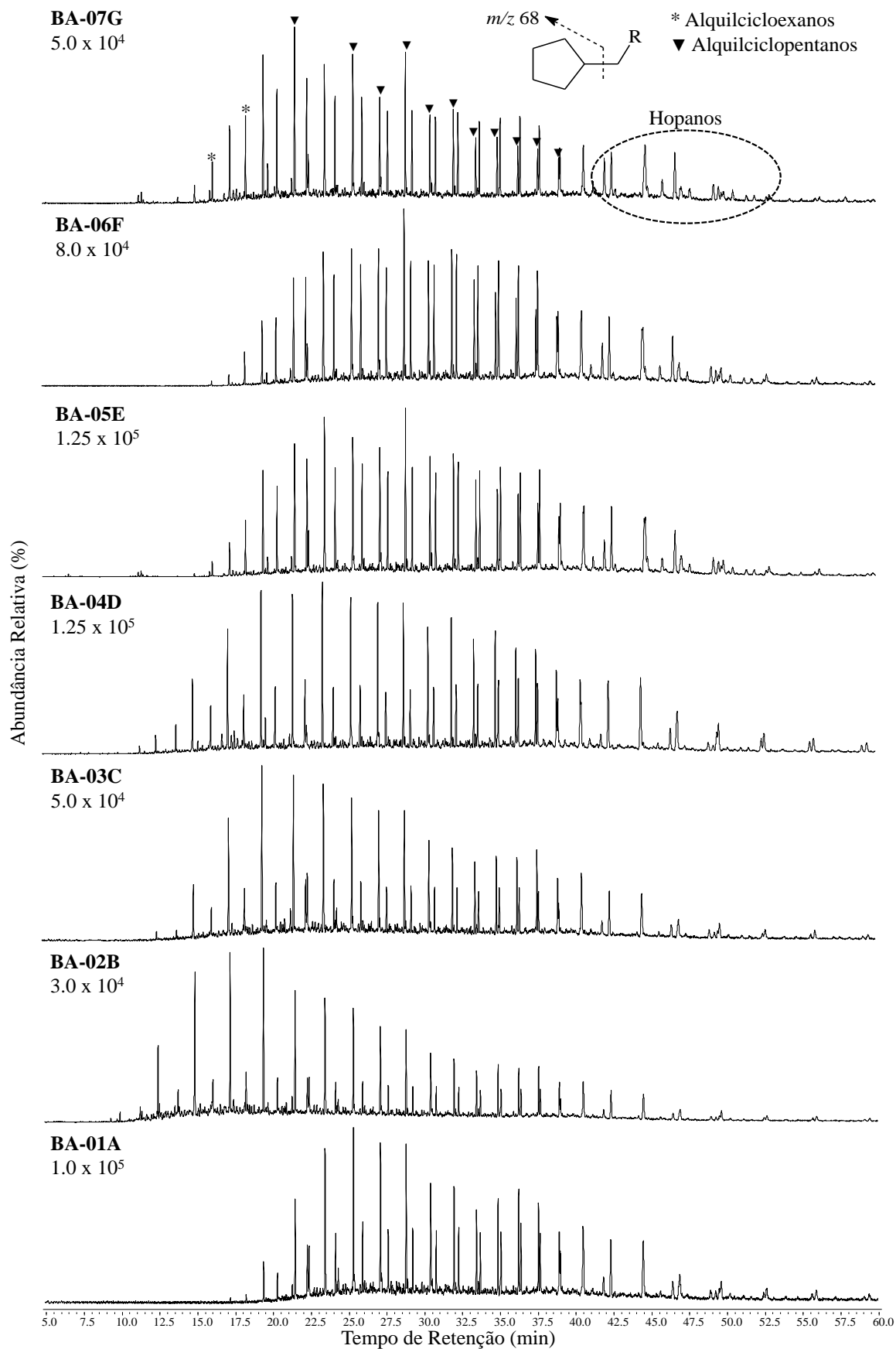


Figura 17 – RIC m/z 68 mostrando a distribuição dos alquilciclopentanos nas amostras.

A razão para os isoprenoides acíclicos pristano (P) e fitano (Fi), P/Fi, variaram entre 1,0 e 3,0 (**Figura 12, Tabela 5**) com exceção da amostra BA-05E, que teve valor menor que 1,0 (P/Fi = 0,29). As razões P/C₁₇ e Fi/C₁₈ que são associadas à maturidade e biodegradação encontram-se na faixa de 0,10-1,88 e 0,19-0,91 respectivamente.

A razão P/Fi pode ser afetada por diferentes fatores tais como maturidade, ambiente deposicional e MO depositada (BROOKS et al., 1969; DEVIC & POPOVIC 2013; FABIANSKA & KURKIEWICZ 2013; KOTARBA & CLAYTON 2003; PAPANICOLAU et al., 2000; POWELL & MCKIRDY, 1973; YU et al., 2011). As fontes de maior contribuição destes isoprenoides são a cadeia lateral da clorofila de organismos fototróficos, tocoferóis e bacterioclorofilas *a* e *b* de sulfobactérias púrpuras (BROOKS et al., 1969; POWELL & MCKIRDY, 1973; PETERS et al., 2005). Em condições anóxicas, o fitano, que deriva principalmente da cadeia lateral da clorofila é produzido e em ambiente óxido, é gerado o pristano (**Figura 18**).

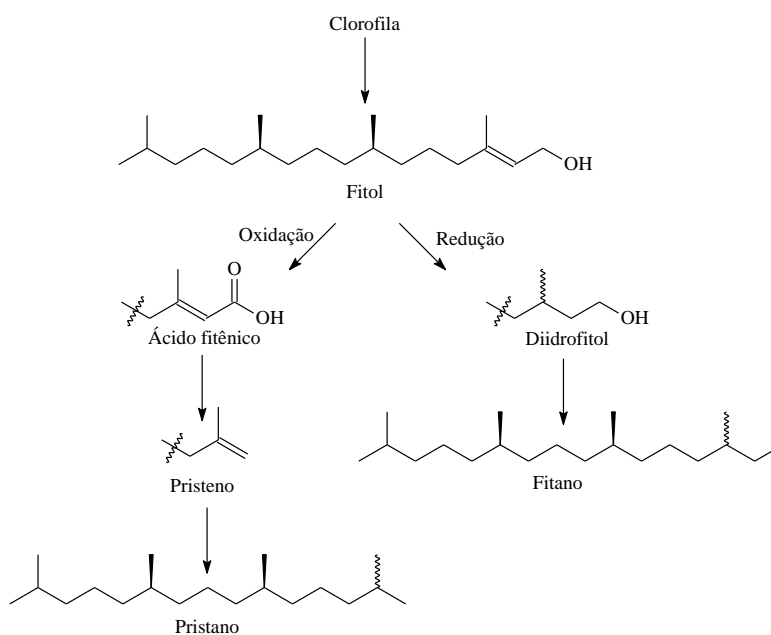


Figura 18 – Formação do Pr e Fi a partir da cadeia lateral da clorofila.

Altas relações P/Fi (**Tabela 5**) refletem a contribuição de MO terrestre em ambiente deposicional moderadamente oxidante (sub óxico) (PETERS et al., 2005). A razão P/Fi é indicativa das condições redox em que a MO foi sendo depositada (DIDYK et al., 1978). Baixos valores (<1) são indicativos de ambiente deposicional anóxico, valores intermediários ($1 < P/Fi < 3$) é indicativo de condições subóxicas e altos valores (>3) sugerem ambiente óxico (HUNT, 1996; KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005).

Para amostras analisadas, verificou-se que para a relação cruzada P/C_{17} vs Fi/C_{18} (**Figura 19**) variaram desde anóxico – desóxico até sub óxico – óxico, sugerindo deposição em ambiente marinho distal, plataforma continental e ambiente deltaico para mais óxicos (LECH et al., 2017). Para esta razão, os valores sugerem condições subóxicas (**Tabela 5**) com exceção da amostra BA-05E, que apresentou valor menor que 1, indicando anoxia. Além disso, valores quando comparados n -alcanos e isoprenoides (relações P/C_{17} e Fi/C_{18} , **Tabela 5**), indicam MO marinha, preservada em condições subóxicas à anóxicas (DIDYK et al., 1978; PETERS et al., 2005b) e também sugerem ambiente deposicional marinho, com baixa deposição de MO terrestre (HATEM, et. al., 2016).

A correlação em um gráfico entre os parâmetros $P/n-C_{17}$ versus $Fi/n-C_{18}$ e P/Fi versus C_{27}/C_{29} é possível perceber a mistura de MO algal e terrestre (**Figura 19**).

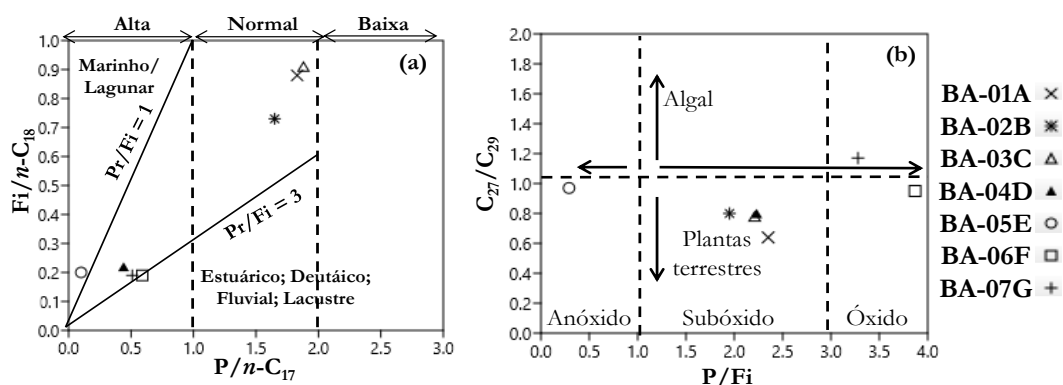


Figura 19 – Gráficos correlacionando as razões $P/n-C_{17}$ vs $Fi/n-C_{18}$ (a) e P/Fi vs C_{27}/C_{29} .

Isoprenoides tais como pristano, fitano e regulares ($i-C_{13}$ a $i-C_{20}$, **Figura 20**) podem ter sua origem de varias fontes além da cadeia lateral da clorofila. Por exemplo, bacterioclorofilas c , d , e e g possuem cadeias farnésicas esterificadas constituintes comuns em arqueolipídeos (família *Chlorobiaceae*), sendo o seu análogo saturado, isoprenoide $i-C_{15}$, um indicativo da presença destes organismos como contribuinte da MO (GRICE et al., 1996a; GRICE et al., 1996b; PETERS et al., 2005).

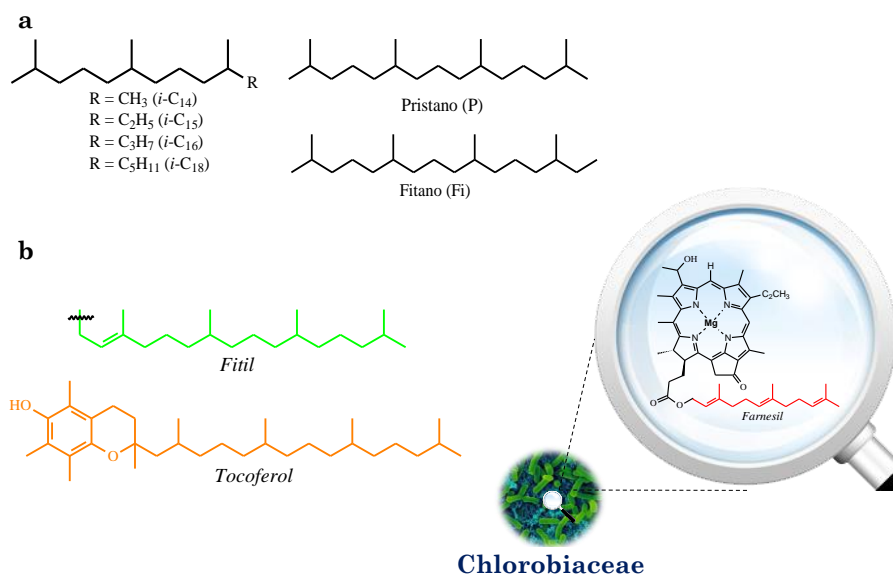


Figura 20 – Isoprenoides acíclicos identificados nas amostras e possíveis precursores.

Precusores diagenéticos de isoprenoides *i*-C₁₃ a *i*-C₂₀, são comuns em sedimentos, com grupos funcionais aldeídos e cetonas. Em estudos anteriores, cetonas que variam de C₁₃ a C₁₈ foram encontradas em sedimentos marinhos e extratos imaturos de rochas, (AZEVEDO et al., 2001; LEIF & SIMONEIT, 1995). Nas amostras estudadas, esses isoprenoides variaram de *i*-C₁₄ a *i*-C₂₀ (**Figura 13**).

O isoprenoide *i*-C₁₅ (farnesano), como já mencionado, é constituinte lateral de bacterioclorofilas, biossintetizadas por organismos da família *Chlorobiaceae*. Uma vez que estes organismos vivem apenas em zona fótica euxínica, ou seja, necessitam de luz e H₂S para obtenção de seu alimento (fotossíntese) (PETERS et al., 2005; GRICE et al., 1996a; GRICE et al., 1996b), é possível sugerir, para as amostras estudadas esta condição paleoambiental de sedimentação (SOUSA JUNIOR et al., 2013).

7.4.2 Bicíclicos

A **Figura 21** apresenta as respectivas estruturas dos terpanos bicíclicos identificados pelo monitoramento do RIC *m/z* 123 em todas as amostras (**Figura 22**).

Estes compostos são amplamente encontrados entre os constituintes de óleos essenciais e resinas de plantas superiores. Porém, há relatos de sua identificação em organismos marinhos, por exemplo, algas marrons (ELIAS et al., 1997, SONIBARE & EKWEOZOR, 2004). Fósseis de plantas *Protosalvinia* foram identificados em amostras do Membro Uraia, que corresponde ao topo da FB (CARDOSO et al., 2015) e em

estudos recentes, após extração e análise da fração alifática dos fósseis de *Protosalvinia*, foi possível a identificação destes sesquiterpenoides bicíclicos (QUIJADA et al., 2016).

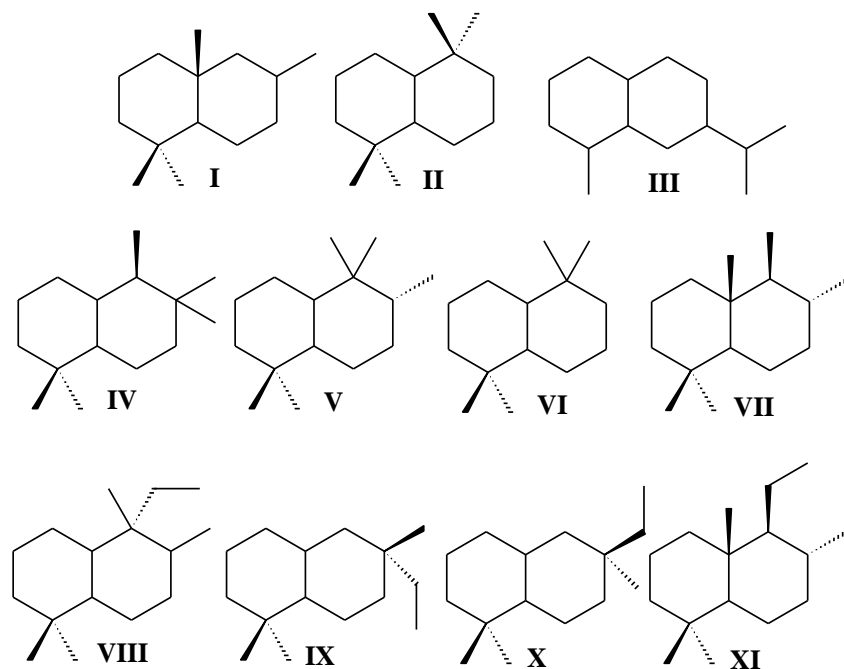


Figura 21 – Estruturas dos bicíclicos nordrimanos I e II, eudesmano III, drimanos rearranjados IV,V e VII, $8\beta(H)$ -Drimano VI, homodrimanos rearranjados VIII-X, $8\beta(H)$ -Homodrimano XI.

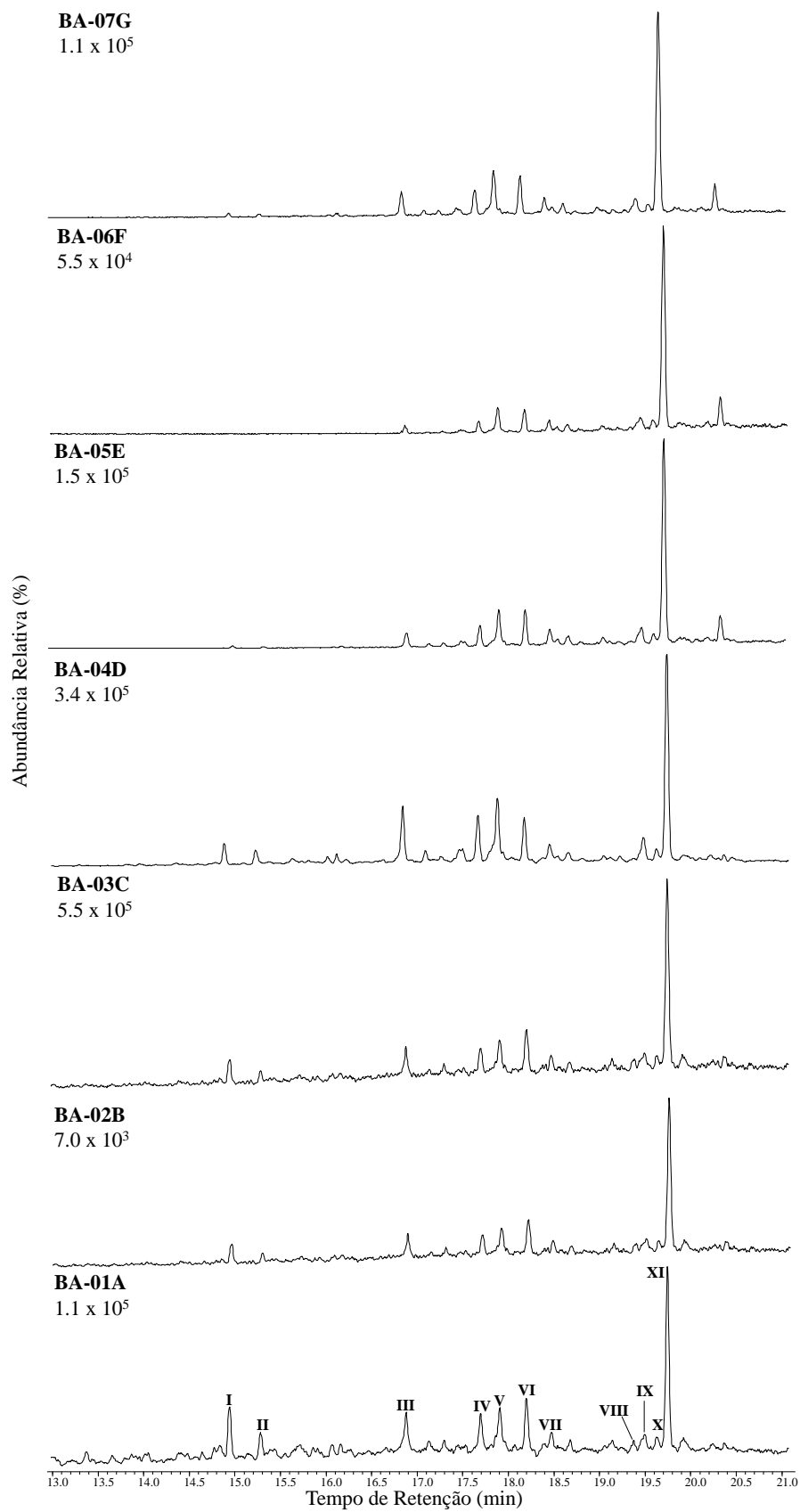


Figura 22 – RIC m/z 123 mostrando a distribuição de bicíclicos identificados nas amostras.

7.2.3 Terpanos tri- e pentacíclicos

O grupo dos terpanos tricíclicos, que são os menos abundantes na família dos terpanos, contém três anéis de seis membros com 21 átomos de carbono e os menores que C₃₀ tem como precursor o isoprenoide regular triciclohexaprenol (**Figura 23**), porém, grandes quantidades destes compostos foram identificadas em rochas ricas em *tasmanites*, podendo ser sugerida sua origem de algas primitivas (AQUINO NETO et al., 1992; CHENG 2013; HAKIMI 2015; YU 2013; ZUMBERGE, 1987). Estes compostos apresentam como PB o íon *m/z* 191, característico da quebra das ligações C₉ – C₁₁ e C₈ – C₁₄.

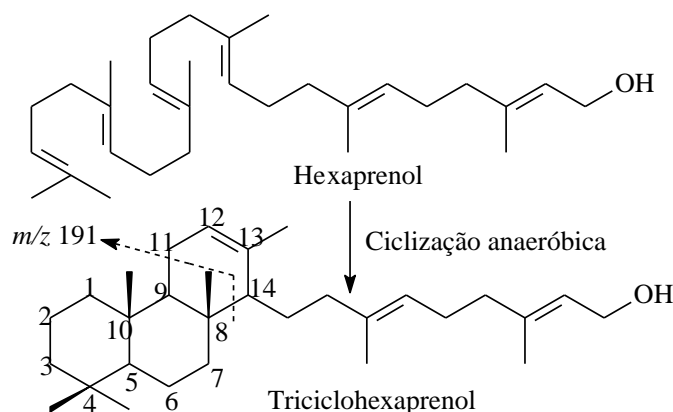


Figura 23 – Formação do triciclohexaprenol a partir da ciclização anaeróbica do hexaprenol.

Já os compostos denominados terpanos pentacíclicos (hopanos) apresentam de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica, composta por quatro anéis de seis carbonos e um anel de cinco carbonos. São derivados de reações de redução e desidratação do bacterio-hopanotetrol, presente nas membranas celulares de organismos procarióticos, que ocorrem durante a diagênese, originado da ciclização de precursores do esqualeno. Espectros de massas típicos de terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos identificados nas amostras aqui estudadas são apresentados na **Figura 24**.

A distribuição de terpanos tri- e pentacíclicos é mostrada na **Figura 25**. Altas razões de C₂₁/C₂₃ (>1) terpanos tricíclicos são indicativos de MO terrestre e baixas razões (<1) são indicativos de MO marinha (CHENG 2013; HAKIMI 2015; YU 2013). Para as amostras estudadas, é possível sugerir uma mistura de ambos os tipos de contribuição (**Tabela 6**).

A razão entre tricíclicos/pentacíclicos é indicativa de maturidade, uma vez que com o aumento a maturação, há um aumento na concentração dos terpanos tricíclicos,

podendo ocorrer a degradação dos pentacíclicos (BEHAR et al., 2006; DE LIMA, et al., 2006; RIPPER et al., 2013; XIAO et al., 2014). Para as amostras estudadas, este parâmetro apresentou valores muito baixos (*Tabela 6*).

Tabela 6 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos tri- e pentacíclicos.

PARÂMETRO	AMOSTRAS						
	BA-01A	BA-02B	BA-03C	BA-04D	BA-05E	BA-06F	BA-07G
C20/C21 Tri ^a	0,73	nd	0,61	1,09	1,34	nd	1,35
C21/C23 Tri ^b	nd	nd	0,57	1,54	2,12	nd	3,11
C23 Tri/C30H ^c	nd	nd	0,05	0,02	0,01	nd	0,01
iTri ^d	11,52	3,27	13,90	12,86	8,63	3,79	10,44
$\alpha\beta 31/\alpha\beta C30^e$	0,39	0,40	0,38	0,26	0,30	0,26	0,17
$\alpha\beta S31/S+R^f$	0,56	0,55	0,57	0,55	0,53	0,55	0,66
$\alpha\beta S32/S+R^g$	0,59	0,57	0,52	0,54	0,51	0,50	0,63
$\alpha\beta S33/S+R^h$	0,61	0,55	0,59	0,55	0,53	0,53	0,31
$\alpha\beta S34/S+R^i$	0,59	nd	0,34	0,36	0,45	0,35	0,06
$\alpha\beta S35/S+R^j$	nd	nd	0,63	0,70	nd	nd	nd
Ts27/Tm27 ^k	0,19	0,20	0,19	0,45	0,35	0,32	0,27
Ts27/(Ts27+Tm27) ^l	0,16	0,16	0,16	0,31	0,26	0,24	0,21
29Ts/ $\alpha\beta S30^m$	0,11	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,13
Ts29/(Ts29 + $\alpha\beta 29^n$)	0,13	0,18	0,21	0,17	0,34	0,23	0,20
$\alpha\beta S34/\alpha\beta S35^o$	nd	nd	1,95	1,64	nd	3,25	3,45
$\alpha\beta 29/\alpha\beta 30^p$	0,77	0,77	0,67	0,56	0,71	0,69	0,72
$\beta\alpha 29/\alpha\beta 29^q$	0,35	0,28	0,40	0,36	0,35	0,38	0,39
30D/ $\alpha\beta 30^r$	0,10	0,06	0,10	0,08	0,06	0,06	0,03
$\beta\alpha 30/\alpha\beta 30^s$	0,30	0,08	0,20	0,08	0,11	0,04	0,03
$\alpha\beta 30/(\alpha\beta 31 - \alpha\beta 35)^t$	0,59	0,71	0,49	1,27	0,93	0,92	1,00

^aC20/C21 Tri = C20/C21 terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no m/z 191; ^bC21/C23 Tri = C20/C21 terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no m/z 191; ^cC23 Tri/C30H = C23 Terpano tricíclico/C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191 (SOARES et al., 2013); ^dÍndice de tricíclicos = $100 \times \Sigma C_{19} - C_{29}$ (exceto C₂₂ e C₂₇) terpanos tricíclicos/ C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191 (MELLO et al., 1988); ^e $\alpha\beta 31/\alpha\beta C30$ = C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano/ C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^fC₃₁ $\alpha\beta S/S+R$ = 22S/(22S + 22R) C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^gC₃₂ $\alpha\beta S/S+R$ = 22S/(22S + 22R) C₃₂ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^hC₃₃ $\alpha\beta S/S+R$ = 22S/(22S + 22R) C₃₃ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ⁱC₃₄ $\alpha\beta S/S+R$ = 22S/(22S + 22R) C₃₄ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^jC₃₅ $\alpha\beta S/S+R$ = 22S/(22S + 22R) C₃₅ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^kTs27/Tm27 = C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano/C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^lTs27/(Ts27+Tm27) = C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano/ C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano + C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^m29Ts/ $\alpha\beta S30$ = C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano/C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ⁿTs29/(Ts29 + $\alpha\beta 29$) = C₂₉ 18 α (H)-22,29,30-norhopano/ (C₂₉ 18 α (H)-22,29,30-norhopano + C₂₉ 18 α (H)-22,29,30-norhopano), usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ^o $\alpha\beta S34/\alpha\beta S35$ = C₃₄ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano/ C₃₅ 17 α (H),21 β (H)-homo-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de m/z 191; ^p $\alpha\beta 29/\alpha\beta 30$ = C₂₉ 17 α (H),21 β (H)-norhopano/C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano usando as áreas dos sinais no cromatograma de m/z 191; ^q $\beta\alpha 29/\alpha\beta 29$ = C₂₉ 17 β (H),21 α (H)-hopano/ C₂₉ 17 α (H),21 β (H)-norhopano, usando as áreas dos

sinais no cromatograma m/z 191; ${}^1\text{30D}/\alpha\beta\text{30} = \text{C}_{30}$ diahopano/ C_{30} 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de m/z 191; ${}^8\beta\alpha\text{30}/\alpha\beta\text{30} = \text{C}_{29}$ 17 β (H),21 α (H)-hopano/ C_{30} 17 α (H),21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; ${}^1\alpha\beta\text{30}/(\alpha\beta\text{31} - \alpha\beta\text{35}) = \text{C}_{30}$ 17 α (H),21 β (H)-hopano/ (Σ Homohopanos $\text{C}_{31} - \text{C}_{35}$), usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191.

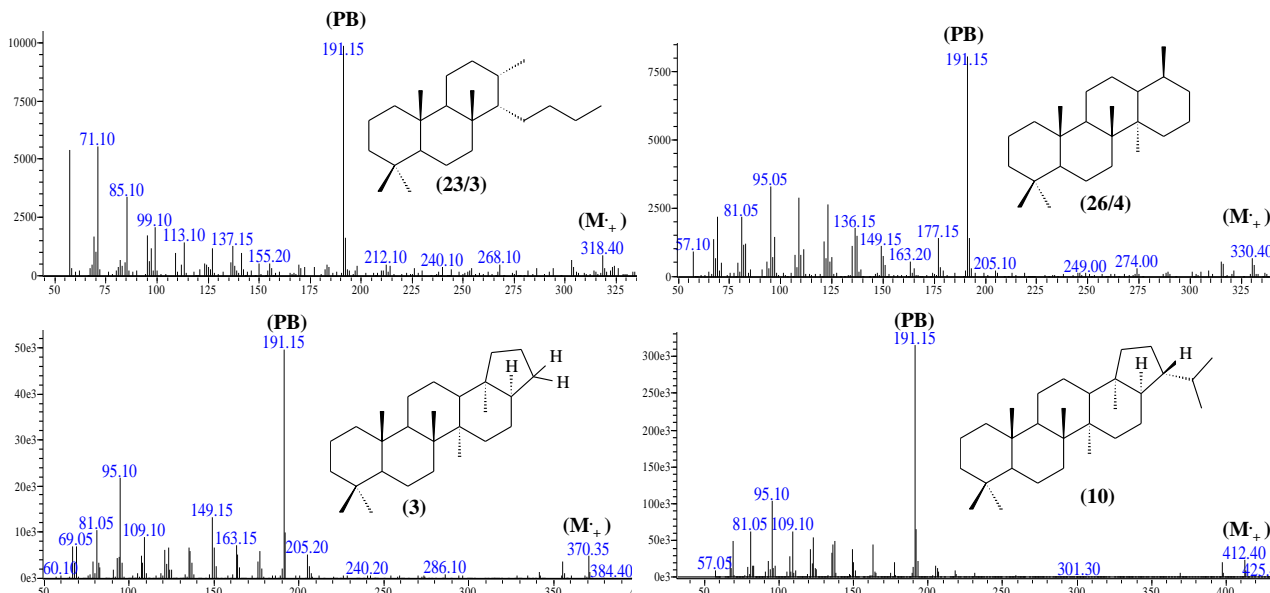


Figura 24 – Espectros de massas de terpanos tri-, tetra- e pentacíclico identificados na amostra. PB, Pico Base, M_+ , Íon Molecular.

Com o monitoramento do RIC m/z 191 (**Figura 25**) foi possível observar alta abundância de pentacíclicos ($\text{C}_{27} - \text{C}_{35}$) em relação a tricíclicos ($\text{C}_{20} - \text{C}_{26}$). Entre os pentacíclicos, o C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (**3**) (Tm), o $\beta\alpha\text{C}_{29}$ (**9**) e o $\alpha\beta\text{30}$ (**10**) foram detectados em altas proporções e considerável quantidade de homo-hopanos. Estes compostos são associados à produtos diagenéticos do bacterio-hopanotetrol, encontrado na membrana plasmática de bactérias e cianobactérias (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005). As estruturas dos terpanos tricíclicos e tetracíclico identificados nas amostras são apresentadas na **Figura 26**.

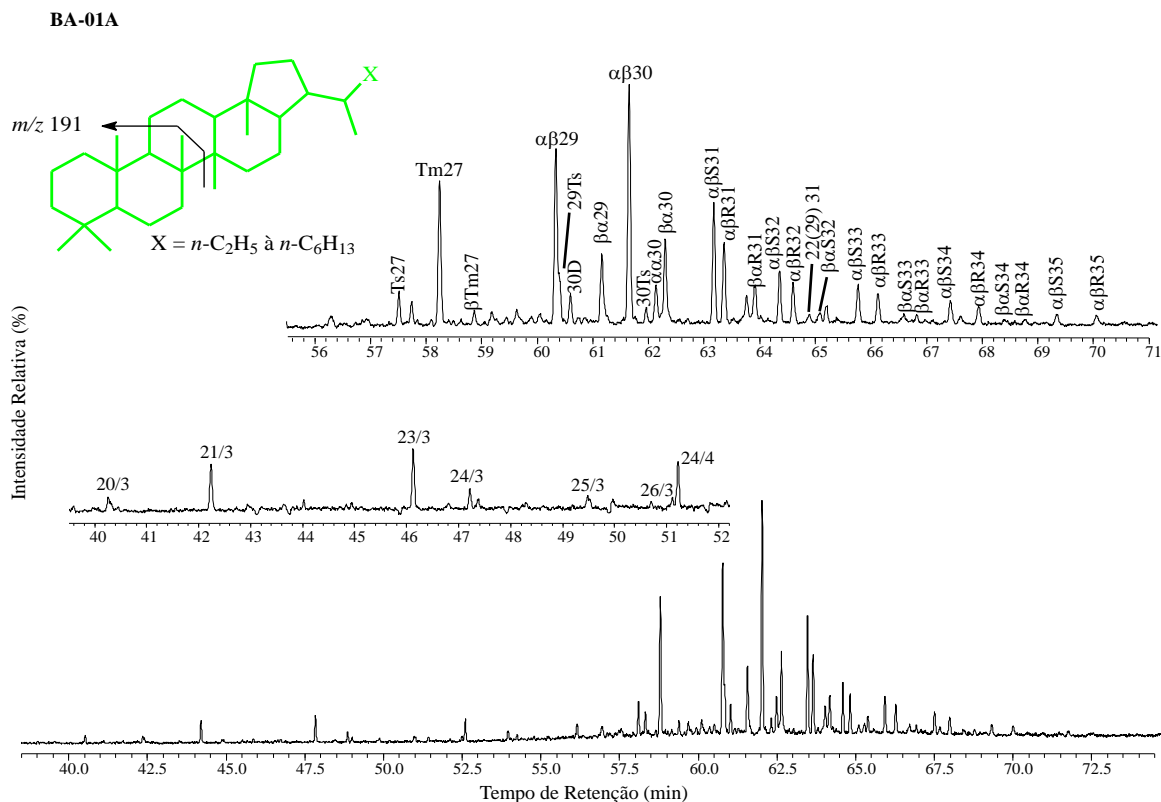


Figura 25 – Distribuição típica de terpanos tri- e pentacíclicos identificados pelo monitoramento do RIC m/z 191 nas amostras estudadas (20/3, 21/3, 23/3, 24/3, 25/3 e 26/3 correspondem aos terpanos tricíclicos e 24/4 ao terpano tetracíclico).

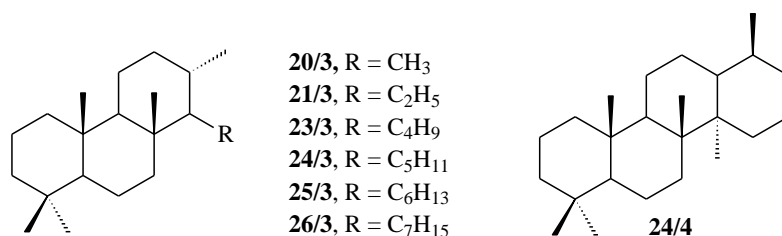


Figura 26 – Estruturas dos terpanos tri- e tetracíclico identificados nas amostras.

Valores acima de 1,0 para o parâmetro $\alpha\beta 29/\alpha\beta 30$ são tipicamente indicadores de deposição de rochas carbonáticas anóxicas (PETERS et al., 2005). Neste estudo, os valores variaram entre 0,56-0,77 (**Tabela 6**), sendo estes associados à rochas marinhas ricas em argila (CONNAN et al., 1986; GURGEY, 1999).

A alta abundância de homohopanos C_{35} é indicativa de condições deposicionais redutoras. Altos valores do parâmetro $\alpha\beta 34/\alpha\beta 35 (>1)$, **Tabela 6** sugere ambiente oxidante (ABOHAJAR et al., 2015; LERCH et al., 2017). Baixos valores de $\text{Ts}/\text{Tm} (<1)$, **Tabela 6** refletem a constituição de rochas carbonáticas no ambiente de deposição (DUAN et al., 2008; MCKIRDY et al., 1983).

Ao contrário de rochas lacustres, rochas marinhas apresentam altos valores ($>0,25$) para a razão $\alpha\beta_{31}/\alpha\beta_{30}$, podendo ser usado para distinguir ambientes lacustres de marinhos (PETERS et al., 2005; ZUMBERGE, 1987). As amostras apresentaram valores variando de 0,26-0,40, sugerindo assim ambiente marinho, com exceção da amostra BA-07G (**Tabela 6**). A razão $\alpha\beta_{31}/\alpha\beta_{30}$ associado com a razão Pr/Fi pode ser usado para também inferir o ambiente deposicional da rocha geradora (ZUMBERGE, 1987; PETERS et al., 2005). Para as amostras estudadas, esta relação mostra uma mistura de deposição, com predominância entre as amostras de ambientes marinho e carbonático (**Figura 27**).

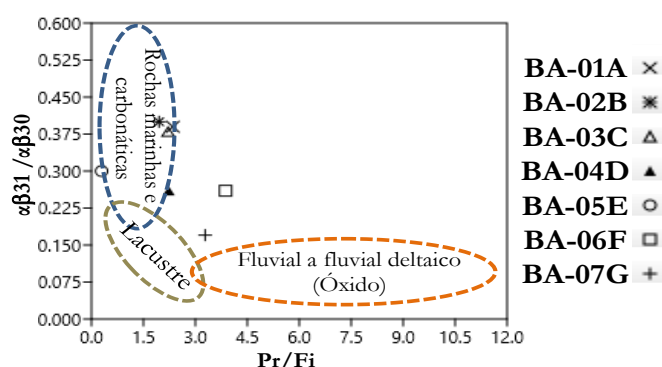


Figura 27 – Relação entre os parâmetros $\alpha\beta_{31}/\alpha\beta_{30}$ e Pr/Fi, fornecendo informações de ambiente deposicional.

Os parâmetros Ts_{27}/Tm_{27} , $Ts_{27}/(Ts_{27} + Tm_{27})$, $Ts_{27}/\alpha\beta_{30}$ e $Ts_{29}/(Ts_{29} + \alpha\beta_{29})$ apresentam baixos valores (<1) sugerindo a baixa evolução térmica das amostras (CONNAN et al., 1986; DUAN et al., 2008; FARRIMOND et al., 1998; GURGEY, 1999; MELLO et al. 1988a; NYTOFT et al. 2001).

As relações de homo-hopanos (HH) $22S/(22S+22R)$ tem seu equilíbrio estabelecido entre os valores de 0,57-0,62. De forma geral, este parâmetro é aplicado aos homo-hopanos $\alpha\beta_{31}$ e/ou $\alpha\beta_{32}$, uma vez este parâmetro pode sofrer influência de coeluição de outros compostos (PETERS et al., 2005). Para as amostras (**Tabela 6**) estes valores demonstraram a imaturidade das amostras.

As razões $\beta\alpha_{29}/\alpha\beta_{31}$ e $\beta\alpha_{30}/\alpha\beta_{31}$ corroboram a sugestão da imaturidade das amostras, uma vez que seus valores calculados (**Tabela 6**) se encontram na faixa de 0,15-0,8 (PETERS et al., 2005).

Metil-hopanos (2-MeH e 3-MeH) foram detectados em todas as amostras, com

diferentes abundâncias. A **Figura 28** apresenta os espectros de massas representativos de hopano e metil-hopano. Os hopanos, de modo geral, são detectados como uma série C_{27} - C_{35} , e o mesmo seria esperado para 2MeH, mas a presença destes compostos é muitas vezes limitado a C_{30} - C_{33} como encontrado para todas as amostras analisadas. 2 α MH são sintetizados por cianobactérias e são frequentemente encontrados em amostras de origem marinha. (EIGENBRODE et al., 2008; FARRIMOND et al., 2004; SUMMONS, et al., 1999). Os 3-MeH são tipicamente atribuídos a bactérias metanotróficas (BURHAN et al., 2002), embora também sejam produzidos por bactérias a partir do ácido acético (TALBOT et al., 2007).

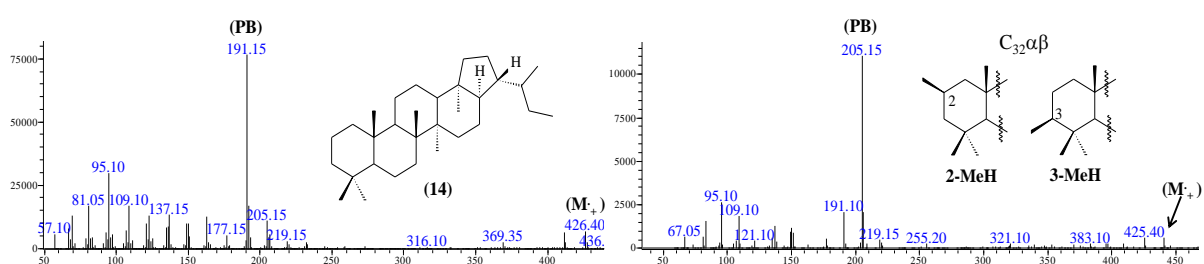


Figura 28 – Espectro de massas de hopano C₃₁ (14) e metil-hopanos (2-MeH e 3-MeH).

Experimentos de MRM comparativos foram feitos no intuito de se identificar a distribuição de hopanos e a série dos metil-hopanos nas amostras estudadas e a **Figura 29** apresenta um perfil representativo, com destaque para a série dos metil-hopanos.

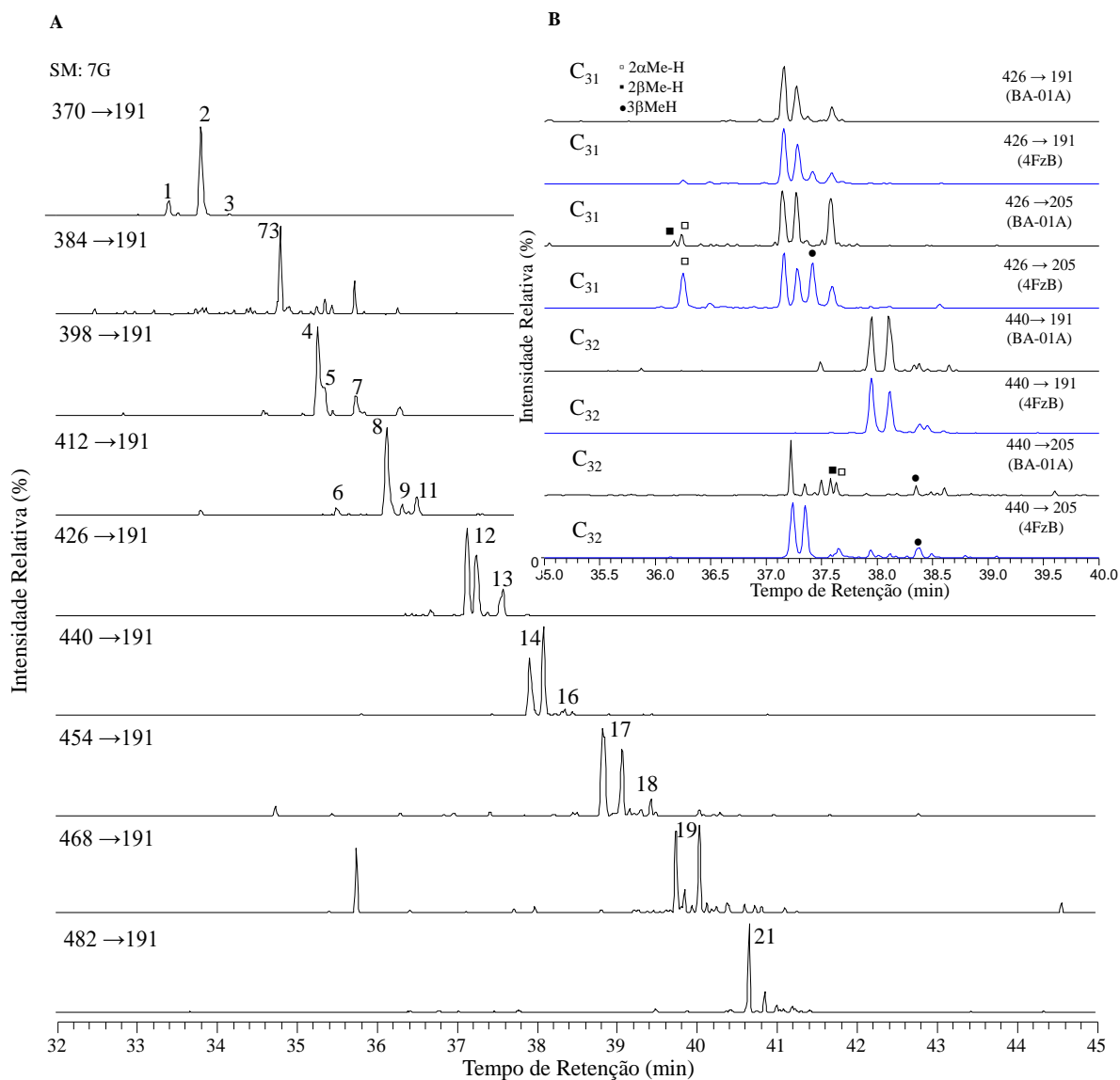


Figura 29 – Cromatograma de MRM representativo mostrando a distribuição de hopanos (A) e em detalhe (B), é destacada a presença de metil-hopanos identificados nas amostras estudadas (preto) em comparação com uma amostra da Bacia de Campos (azul). Os números representam as estruturas identificadas listados no Apêndice A.

A **Figura 30** apresenta os espectros de massas representativos dos metil-hopanos identificados nas amostras estudadas, incluindo da amostra 4FzB.

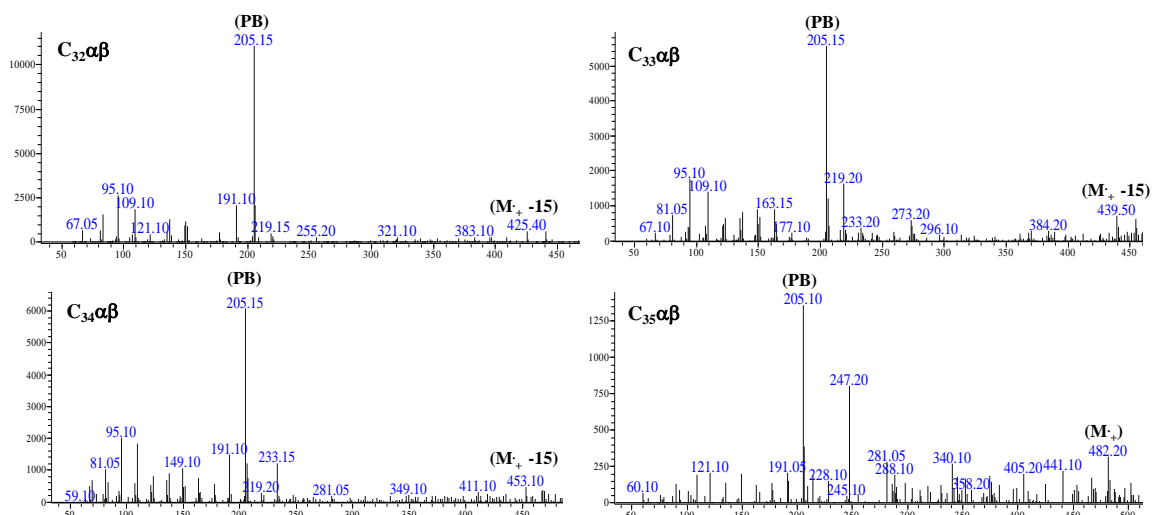


Figura 30 – Espectros de massas representativos de metil-hopanos identificados nas amostras (Formação Barreirinha e Campos).

7.4.4 Esteranos regulares e rearranjados (diasteranos)

A complexidade da distribuição dos esteranos em uma amostra geológica é afetada por dois fatores principais: diferença de fonte e maturidade. Os esteranos mais comuns em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a C_{27} (Colestanos), C_{28} (Ergostanos) e C_{29} (Estigmastanos). Seus respectivos espectros de massas podem ser observados na **Figura 31**.

Estes compostos são utilizados em estudos de correlação de óleos e como indicadores de paleoambiente. Os esteróis C_{27} e C_{28} são os mais abundantes em plânctons e invertebrados marinhos, enquanto que nos animais e vegetais superiores, principal fonte de matéria orgânica continental, predominam os esteróis em C_{27} e C_{29} (XIAO et al., 2014).

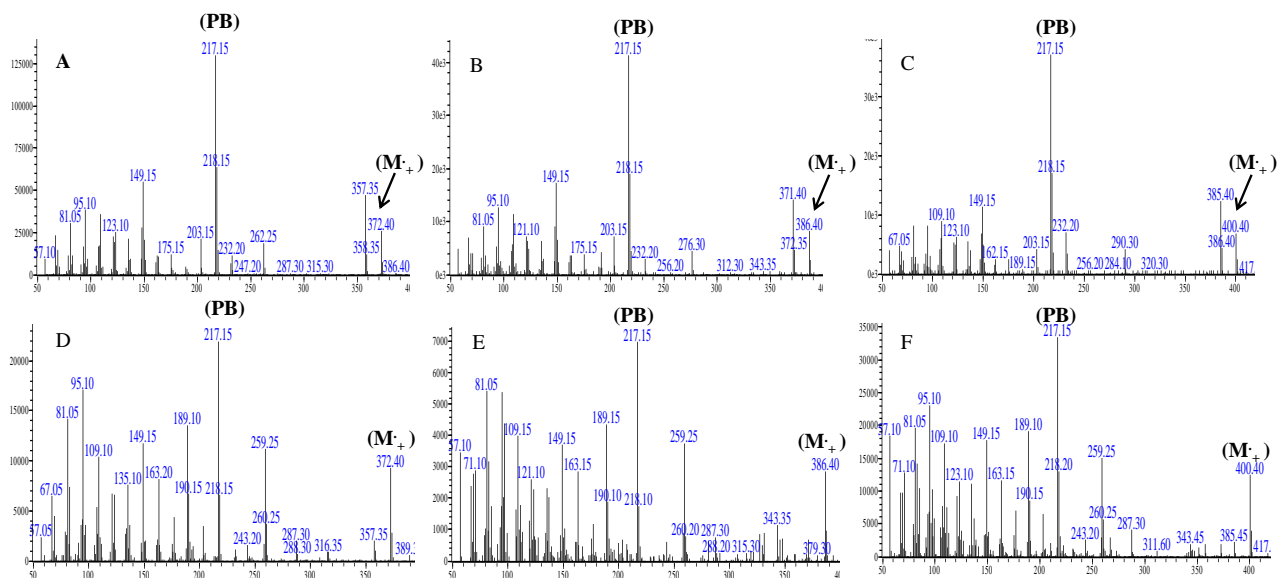


Figura 31 – Espectro de massas de esteranos Colestano (A), Ergostano (B), Estigmastano (C) e respectivos esteranos rearranjados (diasteranos) Diacoslestano (D), Diaergostano (E) e Diaestigmastano (F). Estruturas correspondentes **40** (A), **44** (B), **48** (C), **36** (D), **52**.

A distribuição de esteranos regulares e diasteranos é observada na **Figura 32**. A predominância de esteranos C_{27} indica entrada de MO principalmente algal/planctônica, enquanto que esteranos C_{29} é associada a entrada de MO de plantas terrestres (ORSTER et al., 2004; HATEM et al., 2016; LERCH et al., 2017; MEHMANDOSTI et al., 2015; NADY et al., 2014; YANDOKA et al., 2015).

Nas amostras analisadas, os esteranos C_{27} e C_{29} são predominantes em relação ao C_{28} (**Figura 32**), refletindo uma mistura na contribuição de origem marinha e terrestre, que pode ser visualizada no diagrama ternário (**Figura 33**). Esta relação pode ser confirmada pelos altos valores das razões C_{27}/C_{29} (27R/29R). (Dados de quantificação absoluta estão expressos no Apêndice E).

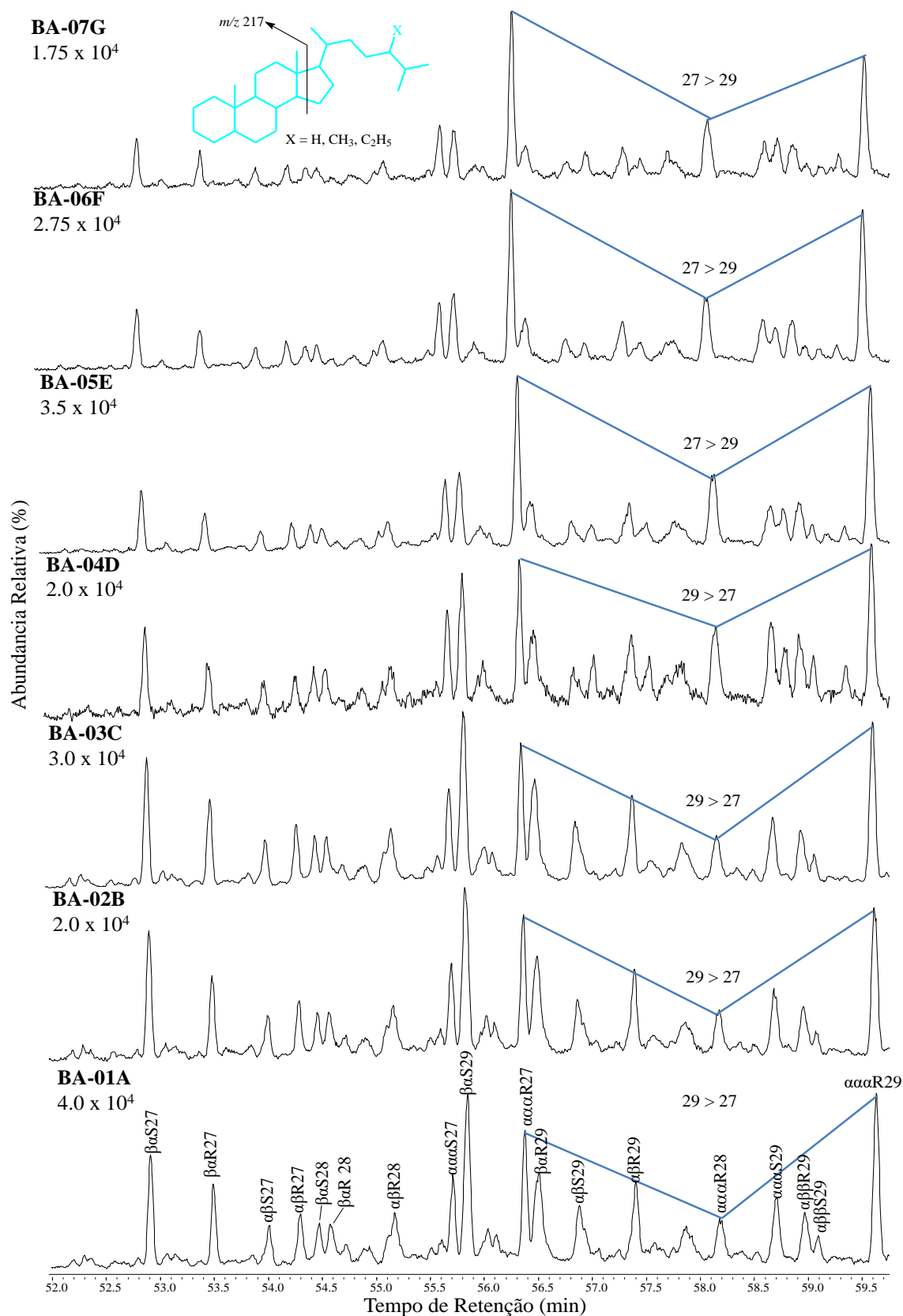


Figura 32 – RIC m/z 217 mostrando a distribuição de esteranos regulares e rearranjados (diasteranos). As relações de intensidade entre os esteranos C27 e C29 são evidenciadas com base na altura do sinal.

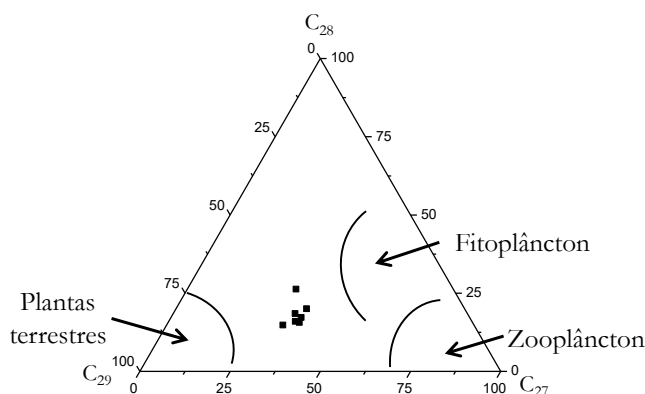


Figura 33 – Gráfico ternário mostrando a relação entre os esteranos (C_{27} , C_{28} e C_{29}), evidenciando composição e fonte da matéria orgânica das amostras.

Tabela 7 – Parâmetros calculados com base na área dos sinais monitorados pelo RIC m/z 217 (para esteranos e diasteranos) e m/z 259 (para TPP).

Parâmetros	AMOSTRAS						
	BA-01A	BA-02B	BA-03C	BA-04D	BA-05E	BA-06F	BA-07G
$\%C_{27}^a$	32,26	34,05	33,27	31,82	32,72	34,39	32,61
$\%C_{28}^b$	14,8	16,28	15,16	17,41	18,11	30,04	13,98
$\%C_{29}^c$	52,94	44,05	46,36	45,01	39,63	49,75	42,95
Hop./Est. ^d	2,59	2,47	0,84	45,74	9,82	8,22	8,26
$C_{27} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)^e$	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
$C_{28} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)^f$	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
$C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)^g$	0,23	0,26	0,24	0,28	0,22	0,21	0,23
$C_{27} \alpha\alpha\alpha R / C_{29} \alpha\alpha\alpha R^h$	0,64	0,80	0,78	0,80	0,97	0,95	1,17
$C_{28} \alpha\alpha\alpha R / C_{29} \alpha\alpha\alpha R^i$	0,29	0,21	0,22	0,73	0,59	0,53	0,57
$C_{27} \alpha\beta\beta S+R / C_{29} \alpha\beta\beta S+R^j$	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
$C_{28} \alpha\beta\beta S+R / C_{29} \alpha\beta\beta S+R^k$	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
$(C_{27} \text{ Reg + Dia}) / (C_{29} \text{ Reg + Dia})^l$	0,55	0,62	0,62	0,56	0,73	0,69	0,81
$(C_{28} \text{ Reg + Dia}) / (C_{29} \text{ Reg + Dia})^m$	0,24	0,28	0,26	0,32	0,36	0,29	0,31
$C_{27} / C_{29} \beta\alpha^n$	0,56	0,68	0,67	0,66	0,72	0,74	0,89
$C_{28} / C_{29} \beta\alpha^o$	0,21	0,25	0,23	0,35	0,35	0,28	0,31
$C_{27} / C_{29} \alpha\beta^p$	0,58	0,57	0,59	0,51	0,73	0,53	0,53
$C_{28} / C_{29} \alpha\beta^q$	0,47	0,60	0,46	0,31	0,47	0,28	0,28
$C_{27} \beta\alpha S / (20S + 20R)^r$	0,58	0,60	0,59	0,61	0,60	0,61	0,60
$C_{27} \beta\alpha / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)^s$	0,94	1,01	0,97	0,62	0,41	0,45	0,35
$C_{29} \alpha\alpha\alpha S / (S + R)^t$	0,32	0,33	0,30	0,41	0,27	0,27	0,27
$C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S / 20R^u$	0,47	0,49	0,44	0,68	0,37	0,37	0,37
iDia ^v	39,68	40,47	39,46	24,25	16,42	17,73	14,18
Razão TPP ^x	0,12	0,10	0,12	0,78	2,25	1,02	2,06

^a $\%C_{27} = [\Sigma\%C_{27}/\Sigma(\%C_{27} - \%C_{29})] \times 100$; ^b $\%C_{28} = [\Sigma\%C_{28}/\Sigma(\%C_{27} - \%C_{29})] \times 100$; ^c $\%C_{29} = [\Sigma\%C_{29}/\Sigma(\%C_{27} - \%C_{29})] \times 100$; ^dHop./Est. = $C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$ -hopano/ $C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) 20S$; ^e $C_{27} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) = 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - e $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestanos 20R e 20S; ^f $C_{28} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) = 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - e $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-metilcolestanos 20R e 20S; ^g $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) = 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - e $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-etilcolestanos 20R e 20S; ^h $C_{27} \alpha\alpha\alpha R / C_{29} \alpha\alpha\alpha R = 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestanos 20R/ $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-etilcolestano 20R; ⁱ $C_{28} \alpha\alpha\alpha R / C_{29} \alpha\alpha\alpha R = 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-metilcolestanos 20R/ $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-etilcolestano 20R; ^j $C_{27} \alpha\beta\beta S+R / C_{29} \alpha\beta\beta S+R = 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestanos 20R e 20S/ $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-etilcolestanos 20R e 20S; ^k $C_{28} \alpha\beta\beta S+R / C_{29} \alpha\beta\beta S+R = 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-metilcolestanos 20R e

20S/5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestanos 20R e 20S; $^1C_{27}$ (Reg+Dia)/ C_{29} (Reg+Dia) = $\Sigma(13\beta(H),17\alpha(H)-, 13\alpha(H),17\beta(H)$ -diacolestanos, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- e 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R e 20S)/ $\Sigma(13\beta(H),17\alpha(H)-, 13\alpha(H),17\alpha(H)$ - 24-etildiacolestanos, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- e 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- 24-etilcolestano 20R e 20S; $^mC_{28}$ (Reg+Dia)/ C_{29} (Reg+Dia) = $\Sigma(13\beta(H),17\alpha(H)-, 13\alpha(H),17\alpha(H)$ -24-metildiacolestanos, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- e 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-metilcolestano 20R e 20S)/ $\Sigma(13\beta(H),17\alpha(H)-, 13\alpha(H),17\alpha(H)$ -24-etildiacolestanos, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- e 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- 24-etilcolestano 20R e 20S; $^nC_{27}/C_{29}$ $\beta\alpha$ = 13 β (H),17 α (H)-diacolestanos 20R e 20S/13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestanos 20R e 20S; $^oC_{28}/C_{29}$ $\beta\alpha$ = 13 β (H),17 α (H)-diacolestanos 20R e 20S/13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestanos 20R e 20S; $^pC_{27}/C_{29}$ $\alpha\beta$ = 13 α (H),17 β (H)-diacolestanos 20R e 20S/13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestanos 20R e 20S; $^qC_{28}/C_{29}$ $\alpha\beta$ = 13 α (H),17 β (H)-diacolestanos 20R e 20S/13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestanos 20R e 20S; $^rC_{27}$ $\beta\alpha S/(20S+20R)$ = 13 β (H),17 α (H)-diacolestanos 20R e 20S; $^sC_{27}$ $\beta\alpha/(aaa+\alpha\beta\beta)$ = 13 β (H),17 α (H)-diacolestanos 20R e 20S/5 α (H),14 β (H),17 β (H)- e 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestanos 20R e 20S; $^tC_{29}$ $aaa S/(S+R)$ = 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestanos 20R e 20S; $^uC_{29}$ aaa 20S/20R = 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestanos 20R e 20S; v iDia = 13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R/5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestanos 20R e 20S; x Razão TPP = TPP (Ta + Tb)/13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R e 20S (COELHO et al., 2008).

Ainda existem esteranos e alquilesteranos de cadeias que se estendem até 35 carbonos. Na **Figura 34** são apresentados espectros de massas representativos de alquilesteranos de C_{28} a C_{31} e dinosteranos (4,23,24-trimetilcolestanos). Nas amostras aqui estudadas, estes compostos são inexistentes ou estão em baixa abundância relativa.

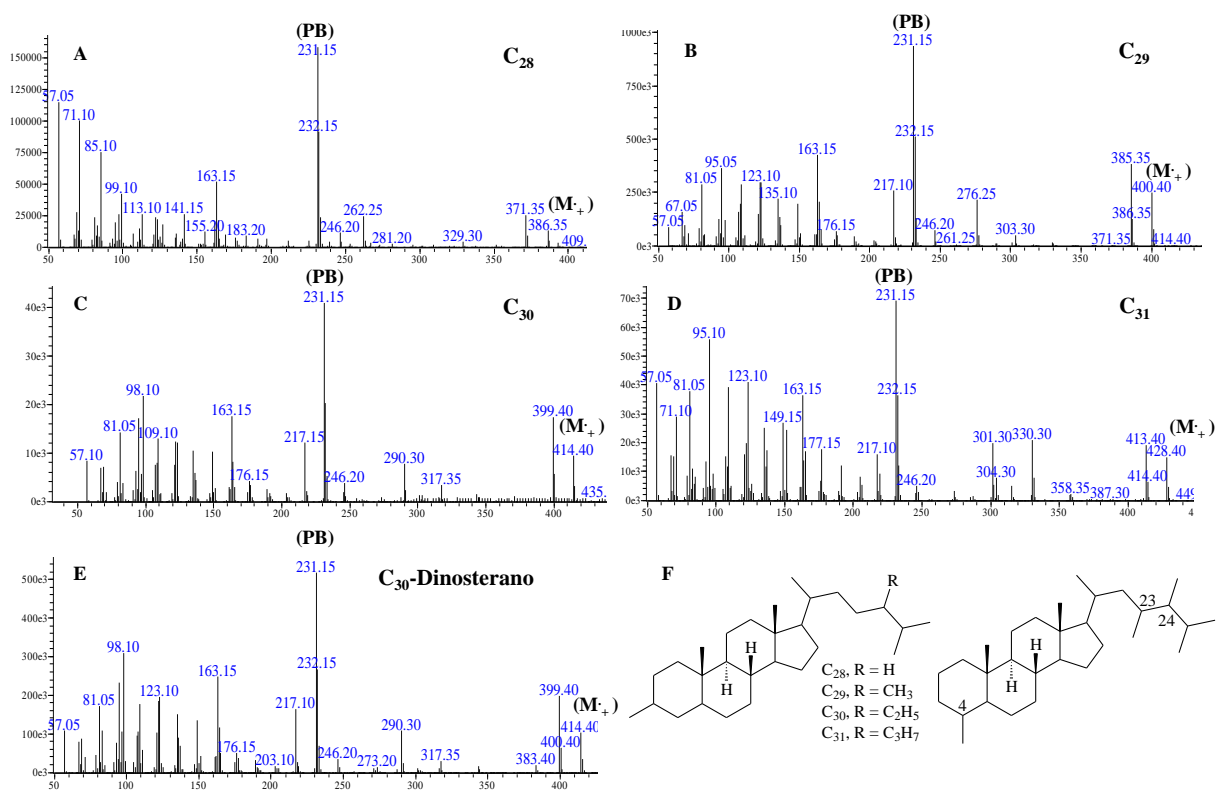


Figura 34 – Espectros de massas representativos de alquilesteranos de C_{28} a C_{31} e dinosteranos (4,23,24-trimetilcolestanos).

Esteranos normais sofrem uma gradativa isomerização no carbono C-20, passando da configuração biológica (20R) para uma configuração geológica (20S). Os compostos C₂₉, que possuem configuração 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20R,S) alteram a razão 20S/(20S+20R), que varia de 0,0-0,55, alcançando seu máximo em torno de 50-55% (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; FARRIMOND et al., 1998).

Os parâmetros baseados na isomerização de esteranos, como o $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, são usados como parâmetros de maturação. Seu valor de equilíbrio ocorre entre 0,67-0,71 (DUAN et al., 2008; PETERS et al., 2005; VOLKMAN, 1988).

Com a evolução térmica ocorre um incremento na proporção dos compostos 5 α (H),14 β (H),17 β (H) (20R, 20S), em relação aos de configuração 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20R, 20S). Por isso, deve ser tomado um cuidado com amostras de ambientes salinos, uma vez que essa isomerização pode ocorrer de precursores típicos de tais ambientes. A **Figura 35** mostra uma proposta de isomerização capaz de explicar os isômeros referente às posições 5, 14 e 17.

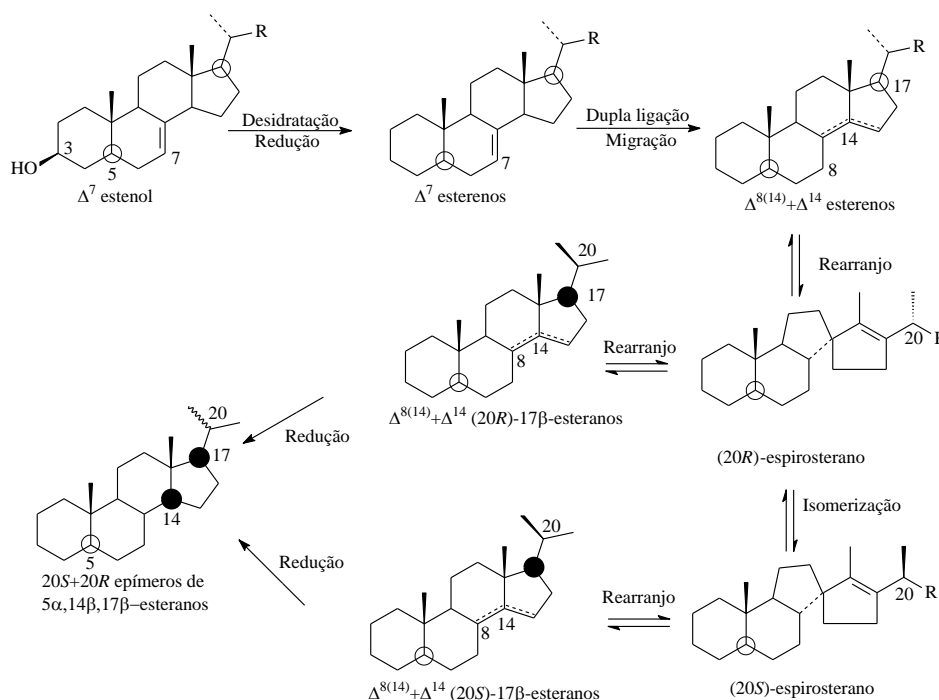


Figura 35 – Possibilidades da origem dos epímeros 20S e 20R de 5 α (H),14 β (H),17 β (H) de sedimentos imaturos. Fonte: Adaptado de KILLOPS e KILLOPS, 2005.

Para as amostras estudadas, este parâmetro variou entre 0,17-0,28 (**Tabela 7**), sugerindo a baixa maturidade das amostras. Na **Figura 37** é apresentado o

cromatograma comparativo de MRM para esteranos regulares e rearranjados identificados nas amostras.

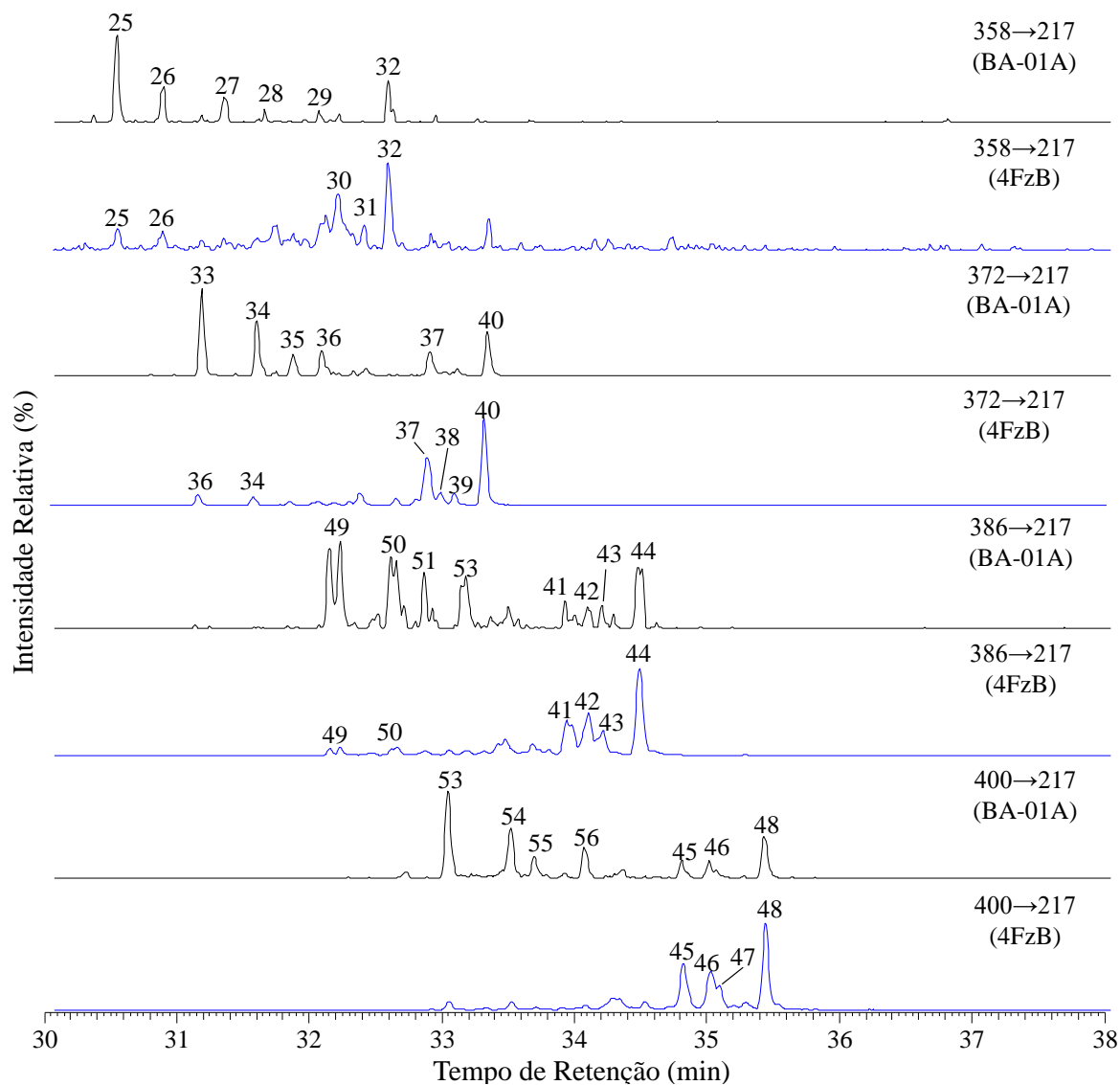


Figura 36 – Cromatograma de MRM representativo mostrando os esteranos C26 a C29 identificados nas amostras estudadas (preto) em comparação com uma amostra da Bacia de Campos (azul). Os números representam as estruturas identificadas listadas no Apêndice A.

Em geral, parâmetros que utilizam diasteranos em seus cálculos (**Tabela 7**) são utilizados para distinguir rochas geradoras em siliciclásticas ou carbonáticas. Óleos gerados em ambientes de rochas clásticas tendem a mostrar altos valores, enquanto que rochas carbonáticas, exibem baixos valores (HUGHES 1984; RUBINSTEIN et al.,

1975; MELLO et al., 1988). Para as amostras, todos estes parâmetros sugerem rochas siliciclásticas com contribuição carbonática.

PHILIP et al., (1991) sugeriram que altos valores desta razão estão relacionados com a baixa salinidade do ambiente de deposição, o que é confirmado com o aumento da concentração de poliprenoide tetracíclico C_{30} (TPP **25**, Apêndice A) que está associado à ambientes lacustres de água doce à de baixa salinidade (**Figura 37, Tabela 7**) (HOLBA et al., 2000; 2003; MELLO et al., 1988; VOLKMAN, 1988), o que é corroborado pela alta relação Hop./Est. e razão TPP (TPP), bem como ausência ou baixa abundância de gamacerano (**26**) e β -carotano (**27**).

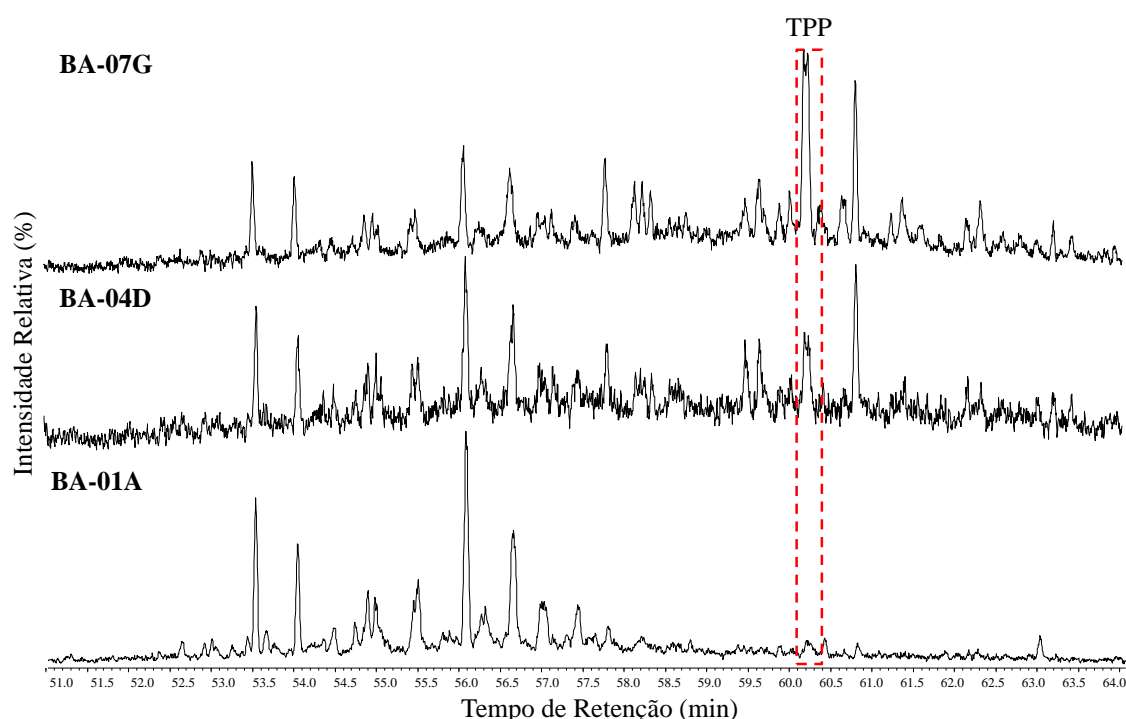


Figura 37 – RIC m/z 259 distribuição de TPP's nas amostras correspondentes à base, parte média e topo.

7.5 Características geoquímicas Fração Aromática

Hidrocarbonetos aromáticos (HA's) são componentes importantes do petróleo bruto e de betumes de rochas geradoras. Os caminhos das reações orgânicas podem levar à mudança de abundância bem como distribuição destes hidrocarbonetos. Tem-se sugerido que a ocorrência destes HA's está ligada à transformações complexas de precursores biológicos durante o processo de sedimentação da matéria orgânica (MO) (ASIF et al., 2011).

De forma geral, hidrocarbonetos aromáticos são componentes importantes em óleos e betume e podem fornecer informações geoquímicas valiosas acerca de ambiente deposicional, tipo de matéria orgânica que foi depositada e evolução térmica.

Compreender os fatores de controle em ambientes deposicionais que favorecem a preservação da matéria orgânica nos sedimentos é um requisito básico para estudar a distribuição e a continuidade lateral das rochas fonte de hidrocarbonetos (BECHTEL et al., 2012; SONG et al., 2017). A MO bem conservada pode fornecer visão importante sobre as condições de deposição e os paleoambientes bem como paleoclimática (SONG et al., 2017).

A **Figura 38** apresenta a distribuição típica de hidrocarbonetos da fração aromática das amostras estudadas neste trabalho, com os principais constituintes da fração aromática. A identificação dos compostos de interesse deu-se pela comparação das ordens de retenção relativas, bem como os espectros de massas já apresentados na literatura.

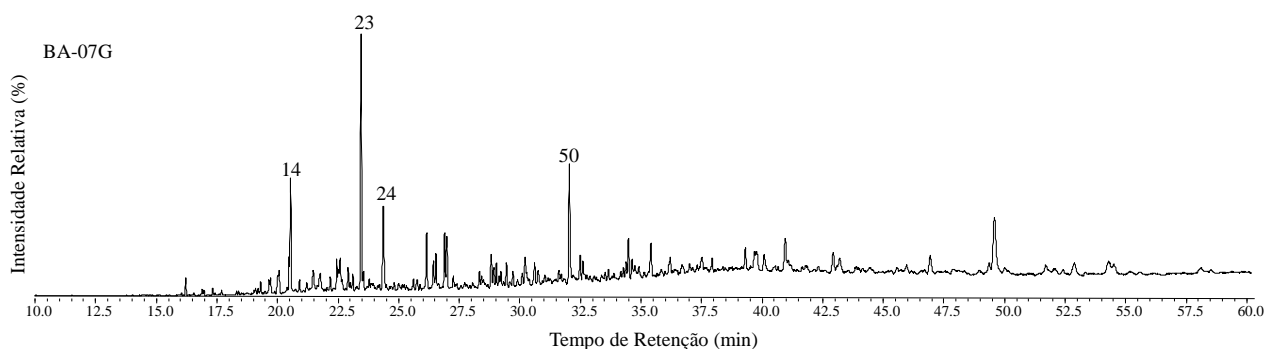


Figura 38 – Perfil cromatográfico típico mostrando o cromatograma de íons totais (TIC) da fração aromática (amostra BA-07G). A numeração indica os componentes predominantes.

A ideia de que a origem da MO que contribuiu para a formação do querogênio afeta diretamente a distribuição dos HPA's está firmemente estabelecida, bem como a evolução térmica das amostras (ASIF et al., 2011).

7.5.1 Naftalenos e fenantrenos

Apesar destes compostos não serem considerados biomarcadores, pois podem sofrer transformações complexas em suas estruturais ao longo da sedimentação, maturação e evolução térmica, a distribuição e abundância relativa são amplamente utilizados na caracterização do tipo de MO depositada, bem como o ambiente de

deposição (WANG et al., 2016; HECKMANN et al., 2011; ASIF et al., 2011; OGALA et al., 2014; MIN e PHILIP, 2010).

Vários trabalhos sugerem que metilnaftalenos (MN's), dimetilnaftalenos (DMN's), trimetilnaftalenos (TMN's), tetrametilnaftalenos (TeMN's) e pentametilnaftalenos (PMN's) tenham sua origem em terpenoides de fontes microbiana e plantas terrestres (ASIF; FAZEELAT; GRICE, 2011; HECKMANN et al., 2011; RADKE; WELTE; WILLSCH, 1986; VAN AARSSSEN; ALEXANDER; KAGI, 2000; WANG et al., 2016).

A **Figura 39** apresenta a distribuição típica de MN's, DMN's, TMN's, TeMN's e (PMN's) nas amostras estudadas neste trabalho. Todos os compostos identificados estão listados na **Tabela 8**.

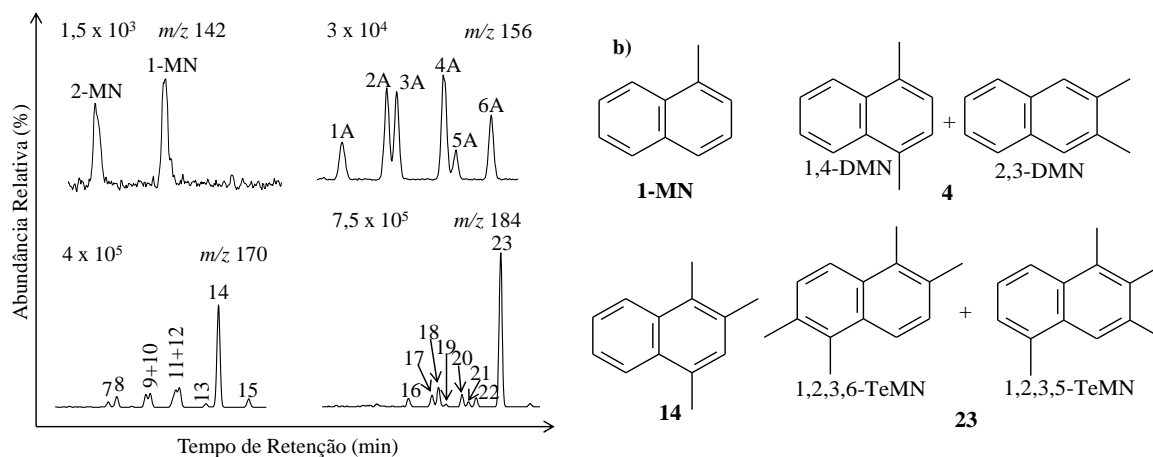


Figura 39 – a) Perfis cromatográficos mostrando a distribuição típica para MN's (m/z 142), DMN's (m/z 156), TMN's (m/z 170), TeMN's (m/z 184) e (PMN's) (m/z 198) (Amostra BA-05E) e b) Estruturas dos compostos de maior abundância relativa em cada série.

A proporção da série dos alquilnaftalenos é relativamente alta, sendo as abundâncias relativas: TeMN > TMN > PMN > DMN > MN. Min e Philp (2010) em estudos com óleos de diferentes ambientes deposicionais, constataram que TMN são mais abundantes em amostras marinhas e em contraste, amostras de origem terrestre, DMN são mais abundantes que os demais derivados alquilados do naftaleno.

Uma série de alquilnaftalenos estendidos foi identificada nas amostras, variando de C₁₅ a C₂₅, e espectros de massas estão representados na **Figura 40**.

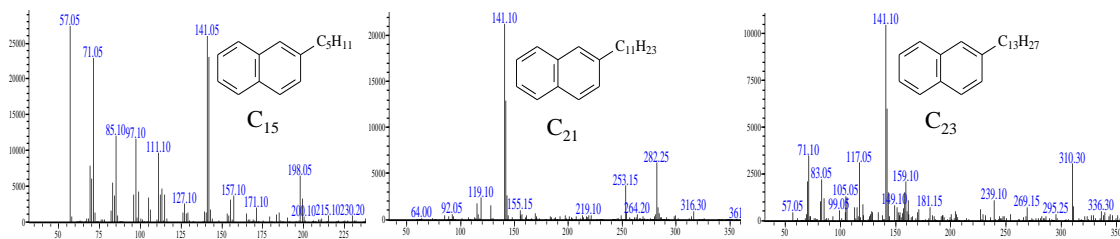


Figura 40 – Espectros de massas representativa da série estendida dos alquilnaftalenos.

A distribuição de fenantreno e seus derivados alquilados é mostrada na **Figura 41**.

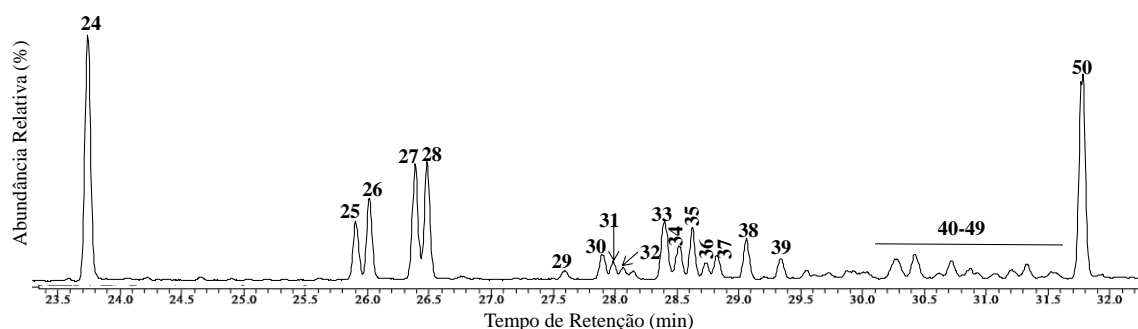


Figura 41 – Distribuição de fenantreno (**24**) e derivados alquilados (Amostra BA-05E). A numeração corresponde a identificação dos compostos (**Tabela 8**).

Processos de aromatização e sucessivas quebras de constituintes policíclicos podem levar a formação e incremento da abundância de derivados alquilados dos naftaleno e fenantreno. Diplopteno e diplopterol (**Figura 42**) são comuns em quase todas as cianobactérias e eubactérias, representando prováveis precursores de hopanoides contendo 30 ou menos átomos de carbono (PETERS et al., 2005a).

Amostras de tasmanites, que é um tipo de rocha constituída por algas verdes da classe *Prasinophyceae*, foram encontradas e estudas em amostras da Bacia do Amazonas (a amostra foi datada como pertencente do período Devoniano, condizente com o período de deposição da Fm. Barreirinha), sendo identificada uma abundante distribuição de terpanos tricíclicos (saturados e monoaromáticos; **Figura 42**). O valor negativo de ^{13}C encontrado no mesmo trabalho, é normalmente associado à MO marinha algal. Naftaleno e altas concentrações de alquilfenantrenos também foram identificadas (AQUINO NETO et al., 1992). Azevedo et al. (1992) identificaram uma nova classe de terpanos tricíclicos mono- e diaromáticos (**Figura 42**).

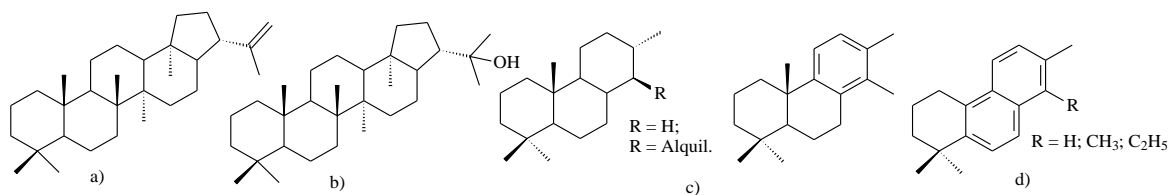


Figura 42 – *Diplopteno*; *b) Diplopterol*; *c) terpanos tricíclicos saturado e monoaromático*; *d) Terpano tricíclico diaromáticos*.

As alterações em seus esqueletos (diplopteno, diplopterol, triciclo-hexaprenol) podem resultar em abertura e/ou perda de anel, clivagem e até aromatização completa ou parcial. Tais reações produzem seco-diploptenóides, bem como compostos monocíclicos e bicíclicos que podem ser identificados como fragmentos de compostos pentacíclicos (diplopteno ou diplopterol) por apresentar um padrão de substituição específico, por exemplo, 1,2,7-TMN, gerado a partir do anel C ou 1,7,8-TMF gerado com a quebra do anel D (**Figura 43**).

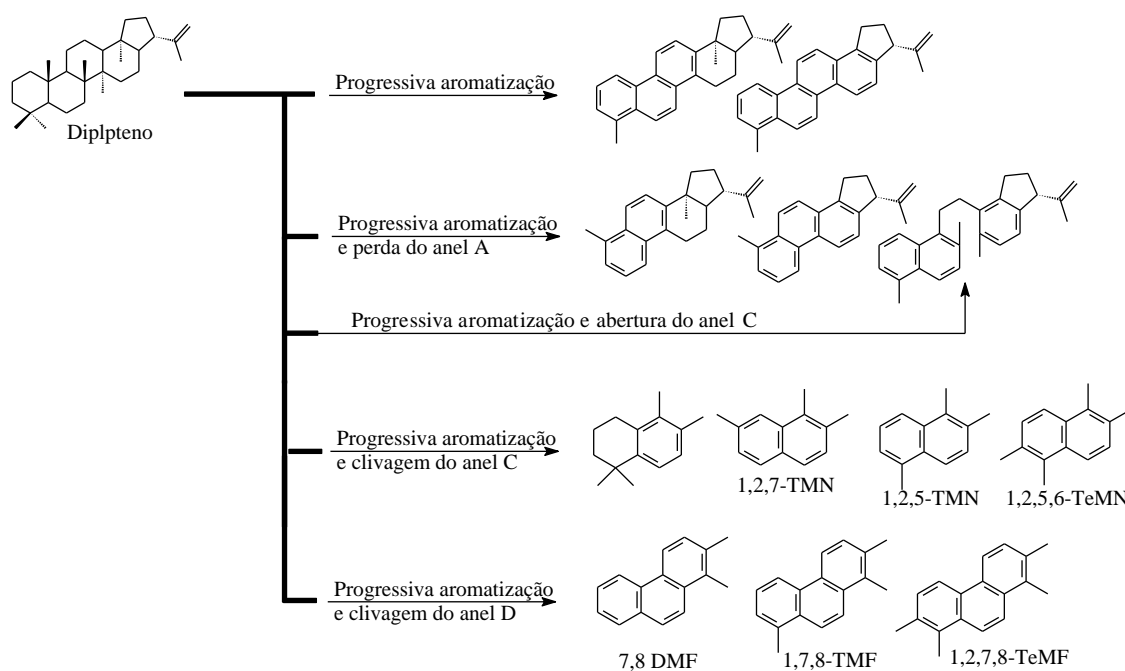


Figura 43 – *Possíveis processos de formação de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos a partir do Diplopteno (43a) ou igualmente do Diplopterol (43b)*.

De forma similar, a aromatização progressiva do precursor dos terpanos tricíclicos pode gerar derivados alquilados do naftaleno e do fenantreno (**Figura 44**).

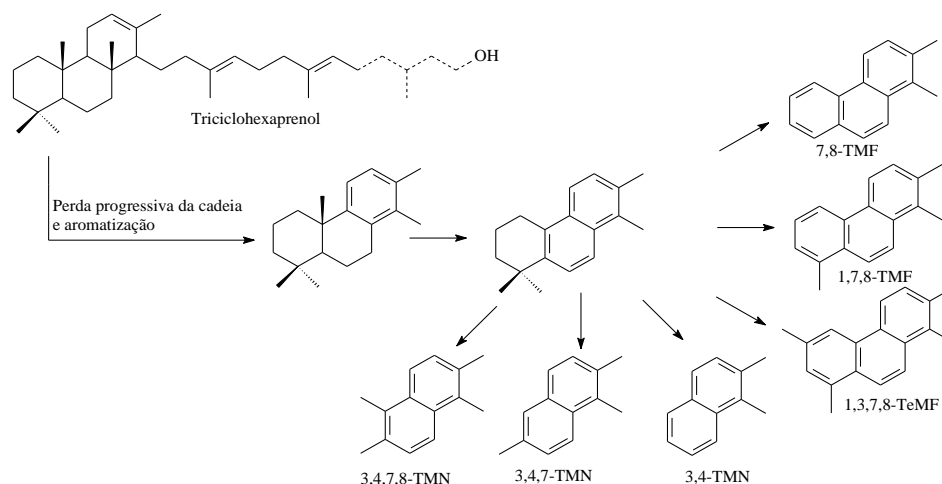


Figura 44 – Possível origem de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos a partir do precursor dos terpenos tricíclicos (Triciclo-hexaprenol). A insaturação no anel C do precursor ($\Delta^{12,13}$) pode ser o ponto de início da aromatização progressiva (AZEVEDO et al. 1992).

Tabela 8 – Identificação dos compostos aromáticos identificados nas amostras estudadas.

SINAL	COMPOSTO	SINAL	COMPOSTO
1	2,6+2,7- DMN	26	2- Metil-fenantreno
2	1,3+1,7-DMN	27	9- Metil-fenantreno
3	1,6-DMN	28	1- Metil-fenantreno
4	1,4 + 2,3-DMN	29	3-Etil-fenantreno
5	1,5-DMN	30	2- + 9- Etil-fenantreno; 3,6-Dimetil-fenantreno
6	1,2-DMN	31	3,5- + 2,6- Dimetil-fenantreno
7	1,3,7-TMN	32	2,7- DMF; 2- Etil-fenantreno
8	1,3,6-TMN	33	2,10- + 3,9- + 3,10- Dimetil-fenantreno
9	1,4,6 + 1,3,5-TMN	34	2,5- Dimetil-fenantreno
10	2,3,6-TMN	35	1,7- Dimetil-fenantreno
11	1,2,7-TMN	36	2,3- Dimetil-fenantreno
12	1,6,7-TMN	37	1,9- + 4,9- Dimetil-fenantreno
13	1,2,6-TMN	38	1,8- Dimetil-fenantreno
14	1,2,4-TMN	39	1,2- Dimetil-fenantreno
15	1,2,5-TMN	40	1,3,6- + 1,3,10- + 2,6,10- TMF; 2- Etil-fenantreno;5- Metil-fenantreno
16	1,3,6,7-TeMN	41	1,3,7- + 2,6,9- + 2,7,9- TMF; 7- Etil-fenantreno;1- Metil-fenantreno
17	1,2,4,6 + 1,2,4,7 + 1,4,6,7-TeMN	42	1,3,9- + 2,3,6- Trimetil-fenantreno
18	1,2,5,7-TeMN	42	1,6,9- + 1,7,9- + 2,3,7- Trimetil-fenantreno
19	2,3,6,7-TeMN	43	1,3,8- Trimetil-fenantreno
20	1,2,6,7-TeMN	45	2,3,10- Trimetil-fenantreno
21	1,2,3,7-TeMN	46	C3-F
22	1,2,3,6-TeMN	47	1,6,7- Trimetil-fenantreno
23	1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMN	48	1,2,6- Trimetil-fenantreno
24	Fenantreno	49	1,2,7- + 1,2,9- Trimetil-fenantreno
25	3-Metil-fenantreno	50	1,2,8- Trimetil-fenantreno

DMN=Dimetilnaftaleno; TMN= Trimetilnaftaleno; TeMN= Tetrametilnaftaleno; MF=Metilfenantreno; EF= Etilnaftaleno; DMF=Dimetilfenantreno; TMFTrimetilnaftaleno

7.5.2 Toluenos, Metil- e Dimetiltoluenos

A **Figura 45** (A) apresenta a distribuição da série pseudo-homóloga de carotenoides aromáticos identificada nas amostras estudadas, descrita inicialmente por Zhang et al (2011), aqui variando de C₁₁ a C₂₅. Estes compostos têm íons consistentes com a fórmula C_nH_{2n-6}, indicativa de hidrocarbonetos monoaromáticos. Os fragmentos *m/z* 119 são formados a partir da clivagem β do anel aromático e os fragmentos *m/z* 120, a partir do rearranjo de McLafferty. Esta série de dimetil aril isoprenoides é possivelmente gerada através da perda de um grupo metila a partir do anel aromático em C-6 ou C-3 ou C-4 (ZHANG et al., 2011).

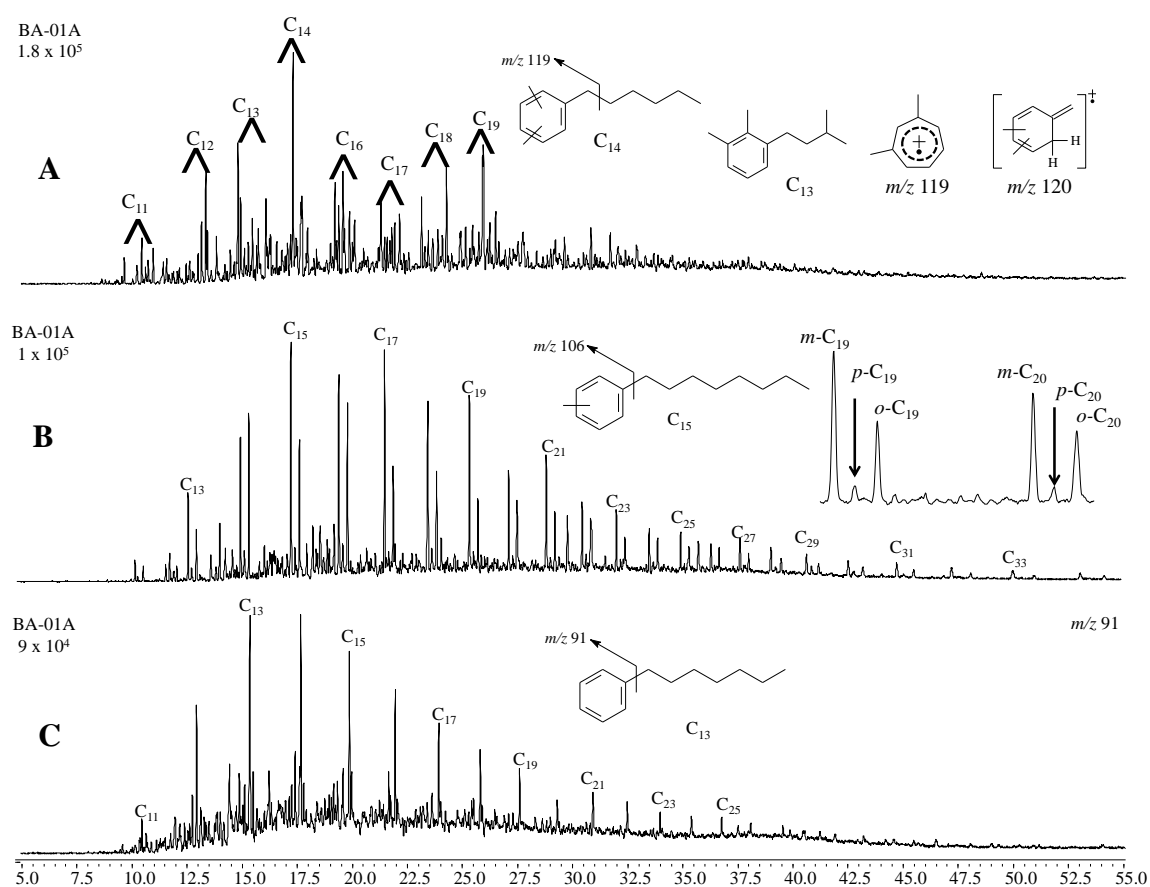


Figura 45 – RIC's *m/z* 119 (A), *m/z* 106 (B) e *m/z* 91 (C) representativos para as amostras estudadas. É possível observar as quebras características da clivagem β e rearranjo de McLafferty (A) e as diferentes posições das substituições no anel aromático (B).

7.5.3 Esteranos mono- e triaromáticos

A distribuição dos esteranos monoaromáticos (MA) e triaromáticos (TA) podem ser usadas como parâmetros de evolução térmica e ambiente deposicional. Um esterano TA é resultado da aromatização de um esterano MA. Essa transformação envolve a

perda de um grupamento metila de MA, assim um composto C29 MA se transforma em C28 TA. Um mecanismo de conversão deste tipo é suportada pela concentração de MA e TA presentes no óleo. A razão TA/(MA+TA) aumenta de 0 a 100% com a maturação.

Os esteranos monoaromáticos (m/z 253) também indicam ambiente deposicional da MO, por meio da relação entre os carbonos C27 – C28 – C29. Óleos originados em ambientes marinhos têm menos esteranos MA C29 do que não marinhos. A MO terrestre apresenta em sua composição mais esteranos MA C29, entretanto a contribuição de C27 e C28 terrestre é muito pobre se a razão $C29/(C28 + C29) < 0,5$. A distribuição típica de esteranos mono e triaromáticos são apresentadas nas **Figuras 47 e 48** respectivamente.

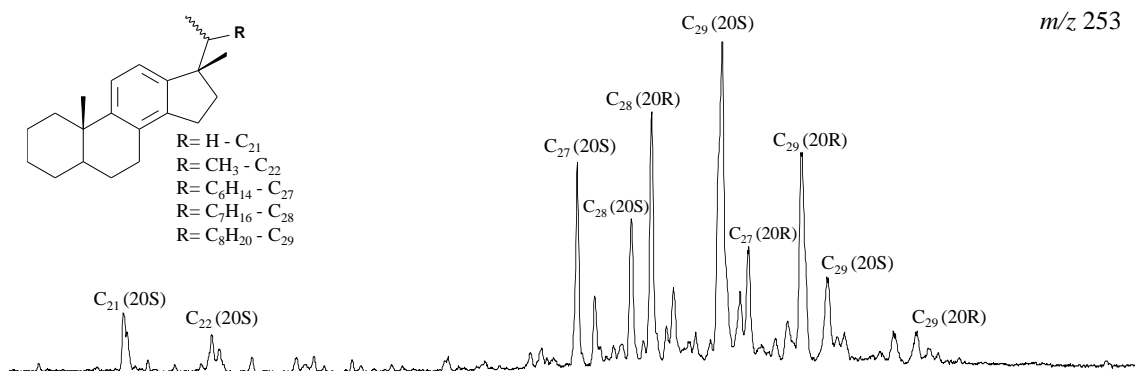


Figura 46 – RIC m/z 253 representativo para a distribuição de esteranos monoaromáticos identificados nas amostras.

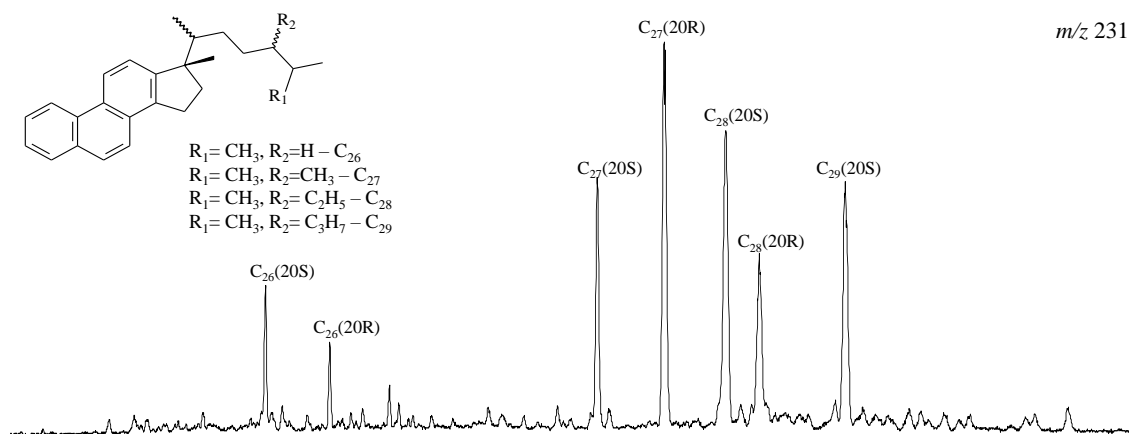


Figura 47 – RIC m/z 231 representativo para a distribuição de esteranos triaromáticos identificados nas amostras.

Na **Tabela 9** são encontrados os valores das áreas em porcentagem dos esteranos mono- e triaromáticos para as amostras estudadas.

Tabela 9 – Porcentagem de esteranos aromáticos (mono- e tri-) de cadeia longa e cadeia curta.

AMOSTRAS	Monoaromáticos		Triaromáticos			
	C ₂₁ +C ₂₂ (%)	C ₂₆ +C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉ (%)	%C ₂₆	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉
FB-G	NI	NI	20,2	36,8	18,9	24,1
FB-F	NI	NI	21,5	37,9	29,3	21,8
FB-E	NI	NI	14,9	38,6	29,8	16,7
FB-D	4,2	95,8	8,5	42,5	29,3	19,7
FB-C	1,5	98,2	9,6	34,2	40,6	15,6
FB-B	NI	NI	10,9	37,9	29,3	21,9
FB-A	4,8	95,2	6,9	38,1	36,2	18,8

NI- Não identificado

7.3.4 Benzo- (BH) e 8,14-Seco-hopanos (SH)

Os BH mostraram ser generalizados em rochas sedimentares e óleos brutos, no entanto, com peculiar abundância em amostras de ambientes evaporíticos e carbonáticos. Esta família de compostos hexacíclicos tem origem exclusivamente bacteriana, variando de 32 a 35 carbonos, dependendo do modo de formação. A ciclização de formação do sexto anel deve ocorrer durante a degradação da cadeia lateral (poli)funcionalizada dos intermediários de bacteriohopanoides durante o início da diagênese, como mostrado na **Figura 48** (SCHAEFFER et al., 1995; LI et al., 1997; OLDENBURG et al., 2004). Aqui, foram identificados 3 BH e seus espectros de massas estão apresentados na **Figura 49**.

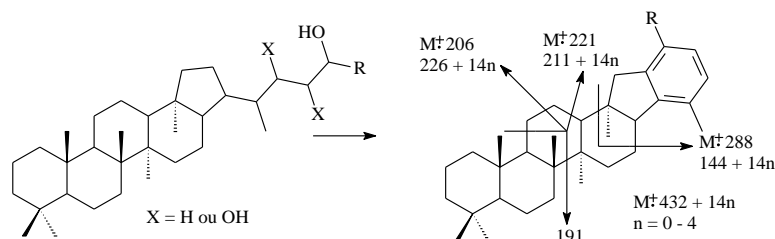


Figura 48 – Proposta da relação de possível precursor-produto e fragmentos característicos.

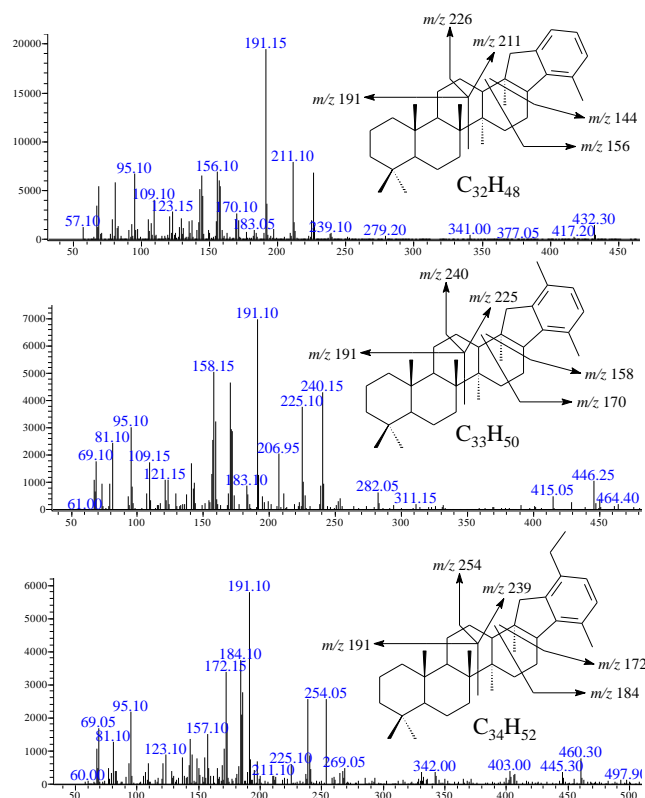


Figura 49 – Espectros de massas dos BH identificados nas amostras estudadas.

Seco-hopanos (SH) (**Figura 50**) são compostos altamente resistentes a biodegradação e podem ser formados pela alteração microbiana. Os SH são mais resistentes que os demais biomarcadores saturados e com isso podem ser utilizados como parâmetros de maturação, sobretudo para amostras de óleos altamente biodegradadas, sendo a presença destes atribuída a degradação térmica ou microbiana de precursores hopanoicos (FAZEELAT et al., 1995; PETERS et al., 2005b; WANG et al., 1990).

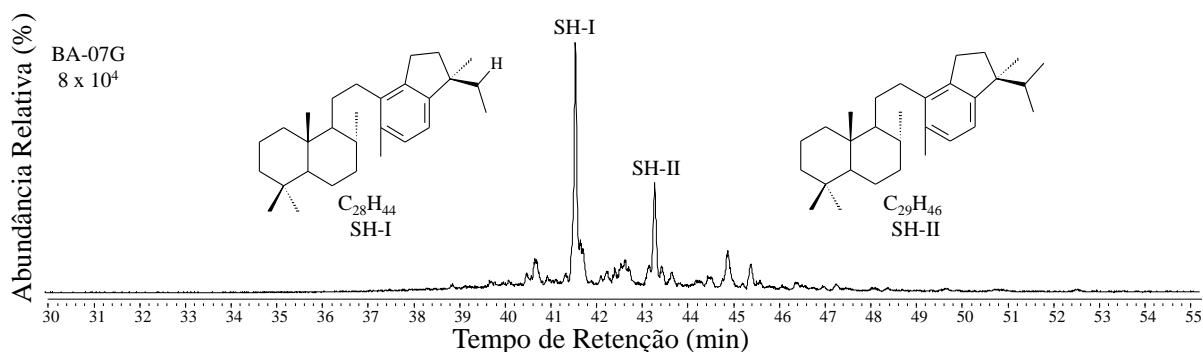


Figura 50 – RIC m/z 365 representativo mostrando a distribuição de 8,14-Secohopanos aromáticos identificados nas amostras aqui estudadas.

7.3.5 Aril isoprenoides e carotenoides aromáticos

A **Figura 51** apresenta a distribuição de aril isoprenoides nas amostras em estudo. Estes compostos (C_{13} - C_{31}) têm sido identificados em rochas geradoras, bem como em óleos de diferentes períodos, inclusive do Devoniano superior (PETERS et al., 2005b). Além disso, são amplamente utilizados como biomarcadores para a caracterização de ambiente deposicional, uma vez que seus precursores são biossintetizados por sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*) e roxas (*Chromatiaceae*), de ambientes anóxicos e presença de H_2S , componente necessário para a fotossíntese. Em paralelo, a presença de HC saturado farnesano (*i*- C_{15}) confirma este tipo de ambiente deposicional, uma vez que este possivelmente tenha seu precursor a cadeia lateral de bacterioclorofilas como já mencionado.

Seus produtos diagenéticos são identificados pelo monitoramento dos fragmentos m/z 133 (resultante da clivagem β) e m/z 134 (resultado do rearranjo de McLafferty) e adicionalmente a partir dos fragmentos característicos para compostos aromáticos (m/z 119, 120, 105, 91 e 77).

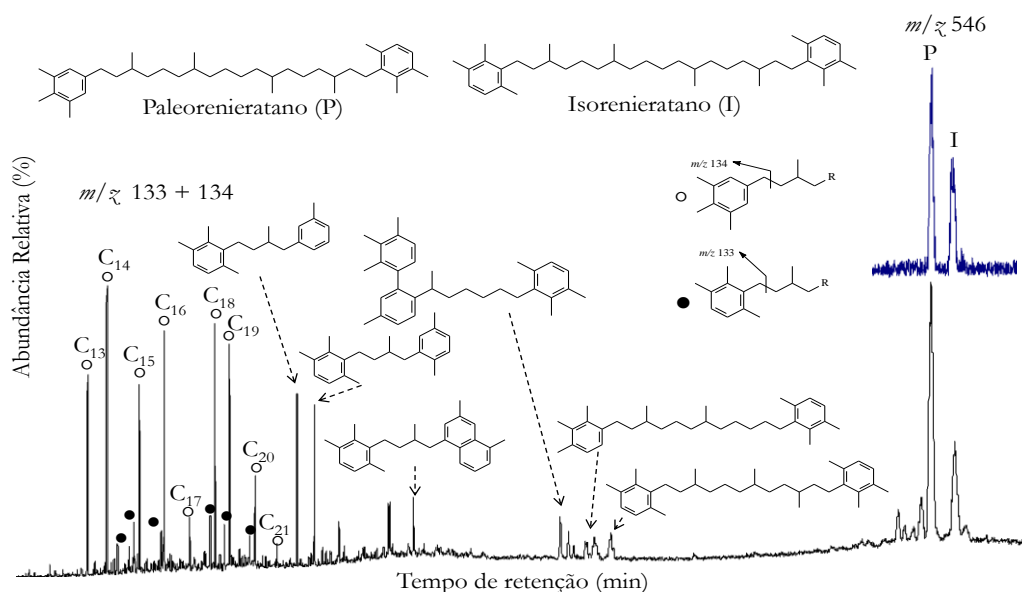


Figura 51 – RIC m/z 133 + 134 mostrando a distribuição típica de aril isoprenoides nas amostras estudadas. Em evidência, m/z 546, característicos dos carotenoides aromáticos com 40 carbonos (P, Paleorenieratano e I, Isorenieratano).

O isorenieratano (destacado na **Figura 51**) é o derivado diagenético do isorenierateno e este é exclusivamente produzido pelas sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*). A **Figura 52** mostra de forma simplificada a deposição da MO em ambiente com condições euxínicas durante a sedimentação na zona fótica, com exemplo

do isorenierateno (precursor do isorenieratano) e possíveis derivados diagenéticos e catagenéticos, também identificados neste trabalho.

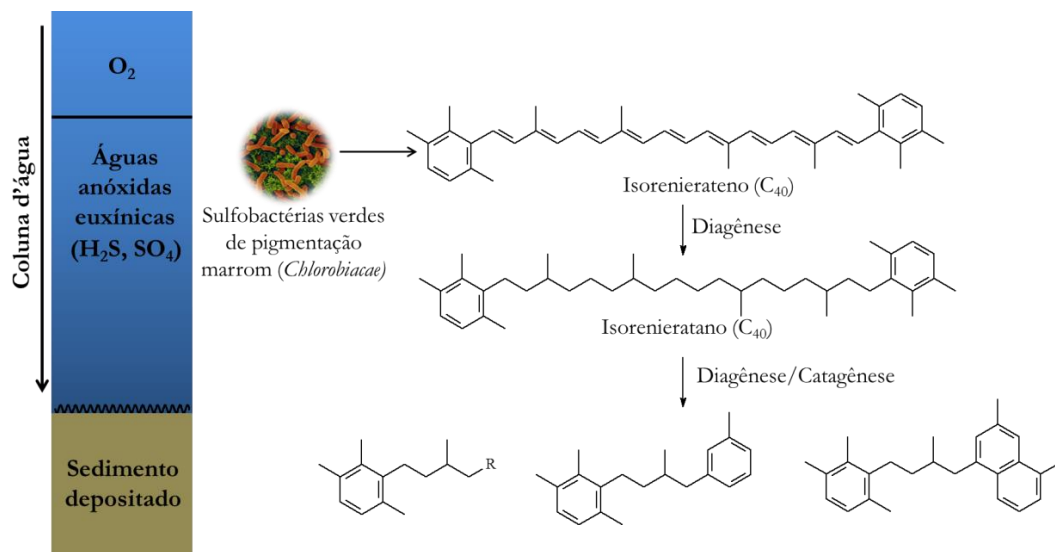


Figura 52 – Perfil simplificado do ambiente com condições euxínicas na zona fótica. Isorenierateno e derivados diagenéticos (isorenieratano) e catagenéticos.

8 CONCLUSÃO

A partir dos resultados da análise de DRX, foi possível caracterizar as amostras como sendo amostras correspondentes à parte basal da FB, Membros Abacaxis e/ou Urubu, confirmados pelas análises faciológicas, atribuindo duas correlações, Plataforma Profunda a Plataforma Transicional-Profunda, de deposição marinha distal.

Os resultados de pirólise *Rock-Eval* mostraram para as amostras analisadas valores de $T_{m\acute{a}x}$ tipicamente inferior a 440 °C e, portanto, sugerindo que são termicamente imaturas. As frações estudadas mostraram distribuição bimodal de *n*-alcanos de *n*-C₁₂ a *n*-C₄₀, sugerindo contribuição mista de matéria orgânica (marinha e continental).

Os parâmetros de biomarcadores mais frequentemente usados para avaliar maturidade tais como hopano C₃₁- 22S/22S + 22R, esterano C₂₉- 20S / 20S + 20R e trisnorhopano, razões Ts/Ts + Tm, CPI e Pr/Fi foram concordantes com os dados de *Rock-Eval*, sugerindo amostras termicamente imaturas, entretanto, esses dados e àqueles referentes a origem (marinha) das amostras devem ser vistos com cautela por se tratar de amostras de afloramento, sujeitas a alterações ou contaminações recentes.

A ausência ou baixa abundância relativa de β-carotano e gamacerano pode ser em decorrência da baixa salinidade assim como a presença de oxigênio neste ambiente deposicional, entretanto a presença de produtos de degradação dos carotenoides aromáticos também foram detectados, sugerindo evidências de zona fótica euxínica no ambiente de deposição. A alta abundância de hopanos sobre esteranos sugere estágio de deposição lacustre, o que é corroborado com a presença de TPP em ordem crescente da base para o todo do afloramento.

De modo geral, as amostras apresentaram diferentes características geoquímicas entre si, variando composição e abundância dos compostos estudados (alcanos lineares e isoprenoides, terpanos tri- e pentacíclicos, esteranos e poliprenoides tetracíclicos). Os parâmetros concordam entre si quanto a imaturidade das amostras, mistura na contribuição da matéria orgânica depositada, diferenças de salinidade e deposição de sedimentos.

BIBLIOGRAFIA

- Abohajar, A.; Littke, R.; Schwarzbauer, J.; Weniger, P.; Boote, D. R. D.; *Journal of Petroleum Geology*. 2015, 38(2), 119-156.
- Aquino Neto, F. R.; Trigois, I J.; Azevedo, D. A.; Rodrigues, R.; Simoneit, B. R. T.; *Org. Geochem*. 1992, 18(6), 791-803.
- Azevedo, D. A.; Tamanqueira, J. B.; Dias, J. C. M.; Carmoa, A. P. B.; Landau, L.; Gonçalves, F. T. T.; *Fuel*. 2008, 87, 2122–2130.
- Azevedo, D. A.; Zinu, A. C. J.; Aquino Neto, F. R.; Simoneit, B. R. T.; *Org. Geochem*. 2001, 33(3), 443-448.
- Bozcu, A.; *Turkish J Earth Sci*. 2017, 26, 354-376
- Brassell, S. C.; Eglinton, G.; Howell, V. J.; In *Geological Society*, London, Special Publications, 1987, 26, 79-98.
- Brooks, J. D.; Gould, K.; Smith, J. W.; *Nature*. 1969, 222, 257–259.
- Caputo, M. V.; *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1985, 51, 291-317.
- Cardoso, C. N.; López, J. S.; Ferrera, S. F.; Lemos, V. B.; Scomazzon, A. K.; *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2015, 418, 57-64.
- Casilli, A.; Silva, R. C.; Laakia, J.; Oliveira, C. J.F.; Ferreira, A. A.; Loureiro, M. R. B.; Azevedo, D. A., Aquino Neto, F. R.; *Organic Geochemistry*. 2014, 68, 61–70.
- Cheng, B.; Wang, T.; Chang, X.; *J. Geochem*. 2013, 32 (4), 347–356.
- Chicarelli, M. I.; Aquino Neto, F. R.; Albrecht, P.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988, 52, 1955-1959.
- Connan, J.; Bouroullec, J.; Dessert, D.; Albrecht, P.; *Organic Geochemistry*. 1986, 10, 29–50.
- Copper, P.; *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1977, 21, 165 – 207.
- Costa, J. A.; Mexias, A. S.; Gomes, M. E. B.; *Cerâmica*. 2010, 56, 360-367

Cunha, P. R. C.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. 2000.

Cunha, P. R. C.; Gonzaga, F.G.; Coutinho, L.F.C.; Feijó, F.J.; *In Bacia do Amazonas: Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro: Petrobras. 1994, 8(1), 47- 55.

Cunha, P. R. da C.; de Melo, J. H. G.; da Silva, O. B. *In Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro: Petrobrás. 2007, 227-251.

Dević, G. J.; Popović, Z. V.; *Int. J. Coal Geol.* 2013, 105,48–59.

Didyk, B. M.; Simoneit, B. R. T.; Brassell, S. C.; Eglintong, G.; *Nature*. 1978, 272, 216-222.

Duan, Y.; Wang, C.Y.; Zheng, C.Y.; Wu, B.X.; Zheng, G.D.; *J. Asian Earth Sci.* 2008, 31, 341-356.

Duarte, A. F.; Gioda, A.; *Latin American Journal Of Sedimentology And Basin Analysis*. 2014, 21(1), 3-15.

El Nady, M. M.; Harb, F. M.; Mohamed, N. S.; *Egyptian Journal of Petroleum*. 2014 23, 455–459.

Elias, V. O.; De Barros, A. M. A.; De Barros, A. B.; Simoneit, B. R. T.; Cardoso, J. N. *Org. Geochem.* 1997, 26 (11-12), 721-730.

Fabiańska, M. J.; Kurkiewicz, S.; *Int. J. Coal Geol.* 2013, 107, 24-44.

Farrimond, P.; Taylor, A.; Telnaes, N.; *Organic Geochemistry*. 1998, 29, 1181-1197.

Ferreira, A.; Rigueti, A.; Bastos, G.; *In Sumário Geológico e Setores em Oferta*. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis 13º Rodada de licitações, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

Fowler, M. G.; Stasiuk, L. D.; Hearn, M.; *Org. Geochem.* 2004, 35, 425–441.

Góes, A.; Feijó, F. *In Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro: Petrobras. 1994, 8, 57-67.

Goes, J. R.; Azevedo, T. F.; Dutra, T. X. C.; Santos, V. B.; Severo Junior, J. B.; Barreto, L. S.; *Cerâmica*, 2014, 60, 211-217.

- Gonçalves, D. F.; Rossetti, D. F.; Truckenbrodt, W.; Mendes, A. C.; *Latin American Journal Of Sedimentology And Basin Analysis*. 2006, 13(1), 75-59.
- Gonzaga, F.G.; Gonçalves, F.T.T.; Coutinho, L.F.C.; In *Petroleum systems of South Atlantic margins*. Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), American Association of Petroleum Geologists Memoir. 2000, 73, 159–178.
- Grice, K.; Gibbison, R.; Atkinson, J. E.; Schwark, L.; Eckardt, C. B.; Maxwell, J. R.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996, 60, 3913-3924.
- Guimarães, S. T.; Lima, H. N.; Teixeira, W. G.; Neves Junior, A. F.; Silva, F. W. R.; Macedo, R. S.; Souza, K. W.; *R. Bras. Ci. Solo*. 2013, 37, 317-326.
- Gürgey, K.; *J. Pet. Geol*. 1999, 22, 167-189
- Hakimi, M. H.; Abdullah, W. H.; Al-Sharabi, M. S.; Al-Samawy, H. F.; Al-Borihee, K. M.; Al-Qahtani, M. H.; Makeen, Y. M.; *J. Geosci*. 2015, 8 (11), 10151-10167.
- Hatem, B. A.; Abdullah, W. H.; Hakimi, M. H.; Mustapha, K. A.; *Marine and Petroleum Geology*. 2016, 72, 83-97.
- Holba, A.G.; Tegelaar, E.; Ellis, L.; Singletary, M.S.; *Geology*. 2000, 28, 251- 254.
- Huang, H.; Pearson, M.J.; *Org. Geochem*. 1999, 30, 1455-1470.
- Hughes, W.B.; *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. 1984, 18, 181–196.
- Hunt, J.M.; In *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd. Freeman, New York, 1996, 743.
- Kannenber E.;Blume A.; Poralla K.; *Febs L&t*. 1984. 172 (2), 331- 334.
- Kiepper, A. P.; Casilli,A.; Azevedo, D. A.; *Organic Geochemistry*. 2014, 70, 62–75.
- Killops, S.; Killops, V.; In *Introductions to Organic Geochemistry*. 2nd. Blackwell Publishing, 2005.
- Kotarba, M. J.; Clayton, J. L.;*Int. J. Coal Geol*. 2003, 55 (2), 73–94.
- Leif, R. N.; Simoneit, B. R. T.; *Org. Geochem*. 1995, 23(10), 889-904.

- Lerch, B.; Karlsen, D. A.; Seland, R.; Backer-Owe, K.; *Petroleum Geoscience*. 2017, 23, 190–209.
- Li, Q.; Ju, Y.; Chen, P.; Sun, Y.; Wang, M.; Li, X.; Chen, J.; *Energy and Fuels*. 2017, 31(4), 3567-3577.
- Liu, F. J.; Wei, X. Y.; Gui, J.; Wang, Y. G.; Li, P.; Zong, Z. M; *Energy Fuels*. 2013, 27 (12), 7369–7378.
- Loboziak, S.; Melo, J.H.; Rodríguez, R.; Streel, M.; Quadros, L. P.; Barrilari, I. *Anais da Academia Brasileiras de Ciências*. 1996, 68(2), 206 - 212.
- Marzi, R.; Torkelson, B.E.; Olson, R.K.; *Organic Geochemistry*. 1993, 20 (8), 1303-1306.
- Matsuda, N. S.; Winter, W. R.; Wanderley Filho, J. R.; Cacela, A. S. M.; In *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro: Petrobras, 2010, 18(1), 123-152.
- Matsuda, N. S.; Winter, W. R.; Wanderley Filho, J. R.; Cacela, A. S. M.; In *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro: Petrobrás. 2009, 18 (1), 123-152.
- McKirdy, D. M., Aldridge, A. K. and Ypma, P. J. M.; *Organic Geochemistry*. 1983, 10, 99–107.
- McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K.; Aldridge, A. K.; *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Stud. Geol.* 1984, 10, 13– 31.
- Mehmandostia, E. A.; Alizadeh, B.; *Marine and Petroleum Geology*. 2015, 68, 648-663
- Mello, M. R.; Gaglianone, P. C.; Brassell, S. C.; Maxwell, J. R.; *Marine and Petroleum Geology*. 1988, 5, 205-223.
- Mello, M. R.; Koutsoukos, E. A. M.; Hart, M. B.; Brassell, S. C.; Maxwell, J. R.; *Organic Geochemistry*. 1989, 14(5), 529-542.
- Mello, M. R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P. C.; Chicarelli, M. I.; Brassell, S. C.; Maxwell, J. R.; *Organic Geochemistry*. 1988, 13(1-3), 31-45.
- Melo, J.H.G.; Loboziak, S.; *Rev. Palaeobot. Palynol.* 2003, 124, 131–202.
- Milani, E. J.; Zalán, P. V.; *Episodes*. 1999, 22(3),199-205

- Nytoft, H.P.; Bojesen-Koefoed, J.A.; *Organic Geochemistry*. 2001, 32, 841–856.
- Oliveira, C. R.; Ferreira, A. A.; Oliveira, C. J.F.; Azevedo, D. A. A.; Santos Neto, E. V.; Aquino Neto, F. R.; *Organic Geochemistry*. 2012, 46, 154–164.
- Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; *Cosmochim.* 2001, 65, 3505–3527.
- Papanicolaou, C.; Dehmer, J.; Fowler, M.; *Int. J. Coal Geol.* 2000, 44 (3), 267–292.
- Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M.; In *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd. Cambridge: University Press, 2005.
- Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; In *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd. Cambridge: University Press, 2005, V.2.
- Philp, R. P.; Fan, P.; Lewis, C. A.; Li, J.; Zhu, H.; Wang, H.; *J. Southeast Asian Earth Sci.* 1991, 5, 351–358.
- Philp, R.P.; Gilbert, T.D.; *Org. Geochem.* 1986, 10, 73-84.
- Pinto, E.; Scalise, R.; Zabin, C.; Kurita, W.M.; Penteadó, A.C.; In *Bol. Museu Emílio Goeldi. Cienc. Nat.* Belém. 2010, 5(2), 135 - 149.
- Powell, T. G.; McKirdy, D.M.; *Nature*. 1973, 243, 37–39.
- Quijada, M.; Riboulleau, A.; Strother, P.; Taylor, W.; Mezzetti, A.; Versteegh G. J. M.; *Review of Palaeobotany and palynology*. 2016, 227, 52-64.
- Reed, J. D.; Illich, H. A.; Horsfield, B. In *Advances in Organic Geochemistry*; Leythaenser D.; Rullkötter J., eds.; Pergamon Press, Oxford, 1986, 347-358.
- Rodrigues, R.; *XXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, Porto Alegre, Brasil, 1973.
- Rubinstein, I.; Sieskind, O.; Albrecht, P.; *Journal of the Chemical Society*. 1975, 1(19), 1833-1836.
- Rullkötter, J.; Spiro, B.; Nissenbaum, A.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985, 49, 1357– 1370.
- Shiea, J.; Brassell, S.C.; Ward, D.M.; *Organic Geochemistry*. 1990, 15, 223-231.

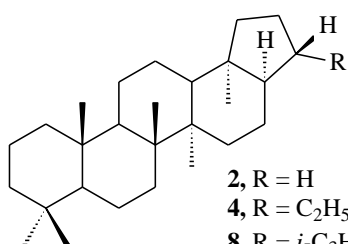
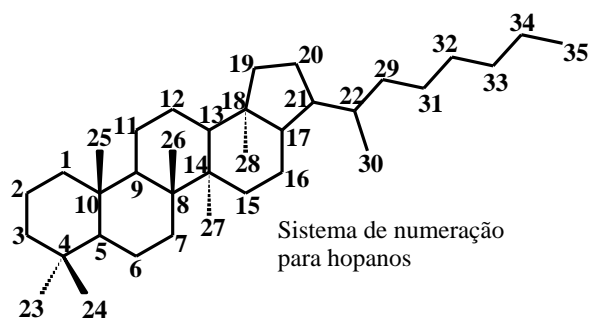
- Sonibare, O. O.; Ekweozor, C. M. *Journal of Applied Sciences*. 2004, 4 (3), 508-512.
- Sousa Júnior, G. R.; Nogueira, A. C.R.; Santos Neto, E.V.; Moura, C. A.V.; Araújo, B. Q.; Reis, F. A. M.; *Journal of South American Earth Sciences*. 2016, 72, 7-24.
- Summons, R.E.; Volkman, J.K. ; Boreham, C.J.; *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1987, 51, 3075-3082
- Summons, R.E.; Walter, M.R.; *J. Sci.* 1990, 290(A), 212-244.
- Suzuki, M.; Kowata, N.; Kurosawa, E.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1981, 54, 2366.
- Tissot, B. P.; Welte, D. H. In *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- Varela, M. L.; Nascimento, R. M.; Martinelli, A. E.; Hotza, D. Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; *Cerâmica*. 2005, 51, 387-391.
- Volkman, J.K.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; Woodhouse, G.W.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1983, 47, 785- 794.
- Volkman. J. K.; In *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R. (Eds). Geological Society Special Publication, 1988, 40, 103-122.
- Yandoka, B. M. S.; Abdullah, W. H.; Abubakar, M.B.; Hakimi, M. H. A. K. A.; *Marine and Petroleum Geology*. 2015, 61, 82-94.
- Yu, Q. H.; Wen, Z. G.; Tang, Y. J.; *Chin. J. Geochem.* 2011, 30 (1), 93–98.
- Zumberg, J. E.; *Org. Geochem.* 1987,1(6), 479-496.

APÊNDICE A – Sinais e compostos identificados e mencionados ao longo do texto na fração saturada.

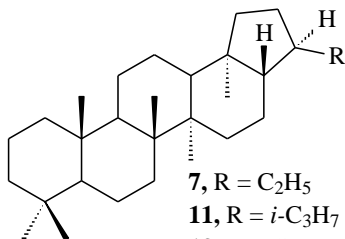
Símbolo	Estr.	Nome do composto	Formula/MM
Hopanos (<i>m/z</i> 191)			
Ts 27	1	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano	C ₂₇ H ₄₆ /370
Tm 27	2	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆ /370
β Tm 27	3	17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆ /370
$\alpha\beta$ 29	4	17 α (H),21 β (H)-30-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀ /398
29 Ts	5	18 α (H)-30-Norneohopano	C ₂₉ H ₅₀ /398
30D	6	17 α (H)-Diahopano	C ₃₀ H ₅₂ /412
$\beta\alpha$ 29	7	17 β (H),21 α (H)-30-Normoretano	C ₂₉ H ₅₀ /398
$\alpha\beta$ 30	8	17 α (H),21 β (H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂ /412
30 Ts	9	18 α (H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂ /412
$\alpha\alpha$ 30	10	17 α (H),21 α (H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂ /412
$\beta\alpha$ 30	11	17 β (H),21 α (H)-Moretano	C ₃₀ H ₅₂ /412
$\alpha\beta$ S 31	12	17 α (H),21 β (H)-31-Homohopano (22S)	C ₃₁ H ₅₄ /426
$\alpha\beta$ R 31	12	17 α (H),21 β (H)-30-Homohopano (22R)	C ₃₁ H ₅₄ /426
$\beta\alpha$ 31	13	17 β (H),21 α (H)-30-Homohopane (22S + 22R)	C ₃₁ H ₅₄ /426
$\alpha\beta$ S 32	14	17 α (H),21 β (H)-30,31-Bishomohopano (22S)	C ₃₂ H ₅₆ /440
$\alpha\beta$ R 32	14	17 α (H),21 β (H)-30,31-Bishomohopano (22R)	C ₃₂ H ₅₆ /440
22(29) 31	15	17 α (H),21 β (H)-Hop-22(29)-eno	C ₃₁ H ₅₂ /424
$\beta\alpha$ S32	16	17 β (H),21 α (H)-30,31-Bishomomoretano (22S)	C ₃₂ H ₅₆ /440
$\alpha\beta$ S 33	17	17 α (H),21 β (H)-30,31,32-Trishomohopano (22S)	C ₃₃ H ₅₈ /454
$\alpha\beta$ R 33	17	17 α (H),21 β (H)-30,31,32-Trishomohopano (22R)	C ₃₃ H ₅₈ /454
$\beta\alpha$ S 33	18	17 β (H),21 α (H)-30,31,32-Trishomomoretano (22S)	C ₃₃ H ₅₈ /454
$\beta\alpha$ R 33	18	17 β (H),21 α (H)-30,31,32-Trishomomoretano (22R)	C ₃₃ H ₅₈ /454
$\alpha\beta$ S 34	19	17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopano (22S)	C ₃₄ H ₆₀ /468
$\alpha\beta$ R 34	19	17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopano (22R)	C ₃₄ H ₆₀ /468
$\beta\alpha$ S 34	20	17 β (H),21 α (H)-30,31,32,33-Tetrakishomomoretano (22S)	C ₃₄ H ₆₀ /468
$\beta\alpha$ R 34	20	17 β (H),21 α (H)-30,31,32,33-Tetrakishomomoretano (22R)	C ₃₄ H ₆₀ /468
$\alpha\beta$ S 35	21	17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopano (22S)	C ₃₅ H ₆₂ /482
$\alpha\beta$ R 35	21	17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopano (22R)	C ₃₅ H ₆₂ /482
TPP	22	Poliprenoide tetracíclico (TPP)	C ₃₀ H ₅₄ /414
Gam	23	Gamacerano	C ₃₀ H ₅₂ /412
β -Car	24	β -Carotano	C ₄₀ H ₇₈ /558
Esteranos (<i>m/z</i> 217)			
$\beta\alpha$ SS26	25	13 β (H),17 α (H)- norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\beta\alpha$ R26	26	13 β (H),17 α (H)- norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\beta$ S26	27	13 α (H),17 β (H)- norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\beta$ R26	28	13 α (H),17 β (H)- norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\alpha\alpha$ S26	29	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-27-norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\beta\beta$ S26	30	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-27-norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\beta\beta$ R26	31	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-27-norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\alpha\alpha\alpha$ R26	32	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-27-norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆ /386
$\beta\alpha$ SS27	33	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\beta\alpha$ R27	34	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\beta$ S27	35	13 α (H),17 α (H)-diacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\beta$ R27	36	13 α (H),17 α (H)-diacolestano 20R	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\alpha\alpha$ S27	37	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\beta\beta$ S27	38	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\beta\beta$ R27	39	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\alpha\alpha$ R27	40	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20R	C ₂₇ H ₄₈ /372
$\alpha\alpha\alpha$ S28	41	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-metilcolestano 20S	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\beta\beta$ S28	42	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\beta\beta$ R28	43	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-metilcolestano 20S	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\alpha\alpha$ R28	44	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\alpha\alpha$ S29	45	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\alpha\beta\beta$ R29	46	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-etilcolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂ /400

$\alpha\beta\beta$ S29	47	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\alpha\alpha\alpha$ R29	48	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\beta\alpha$ S28	49	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\beta\alpha$ R28	50	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20R (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\beta$ S28	51	13 α (H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\alpha\beta$ R28	52	13 α (H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20R (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀ /386
$\beta\alpha$ S29	53	13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\beta\alpha$ R29	54	13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\alpha\beta$ S29	55	13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\alpha\beta$ R29	56	13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂ /400
$\beta\alpha$ S30	57	13 β (H),17 α (H)-24-propildiacolestano 20S	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\beta\alpha$ R30	58	13 β (H),17 α (H)-24-propildiacolestano 20R	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\beta$ S30	59	13 α (H),17 β (H)-24-propildiacolestano 20S	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\beta$ S30	60	13 α (H),17 β (H)-24-propildiacolestano 20SR	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\alpha\alpha$ S30	61	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-propildiacolestano 20S	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\beta\beta$ S30	62	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-propildiacolestano 20R	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\beta\beta$ R30	63	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-propildiacolestano 20S	C ₃₀ H ₅₄ /414
$\alpha\alpha\alpha$ R30	64	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-propildiacolestano 20R	C ₃₀ H ₅₄ /414
α 19	65	5 α (H)-Androstano	C ₁₉ H ₃₂ /260
β 19	66	5 β (H)-Androstano	C ₁₉ H ₃₂ /260
$\alpha\alpha\alpha$ S 21	67	5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Pregnano (20S)	C ₂₁ H ₃₆ /288
$\alpha\beta\beta$ R 21	68	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-Pregnano (20R)	C ₂₁ H ₃₆ /288
$\alpha\beta\beta$ S 21	69	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-Pregnano (20S)	C ₂₁ H ₃₆ /288
$\alpha\alpha\alpha$ R 21	70	5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Pregnano (20R)	C ₂₁ H ₃₆ /288
$\alpha\alpha\alpha$ 22	71	5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Homopregnano	C ₂₂ H ₃₆ /304
23Col	72	C ₂₃ -Esterano	C ₂₂ H ₄₀ /316

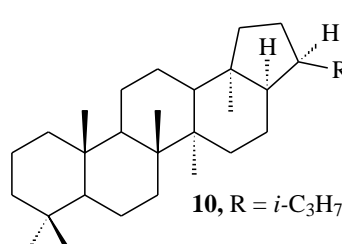
APÊNDICE B – Estruturas hopanoides, poliprenoide tetracíclico e β -carotano.



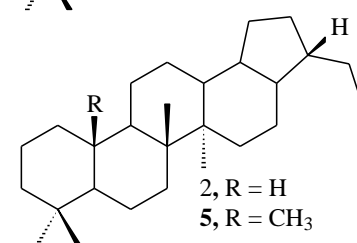
2, R = H
4, R = C₂H₅
8, R = *i*-C₃H₇
12, R = C₄H₉
14, R = C₅H₁₁
15, R = C₄H₇
17, R = C₆H₁₃
19, R = C₇H₁₅
21, R = C₈H₁₇



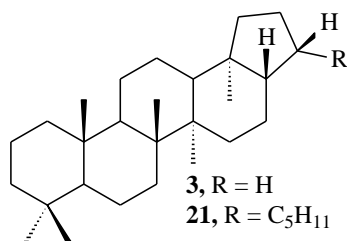
7, R = C₂H₅
11, R = *i*-C₃H₇
13, R = C₄H₉
16, R = C₅H₁₁
18, R = C₆H₁₃
20, R = C₇H₁₅



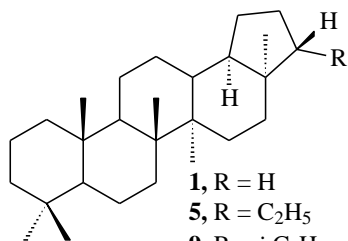
10, R = *i*-C₃H₇



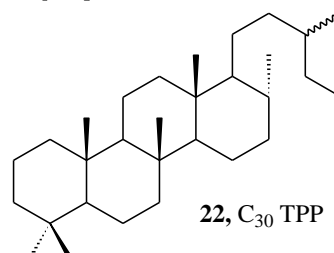
2, R = H
5, R = CH₃



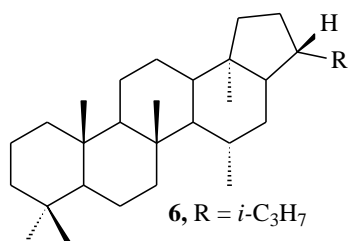
3, R = H
21, R = C₅H₁₁



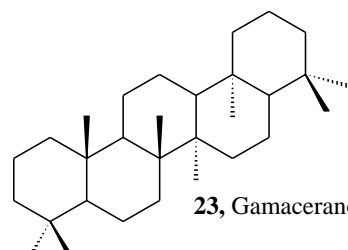
1, R = H
5, R = C₂H₅
9, R = *i*-C₃H₇



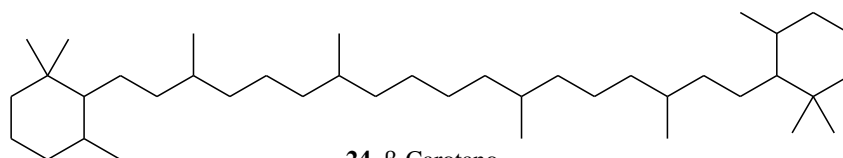
22, C₃₀ TPP



6, R = *i*-C₃H₇

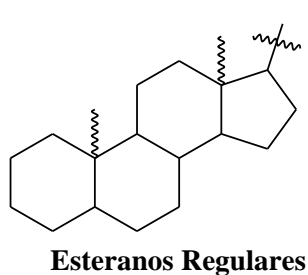
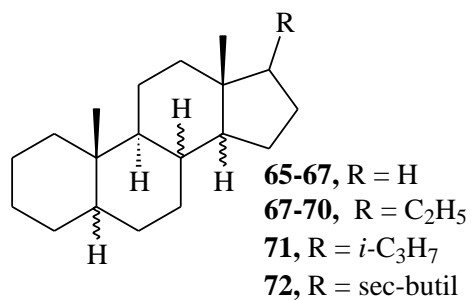
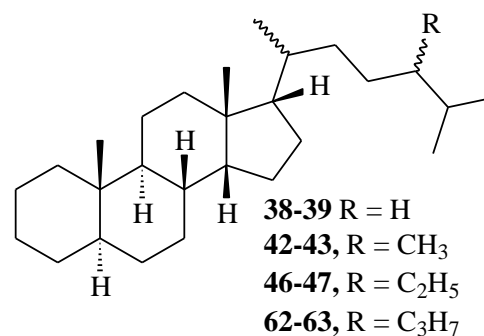
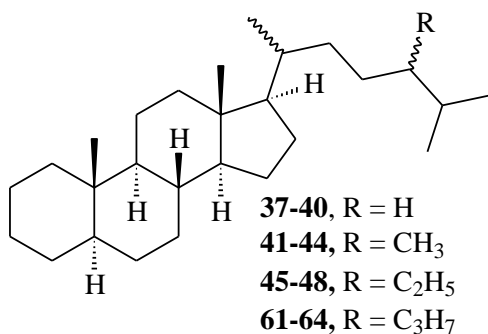
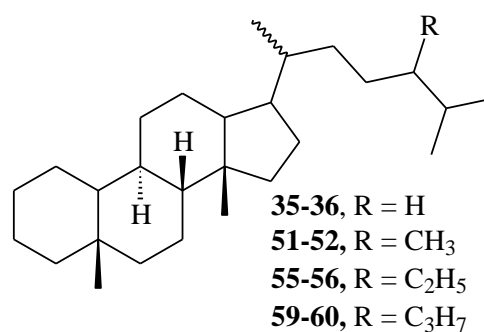
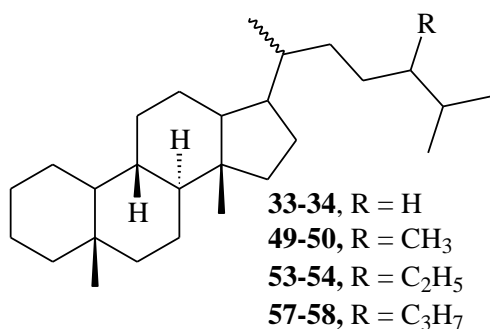
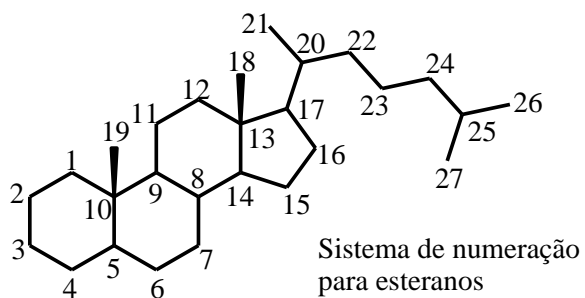


23, Gamacerano



24, β -Carotano

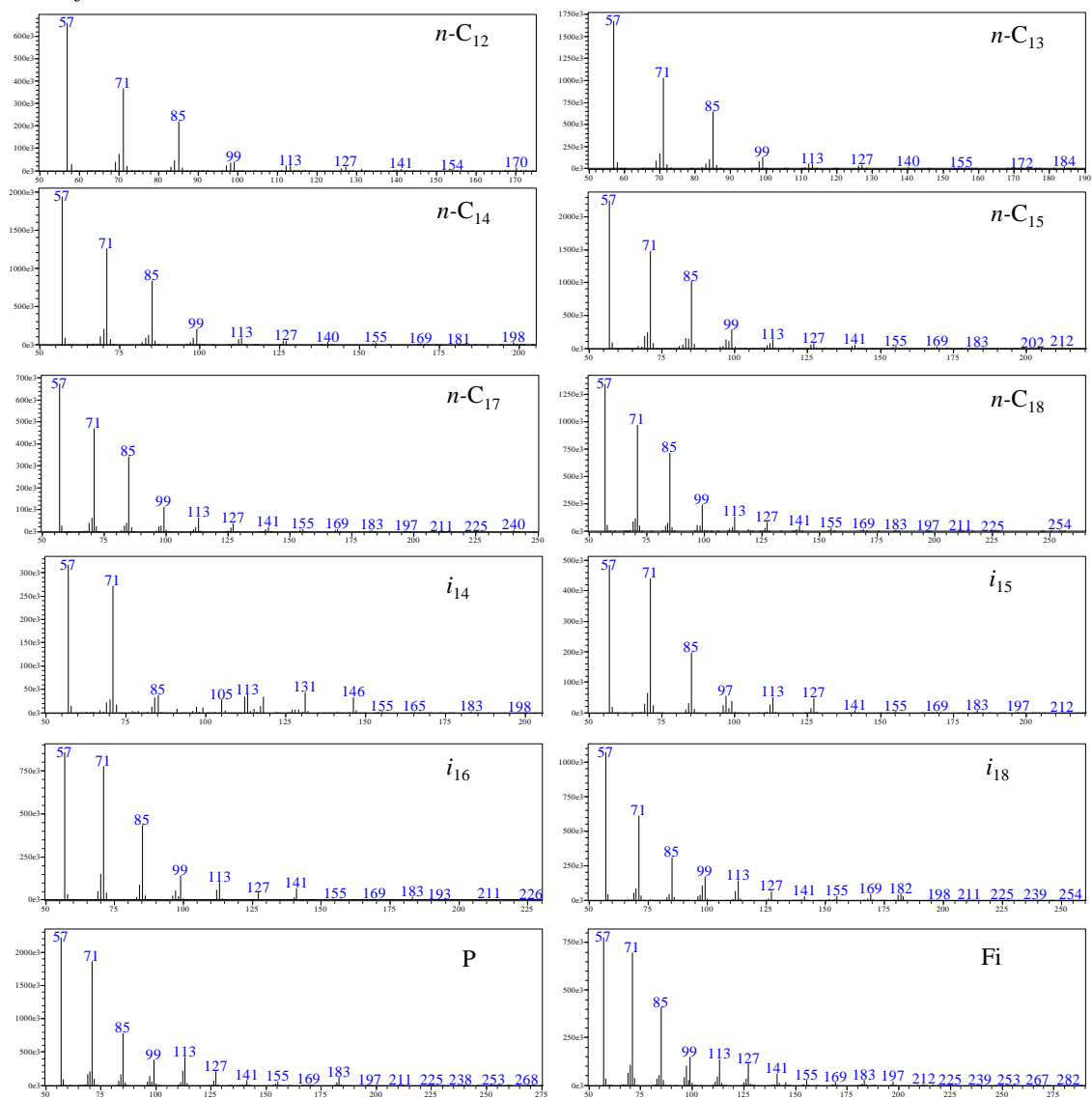
APÊNDICE C – Estruturas dos esteranos citados no texto.



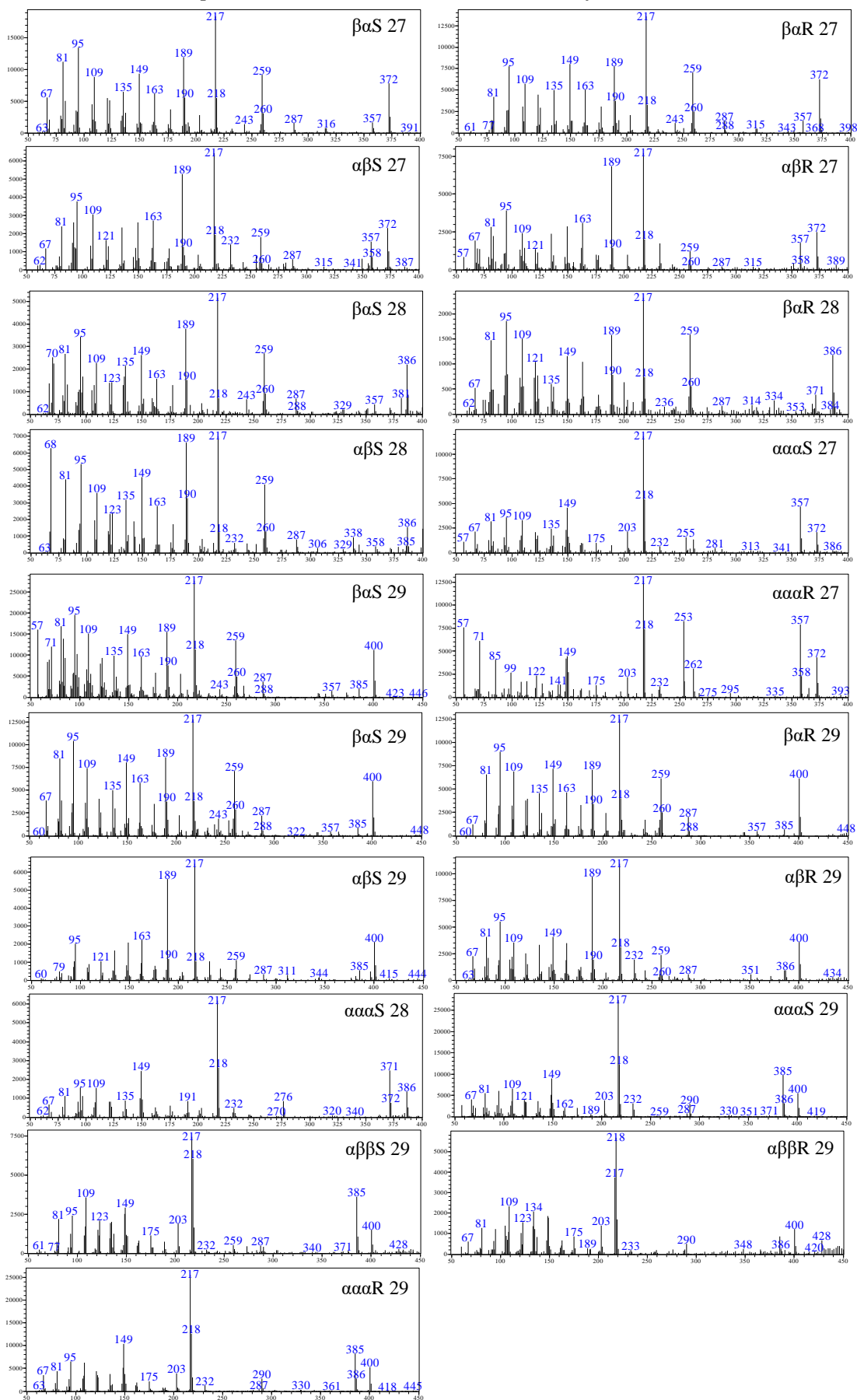
Processos de maturação
e/ou isomerização catalizada
em ambientes ricos em argila
ou fortemente óxidos

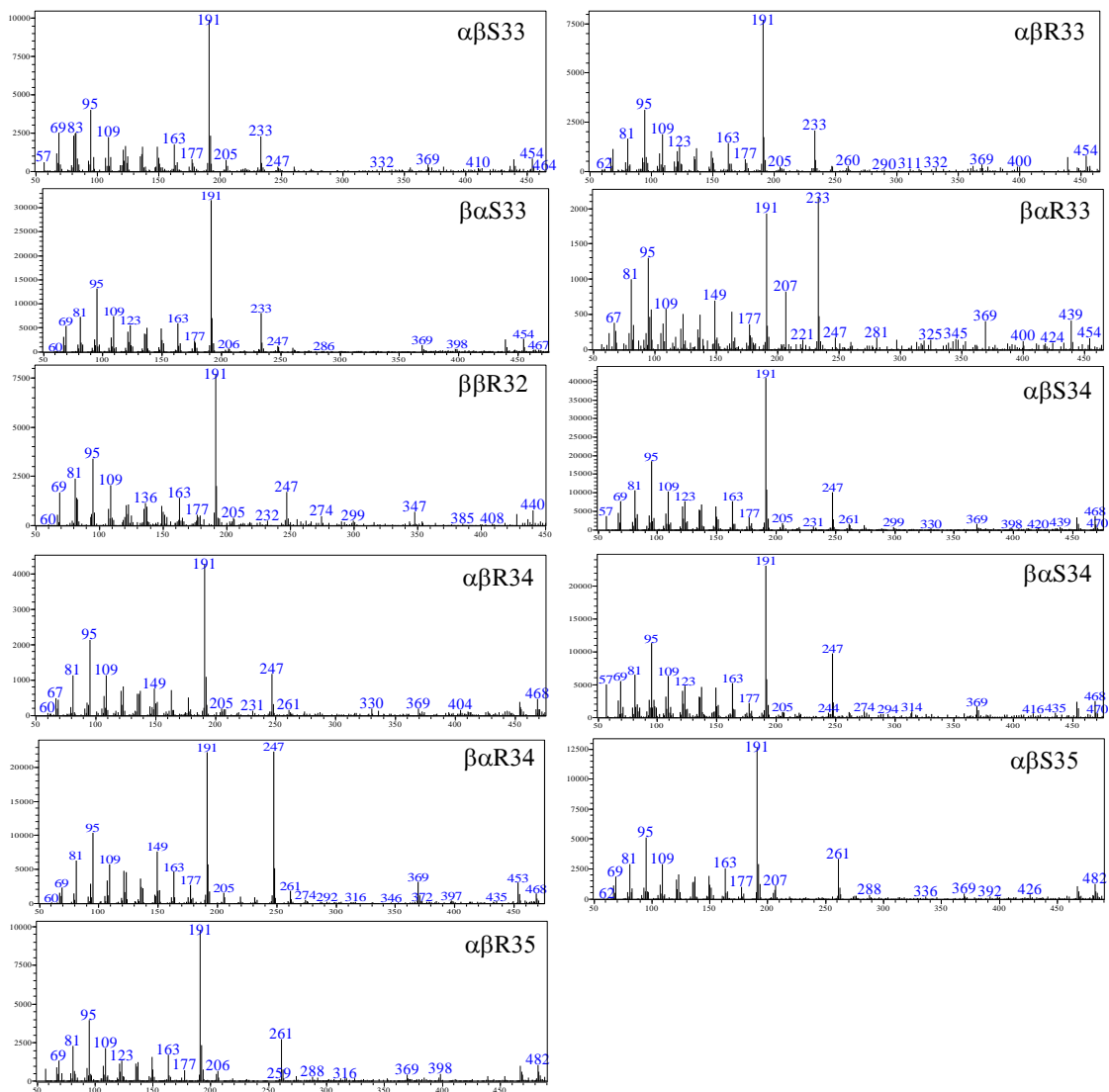


APÊNDICE D – Espectros de massas de alguns *n*-alcanos lineares e isoprenoides identificados nas amostras.



APÊNDICE E – Espectros de massas dos esteranos identificados.





APÊNDICE G – Concentrações absolutas de hidrocarbonetos lineares, isoprenoides, esteranos (regulares e diasteranos), hopanos e poliprenoide tetracíclico C₃₀ (TPP).

Composto	AMOSTRAS						
	(concentração em ppm)						
	BA-01A	BA-02B	BA-03C	BA-04D	BA-05E	BA-06F	BA-07G
$\Sigma C_{13}-C_{18}$ ($\times 10^3$)	27,76	3,82	11,94	38,82	19,19	7,75	7,14
$\Sigma C_{19}-C_{24}$ ($\times 10^3$)	15,50	7,38	12,32	27,77	19,68	10,36	9,62
$\Sigma C_{25}-C_{30}$ ($\times 10^3$)	8,44	4,43	7,20	21,32	14,55	6,78	6,56
$\Sigma C_{31}-C_{35}$ ($\times 10^3$)	1,77	1,72	1,11	6,28	3,11	1,55	1,23
$\Sigma C_{36}-C_{40}$ ($\times 10^3$)	0,00	0,81	0,00	0,92	0,13	0,16	0,00
Σisoprenoides ($\times 10^3$)	19,84	4,22	11,36	9,18	5,60	3,22	2,58
Esteranos (ppm)	600,64	271,32	335,45	155,63	255,63	207,50	132,35
Hopanos (ppm)	910,17	710,69	976,74	2380,06	3120,91	2126,54	1453,24
TPP	3,77	2,02	12,92	5,62	27,35	15,98	8,20