



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO

Nelson Ferreira dos Santos Junior

**INTERPRETAÇÃO PALEODEPOSICIONAL DE UM INTERVALO DA FORMAÇÃO
TREMembÉ, BACIA DE TAUBATÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia

UFRJ
Rio de Janeiro
Outubro de 2022



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO DE JANEIRO

Nelson Ferreira dos Santos Junior

**INTERPRETAÇÃO PALEODEPOSICIONAL DE UM INTERVALO DA FORMAÇÃO
TREMembÉ, BACIA DE TAUBATÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia do
Instituto de Geociências, Universidade Federal do
Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito
para a obtenção de grau de Bacharel em Geologia.
Orientador: Prof. Dr. Jorge de Jesus Picanço de Figueiredo
Coorientador: Prof. Dr. Ramses Capilla

UFRJ
Rio de Janeiro
Outubro de 2022

Nelson Ferreira dos Santos Junior

Interpretação paleodeposicional de um intervalo da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté / Nelson Ferreira dos Santos Junior – Rio de Janeiro: UFRJ/IGEO 2022. 121p.

Trabalho Final de Curso (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2022.
Orientador: Jorge de Jesus Picanço de Figueiredo. Coorientador: Ramses Capilla.

1. Bacia de Taubaté 2. Formação Tremembé 3. Geoquímica Orgânica.

Nelson Ferreira dos Santos Junior

**INTERPRETAÇÃO PALEODEPOSICIONAL DE UM INTERVALO DA FORMAÇÃO
TREMembÉ, BACIA DE TAUBATÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia do
Instituto de Geociências, Universidade Federal do
Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito
para a obtenção de grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Jorge de Jesus Picanço de Figueiredo

Coorientador: Prof. Dr. Ramses Capilla

Aprovado em:

Por:

Orientador: Prof. Dr. Jorge de Jesus Picanço de Figueiredo (UFRJ)

Coorientador: Prof. Dr. Ramses Capilla (Petrobras)

Dr. André Luiz Silva Pestilho (Petrobras)

Me. Darlly Erika Silva dos Reis (UFRJ)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Nelson e Heloína, pelo amor, apoio e incentivo à educação que me fizeram chegar até aqui.

A minha madrinha Valneide, pelo carinho e apoio desde minha infância.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Jorge Picanço de Figueiredo e Ramses Capilla, pelas discussões, críticas e orientação tão dedicada e humana, apesar das dificuldades impostas pela pandemia do COVID-19.

Ao Dr. André Luiz Durante Spigolon, por ceder os dados analíticos, material bibliográfico e discussões enriquecedoras.

Aos técnicos dos laboratórios da Gerência de Geoquímica do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), pela realização das análises.

A Anadja e todo corpo técnico da UFRJ pela assistência e orientação acadêmica.

Às minhas professoras Francisca e Luciana Castro, pela inspiração através da poesia.

A Vinicius, pela amizade e companheirismo.

A todos colegas e amigos da Petrobras e da UFRJ, em especial a Bruno, Eraldo, Charles, Carlinhos, Suerda, Michele, Thamires, Dolapo, Jussara, Dionísio, André Pestilho, Ygor Rocha e Igor Viegas, pelo apoio e compreensão pela minha jornada de trabalho entremeada à graduação.

Resumo

SANTOS JUNIOR, Nelson Ferreira dos. **Interpretação paleodeposicional de um intervalo da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté**. 2022. 121 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

A Formação Tremembé (Oligoceno), localizada no segmento central da Bacia de Taubaté, representa um sistema lacustre situado na região central do Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB). As variações laterais e verticais de fácies comumente observadas em sistemas desse tipo fornecem informações para a compreensão do clima, sedimentação e produtividade de matéria orgânica. A Formação Tremembé é composta por argilitos verdes maciços, ritmitos de folhelhos e margas, dolomitos e arenitos. Este trabalho tem como objetivo propor um modelo paleodeposicional de um intervalo inferior da Formação Tremembé e evolução tectônica da Bacia de Taubaté por meio de dados organogeoquímicos (Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval*, isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) e biomarcadores saturados) provenientes de 15 amostras coletadas de uma frente de lavra da mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé em Tremembé (SP). Os resultados analíticos mostram teores de COT variando de 0,99 a 24,8%, enxofre (S) de 0,23 a 2,38% e Resíduo Insolúvel (RI) de 88 a 96%, demonstrando um intervalo de composição siliciclástica muito rico em matéria orgânica depositada sob condições predominantemente redutoras. Os Índices de Hidrogênio (IH) elevados mostram predominância do querogênio tipo I na seção, relacionados à matéria orgânica amorfa (MOA) e algálica, e secundariamente querogênio tipo III, relacionado a matéria orgânica oriunda de plantas superiores. Os parâmetros globais (*n*-alcanos, Índice Preferencial de Carbono (IPC), razão pristano/fitano) e os valores de Temperatura Máxima (T_{max}) sugerem matéria orgânica termicamente imatura depositada em paleoambiente anóxico/disóxico, enquanto os biomarcadores saturados (terpanos e esteranos) apontam para a existência de estratificação da coluna d'água do paleolago Tremembé, variações de salinidade e de aporte de matéria orgânica lacustre e terrestre. Foram propostas quatro fácies orgânicas nomeadas por AB, B, BC e C que, em conjunto aos dados de geoquímica orgânica, apontam para uma ciclicidade deposicional em períodos de retração e expansão do paleolago Tremembé, que influenciaram a espessura e a salinidade da coluna d'água, produtividade primária da matéria orgânica e condições redox de fundo.

Palavras-chave: Bacia de Taubaté; Formação Tremembé; Geoquímica Orgânica.

Abstract

SANTOS JUNIOR, Nelson Ferreira dos. **Paleodepositional interpretation of an Interval in the Tremembé Formation, Taubaté Basin**. 2022. 121 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

The Tremembé Formation (Oligocene), located in the central segment of the Taubaté basin, represents a lacustrine system in the central region of the Continental Rift of Southeast Brazil. The lateral and vertical variations of facies commonly observed in lacustrine systems provide information for understanding the climate, sedimentation, and productivity of organic matter. The Tremembé Formation is composed of massive green mudstones, shale and marl rhythmites, dolomites, and sandstones. The objective of this work is to propose a paleodepositional model for a lower interval in the Tremembé Formation and tectonic evolution of the Taubaté Basin through organic geochemistry data (Total Organic Carbonic (TOC), Rock-Eval pyrolysis, stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) and saturated biomarkers) of 15 quarry samples from a mining front of the mining company Sociedade Extractive Santa Fé in Tremembé (SP). The analytical results show levels of TOC varying from 0,99 to 24,8%, sulfur (S) from 0,23 to 2,38% and Insoluble Residue (IR) from 88 to 96%, demonstrating a range of siliciclastic composition very rich in organic matter, deposited under predominantly reducing conditions. The high Hydrogen Index (HI) values show a predominance of type I kerogen in the section, related to amorphous and algal organic matter, and secondarily type III kerogen, related to organic matter from higher plants. The global parameters (*n*-alkanes, Carbon Preference Index (CPI), pristane/phytane ratio) and the maximum temperature of the pyrolysis (T_{max}) suggest thermally immature organic matter deposited in a dysoxic/anoxic paleoenvironment, while the saturated biomarkers (terpanes and steranes) point to the existence of stratification in the water column of the Tremembé paleolake, variations in salinity and in the contribution of lacustrine and terrestrial organic matter. Four organic facies were proposed, named AB, B, BC and C which, together with the organic geochemical data, point to a depositional cyclicity in periods of contraction and expansion of the Tremembé paleolake, which influenced the thickness and salinity of the water column, primary productivity of organic matter and redox conditions.

Keywords: Taubaté Basin; Tremembé Formation; Organic Geochemistry.

Lista de figuras

Figura 1 – Variações climáticas nos últimos 65 milhões de anos. Os dados são baseados em uma compilação de medidas de isótopos de Oxigênio em foraminíferos bentônicos, realizadas por Zachos *et al.* (2001). Modificado de Rohde (2006). 19

Figura 2 – Mapas de localização e geológico simplificado da Bacia de Taubaté e da área de estudo. 1) Embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (leques aluviais medianos a distais); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Pindamonhangaba; 7) Sedimentos quaternários 8) Falhas cenozoicas; 9) Eixos de dobras principais. Fonte: Modificado de Riccomini, Sant’Anna & Ferrari, 2004 e Fernanda Reverte, 2020. ... 20

Figura 3 – Modelo de elevação de terreno do Rifte Continental do Sudeste do Brasil. Em destaque, as bacias sedimentares de São Paulo (SP), Taubaté (TB), Resende (RE), Volta Redonda (VR) e Macacu (MC). Outras feições: planaltos da Bocaína (PB) e de Campos de Jordão (CJ), maciços alcalinos de Poço de Caldas (PC), Passa Quatro (PQ), Itatiaia (IT), São Sebastião (SB), Tinguá (TI) e Medanha (MD). Fonte: Riccomini, Ferrari & Sant’Anna (2004). 22

Figura 4 – Geologia regional do Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) - 1) embasamento pré-cambriano; 2) rochas sedimentares paleozoicas da Bacia do Paraná; 3) rochas vulcânicas toleíticas eocretáceas da Formação Serra Geral; 4) rochas relacionadas ao magmatismo alcalino mesozoico-cenozoico; 5) bacias cenozoicas do rifte (1- Bacia de Itaboraí, 2- Gráben de Barra de São João, 3- Bacia do Macacu, 4- Bacia de Volta Redonda, 5- Bacia de Resende, 6- Bacia de Taubaté, 7- Bacia de São Paulo, 8- Gráben de Sete Barras, 9- Formação Pariquera-Açu, 10- Formação Alexandra e Gráben de Guaraqueçaba, 11- Bacia de Curitiba, 12- Gráben de Cananeia); 6) zonas de cisalhamento pré-cambrianas, em parte reativadas durante o Mesozoico e Cenozoico. Fontes: Melo *et al.*(1985), Riccomini *et al.* (1996) e Ferrari & Silva (1997) modificado por Riccomini, Ferrari & Sant’Anna (2004). 23

Figura 5 – Evolução tectonossedimentar do RCSB proposto por Riccomini (1989). Fonte: Riccomini, 1989. 25

Figura 6 – Seção transversal esquemática da Bacia de Taubaté, evidenciando a geometria tipo rifte. Fonte: Modificado de Suguio, 2003. 26

Figura 7 – Mapa geológico da Bacia de Taubaté e seus compartimentos. 1) embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (sistema de leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (sistema de leques aluviais medianos a distais associados a planície aluvial de rios entrelaçados); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Pindamonhangaba; 7) sedimentos quaternários; 8) falhas cenozóicas, em parte reativadas do embasamento pré-cambriano; 9) eixos de dobras principais. Fonte: modificado de Riccomini (1989). 27

- Figura 8** – Carta estratigráfica proposta por Riccomini *et al.*, (2004) para o segmento central do RSCB. p:leques aluviais proximais; m-d: leques aluviais medianos a distais associados à planície aluvial dos rios entrelaçados; t: depósito de tálus; c: depósitos colúvies; ca: depósitos colúvio aluviais; a: depósitos aluviais. Derrames de ankaramito não são encontrados na Bacia de Taubaté. 29
- Figura 9** – Representação da estrutura química de uma molécula de pristano (C₁₉), fitano (C₂₀) e da unidade isopreno (C₅). “Cabeça” corresponde à parte mais próxima à ramificação metila, enquanto “cauda” é sua parte oposta. Fonte: Traduzido e modificado de Peters, Walters & Moldowan, 2005. 35
- Figura 10** – Origem diagenética dos isoprenoides pristano e fitano a partir do fitol, cadeia lateral da clorofila. Fonte: Zetra, Sosrowidjojo & Burhan, 2016. 36
- Figura 11** – Formação do biomarcador colestano a partir da remoção do grupo hidroxila. Fonte: Wikiwand. Disponível em <<https://www.wikiwand.com/en/Cholestane>>. Acesso em 11 de julho de 2022. 38
- Figura 12** – Representação da estrutura química dos terpanos tricíclico, tetracíclico e pentacíclico. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005, modificado por Chagas, 2012. 38
- Figura 13** – Estrutura dos terpanos tricíclicos. Fonte: Zimmer, 2016. 39
- Figura 14** – Estrutura dos terpanos tetracíclicos. Fonte: Killops & Killops, 2005. ... 40
- Figura 15** – Estrutura dos terpanos pentacíclicos (hopanos): A, B, C, D e E – identificação dos anéis. Numeração 1 – 35: posição dos átomos no esqueleto carbônico. Fonte: Killops & Killops, 2005, modificado por Zimmer, 2016. 41
- Figura 16** – Estrutura de uma molécula de bisnorhopano (esquerda) e trisnorhopano (direita). Fonte: Summons *et al.*, 1999. 43
- Figura 17** – Estrutura de uma molécula de gamacerano. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005. 44
- Figura 18** – Estrutura do isômero 18 α (H)-oleanano. Fonte: modificado de Alberdi & López, 2000. 44
- Figura 19** – Biomarcadores esteranos e seus respectivos esteróis precursores. Fonte: Modificado de Waples & Machihara, 1991. 45
- Figura 20** – Diagrama ternário dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ esteranos. Suas concentrações relativas estão relacionadas a paleoambientes deposicionais. Fonte: Waples & Machihara, 1991, modificado por Chagas, 2012. 46
- Figura 21** – Fluxo das análises geoquímicas adotado nos laboratórios de Geoquímica Orgânica do CENPES. 51

Figura 22 – Frente de lavra da Formação Tremembé na Mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé LTDA. Fonte: Spigolon, Rocha & Ibanez, 2021.	52
Figura 23 – Frente de lavra da Mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé e pontos de coleta das quinze amostras analisadas. Fonte: Spigolon, Rocha & Ibanez, 2021.	53
Figura 24 – Analisador LECO SC-144DR: Fonte: Osorio & Blanco, 2012.	61
Figura 25 – Ciclo de análise da pirólise <i>Rock-Eval</i> e registro dos principais parâmetros. Fonte: Tissot & Welte, 1984.	64
Figura 26 – Configuração típica de um sistema MPLC. Fonte: Hostettmann & Terreaux, 2000.	66
Figura 27 – Configuração típica de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas e seus principais sistemas e funções. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005.	69
Figura 28 – Representação esquemática do funcionamento de um espectrômetro de massa de razão IRMS. Fonte: Caxito & Silva, 2015.	72
Figura 29 – Diagrama tipo Van Krevelen. Notar a correlação entre as amostras de folhelho e o querogênio tipo I e as amostras de argilito siltito aos tipos II e III.	75
Figura 30 – Diagramas ternários saturados/aromáticos/resinas.	76
Figura 31 – Perfis geoquímicos dos principais parâmetros de COT e pirólise <i>Rock-Eval</i>	77
Figura 32 - Ilustração esquemática dos diferentes ambientes deposicionais nos quais as fácies orgânicas se originam. Fonte: Modificado de Jones, 1987.	79
Figura 33 – Distribuição das fácies e dos dados geoquímicos ao longo do perfil. ..	80
Figura 34 – Cromatogramas íon m/z 85 (<i>n</i> -alcanos) das amostras SF-05, SF-10 e SF-10A.	82
Figura 35 – Fragmentogramas íon m/z 191 das amostras SF-05, SF-10 e SF-10A.	84
Figura 36 – Fragmentogramas íon m/z 217 das amostras SF-10A. Notar os picos elevados dos esteranos C27R e C29R, indicando maior aporte de matéria orgânica terrestre.	85

Lista de tabelas

Tabela 1 – Fácies orgânicas A – D proposta por Jones (1987) e seus respectivos tipos de matéria orgânica. Fonte: Jones (1987).	49
Tabela 2 – Valores de COT, enxofre total (S) e Resíduo Insolúvel (RI) das 15 amostras analisadas.	54
Tabela 3 – Parâmetros da pirólise <i>Rock-Eval</i> das 15 amostras analisadas.	55
Tabela 4 – Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ das 15 amostras analisadas.	56
Tabela 5 – Massas dos extratos obtidos pela extração Soxhlet e suas respectivas frações separadas por Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC) e coluna gravimétrica.	56
Tabela 6 – Alturas dos cromatogramas íon m/z 85 (alcanos).	57
Tabela 7 – Razões pristano/fitano e IPC das 15 amostras analisadas.	58
Tabela 8 – Alturas dos fragmentogramas íons m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos).	59
Tabela 9 – (a) Potencial gerador (quantidade) de rocha geradora imatura, (b) tipo de querogênio e produtos expelidos (qualidade) e (c) maturidade térmica. Fonte: Peters & Cassa, 1994).	63
Tabela 10 – <i>Range</i> isotópico em ‰ de alguns tipos de materiais. Fonte: Rosenbauer <i>et al.</i> , 2009.	72
Tabela 11 – Delimitação de fácies conforme parâmetros estabelecidos por Jones (1987).	74

Lista de fórmulas

- Fórmula 1** – Determinação do Índice Preferencial de Carbono (IPC) dos *n*-alcanos na faixa *n*C25 - *n*C33. 34
- Fórmula 2** – Cálculo do Resíduo Insolúvel (RI) de uma rocha descarbonatada. 61
- Fórmula 3** – Determinação da razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ em partes por mil (‰). 71

Lista de abreviaturas e siglas

BCHOL – β -colano

BNH – 28,30-bisnorhopano

CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras

CG-EM – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

C27S – C₂₇ (20S)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano

C27R – C₂₇ (20R)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano

C28S – C₂₈ (20S)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-ergostano (metilcolestano)

C28R – C₂₈ (20R)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-ergostano (metilcolestano)

C29S – C₂₉ (20S)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-estigmastano (etilcolestano)

C29R – C₂₉ (20R)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-estigmastano (etilcolestano)

COT – Carbono Orgânico Total

DIC – Detector de Ionização em Chama

FLASH (EA) – Flash Elementar Analyzer

GAM – Gamacerano

GC-MS – *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas)

H28 – C₂₈ 17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano

H29 – C₂₉ 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano

H30 – C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano

H31S – C₃₁ (22S)-17 α (H),21 β (H)-homohopano

H31R – C₃₁ (22R)-17 α (H),21 β (H)-homohopano

HOP – Hopanos

HPLC – *High Pressure Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Pressão)

IH – Índice de Hidrogênio

IO – Índice de Oxigênio

IP – Índice de Produção

IPC – Índice Preferencial de Carbono

IRMS – Isotope-Ratio Mass Spectrometer

M29 – C₂₉ 17β(H),21α(H)-30-norhopano (normoretano)

M30 – C₃₀ 17β(H),21α(H)-hopano (moretano)

M_f – Massa Final

M_i – Massa Inicial

MOA – Matéria Orgânica Amorfa

MPLC – *Medium Pressure Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Média Pressão)

MSI – Monitoramento Seletivo de Íons

NOR30H – C₃₀ 17α(H)-30-nor-29-homohopano

PA – Para Análise

PDB – Formação *PeeDee Belemnite*

PETM – Fronteira Paleoceno-Eoceno

Pri – Pristano

Phy – Fitano

RCSB – Rifte Continental do Sudeste do Brasil

RI – Resíduo Insolúvel

S21 – C₂₁ 5α(H),14β(H),17β(H)-esterano (5α,14β,17β-dignano)

S22 – C₂₂ 5α(H),14β(H),17β(H)-esterane (5α,14β,17β-homodignano)

TeT – Terpanos Tetracíclicos

Tm – 17 α (H) 22, 29, 30-trisnorhopano

T_{max} – Temperatura Máxima

Ts – 18 α (H) 22, 29, 30-trisnorhopano

TNH – 25,28,30-trisnorhopanos

TT- Terpanos Tricíclicos

TR19 – C₁₉ terpano tricíclico

TR20 – C₂₀ terpano tricíclico

TR21 – C₂₁ terpano tricíclico

TR22 – C₂₂ terpano tricíclico

TRIC – Tricíclicos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Apresentação.....	19
1.2 Objetivo.....	20
1.3 Localização.....	20
2 GEOLOGIA REGIONAL.....	22
2.1 Evolução tectonossedimentar.....	23
2.2 Bacia de Taubaté.....	25
2.2 Formação Tremembé	29
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	32
3.1 Geoquímica orgânica.....	32
3.1.1 Diagênese.....	32
3.1.2 Catagênese.....	33
3.1.3 Metagênese	33
3.1.4 <i>n</i> -alcanos.....	34
3.1.5 Isoprenoides.....	35
3.2 Biomarcadores	37
3.2.1 Terpanos	38
3.2.2 Terpanos tricíclicos.....	38
3.2.3 Terpanos tetracíclicos	40
3.2.4 Terpanos pentacíclicos.....	40
3.2.5 Hopanos	41
3.2.6 BNH e TNH	42
3.2.7 Gamacerano.....	43
3.2.8 18 α (H)-oleanano	44
3.2.9 Esteranos.....	45
3.4.7 Fácies orgânica.....	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 Materiais	50

4.2 Métodos	50
4.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)	60
4.2.2 Pirólise <i>Rock-Eval</i>	61
4.2.3 Extração de matéria orgânica	65
4.2.4 Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC).....	65
4.2.5 Cromatografia em fase gasosa	68
4.2.6 Isótopos Estáveis	65
5 RESULTADOS.....	70
5.1 Fácies orgânicas.....	74
5.2 Diagrama tipo Van Krevelen	75
5.3 Diagramas ternários sat/aro/NSO	76
5.4 Perfis geoquímicos.....	76
6 DISCUSSÃO	78
7 CONCLUSÕES.....	87
8 TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS	90
ANEXO	97

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

A Formação Tremembé, unidade litoestratigráfica do Oligoceno da Bacia de Taubaté, é um exemplo de sistema lacustre que apresenta variações de fácies significativas, tanto a nível de afloramento como em escala microscópica. Variações abruptas desse tipo são comuns em rochas geradoras lacustres, relacionadas a fatores climáticos, biológicos e tectônicos (Soreghan & Cohen, 1996).

O contexto paleodeposicional da Formação Tremembé é o de mudanças ambientais ocorridas no Paleógeno, entre 65 e 23 milhões de anos. Na fronteira Paleoceno-Eoceno (PETM) há um grande e repentino aumento de temperatura na Terra, provavelmente relacionado à colisão da Índia com a Ásia (Chimetto, 2008). Já na fronteira Eoceno-Oligoceno há uma queda abrupta de temperatura, que culminou na formação da calota polar ártica e na mudança climática global de um clima quente e úmido para frio e seco. No final do Oligoceno, o planeta sofreu um novo aquecimento, provocando o degelo da calota polar antártica (Stewart & Rothwell, 1993) (Figura 1).

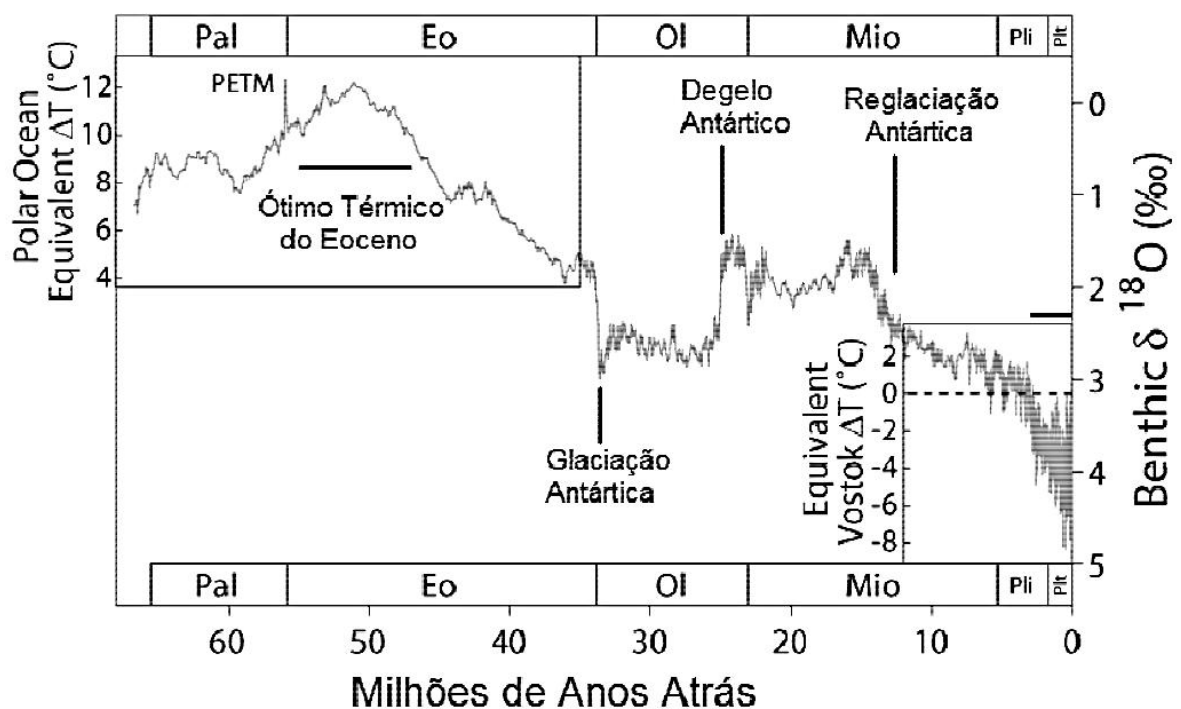


Figura 1 - Variações climáticas nos últimos 65 milhões de anos. Os dados são baseados em uma compilação de medidas de isótopos de Oxigênio em foraminíferos bentônicos, realizadas por Zachos *et al.* (2001). Modificado de Rohde (2006).

Dentro desse contexto paleoambiental do Paleógeno, o presente trabalho almeja interpretar as condições paleodeposicionais da Formação Tremembé e identificar tais mudanças climáticas abruptas, que influenciaram diretamente na produtividade, qualidade, preservação e ciclicidade deposicional da matéria orgânica.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a proposição de um modelo paleodeposicional de um intervalo da Formação Tremembé e evolução tectônica da Bacia de Taubaté, baseados na interpretação de dados analíticos de geoquímica orgânica (COT, parâmetros da pirólise *Rock-Eval*, razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e biomarcadores saturados) obtidos de rochas e seus extratos orgânicos.

1.3 Localização

A Bacia de Taubaté está localizada na região leste do estado de São Paulo, entre as serras do Mar e da Mantiqueira. Estende-se desde os municípios de Jacareí, a sul, e Cruzeiro, a norte, ao longo de 170 km de comprimento e 25 km de largura média (Carvalho *et al.*, 2011) (Figura 2). É a maior depressão tectônica do Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), feição alongada e deprimida do Paleógeno instalada no domínio da Faixa Ribeira entre os estados do Rio de Janeiro e Paraná (Riccomin *et al.*, 2004)

O local de estudo situa-se no segmento central da Bacia de Taubaté, no estado de São Paulo, município de Tremembé. A região corresponde a um importante sítio geológico e paleontológico do Paleógeno brasileiro (Oliveira *et al.*, 2002).

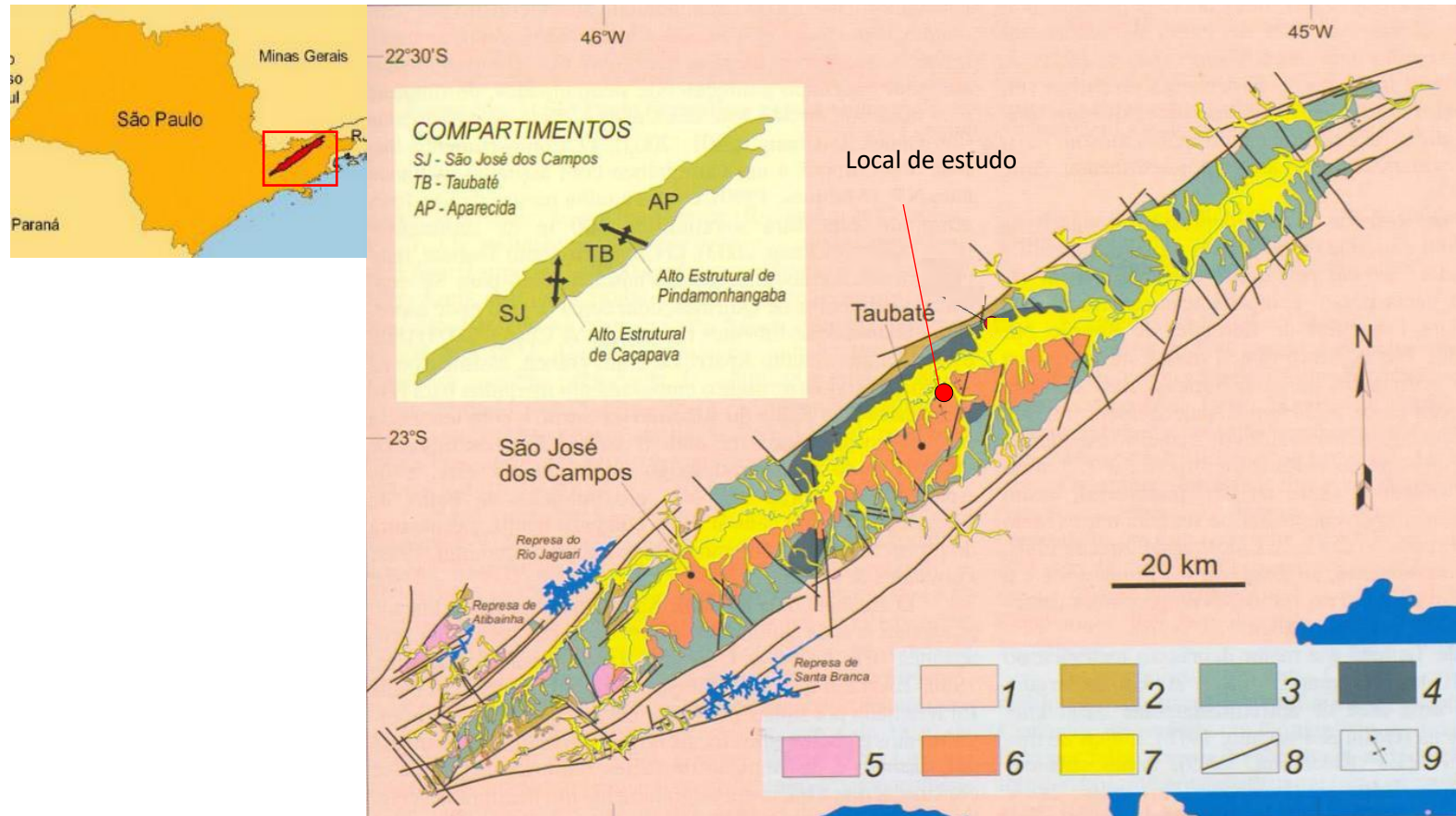


Figura 2 – Mapas de localização e geológico simplificado da Bacia de Taubaté e da área de estudo. 1) Embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (leques aluviais medianos a distais); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Pindamonhangaba; 7) Sedimentos quaternários 8) Falhas cenozoicas; 9) Eixos de dobras principais. Fonte: Modificado de Riccomini, Sant’Anna & Ferrari, 2004 e Fernanda Reverte, 2021.

2 GEOLOGIA REGIONAL

O Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), proposto por Riccomini (1989), é uma feição tectônica cenozoica localizada entre as cidades de Curitiba (Paraná) e Barra de São João (Rio de Janeiro) (Figura 3). É uma longa e estreita faixa deprimida que se estende segundo a direção ENE, acompanhando a linha de costa atual e distando cerca de 70 km desta. Alonga-se por aproximadamente 900 km, alcançando o Oceano Atlântico na extremidade nordeste (Riccomini *et al.*, 2004).

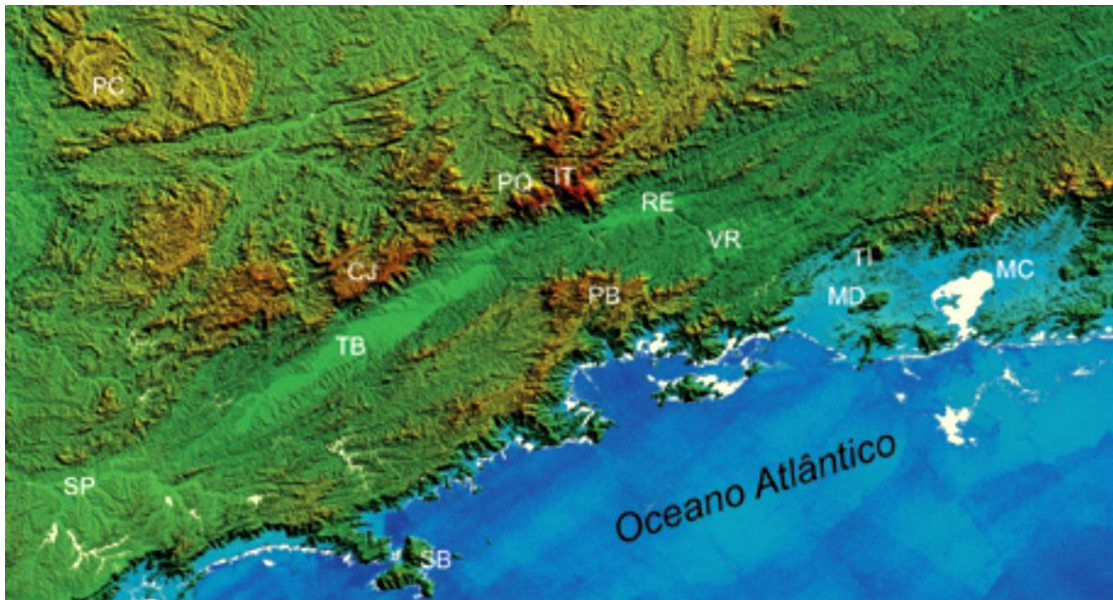


Figura 3 – Modelo de elevação de terreno do Rifte Continental do Sudeste do Brasil. Em destaque, as bacias sedimentares de São Paulo (SP), Taubaté (TB), Resende (RE), Volta Redonda (VR) e Macacu (MC). Outras feições: planaltos da Bocaina (PB) e de Campos de Jordão (CJ), maciços alcalinos de Poço de Caldas (PC), Passa Quatro (PQ), Itatiaia (IT), São Sebastião (SB), Tinguá (TI) e Medanha (MD). Fonte: Riccomini, Ferrari & Sant’Anna (2004).

O RCSB encontra-se na Faixa Ribeira, domínio neoproterozoico que inclui núcleos mais antigos. O rifte é margeado por maciços alcalinos ao longo de sua extensão, apresentando zonas de cisalhamento de direção NE a E-W reativadas como falhas normais no Paleógeno e transcorrentes no Neógeno. Tais deformações foram responsáveis pela compartimentação do rifte que, segundo Riccomini (1989), era originalmente uma calha deposicional única.

O RCSB é compartimentado em três segmentos: ocidental, central e oriental (Figura 4). O segmento oriental engloba as bacias do Macacu, Itaboraí e o Gráben de Barra de São João. O segmento central abarca as bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda, além dos depósitos da área do Cafundó e Bonfim. Por fim, o segmento ocidental abrange a Bacia de Curitiba, as formações Alexandra e Pariquera-Açu e os grábens de Guaraqueçaba, Cananeia e Sete Barras (Riccomini, Ferrari & Sant'Anna, 2004).

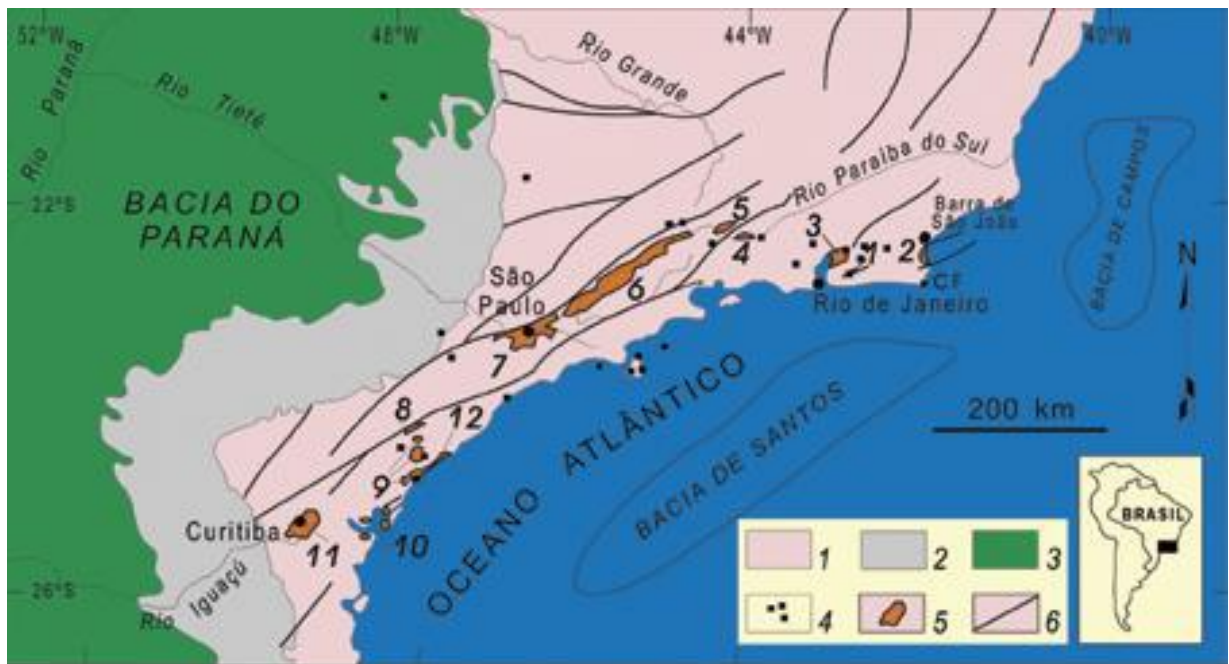


Figura 4 – Geologia regional do Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RCSB) - 1) embasamento pré-cambriano; 2) rochas sedimentares paleozoicas da Bacia do Paraná; 3) rochas vulcânicas toleíticas eocretáceas da Formação Serra Geral; 4) rochas relacionadas ao magmatismo alcalino mesozoico-cenozoico; 5) bacias cenozoicas do rifte (1- Bacia de Itaboraí, 2- Gráben de Barra de São João, 3- Bacia do Macacu, 4- Bacia de Volta Redonda, 5- Bacia de Resende, 6- Bacia de Taubaté, 7- Bacia de São Paulo, 8- Gráben de Sete Barras, 9- Formação Pariquera-Açu, 10- Formação Alexandra e Gráben de Guaraqueçaba, 11- Bacia de Curitiba, 12- Gráben de Cananeia); 6) zonas de cisalhamento pré-cambrianas, em parte reativadas durante o Mesozoico e Cenozoico. Fontes: Melo *et al.*(1985), Riccomini *et al.* (1996) e Ferrari & Silva (1997) modificado por Riccomini, Ferrari & Sant'Anna (2004).

2.1 Evolução tectonossedimentar

A história tectonossedimentar do RCSB se inicia no Paleógeno, entre o Eoceno e Oligoceno (Figura 5). Uma distensão crustal de direção NNW-SSE, decorrente do basculamento termomecânico ocorrido na Bacia de Santos, desenvolve um gráben de direção ENE-WSW com caimento para NNW. Depositaram-se nessa fase sedimentos de leques aluviais associados a planícies de rios entrelaçados, que

integram a Formação Resende. Segue-se com a implantação de um sistema lacustre raso com intercalação de fases transgressivas e regressivas (Formação Tremembé), colmatado por um sistema fluvial meandrante (Formação São Paulo) (Riccomini,1989).

No Mioceno, o rifte foi submetido a um regime tectônico transcorrente sinistral, com componente distensivo NW-SE e compressivo NE-SW, que culminou na segmentação da depressão original do rifte nas bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda e na formação das “soleiras” de Arujá e Floriano (altos estruturais entre as bacias de Taubaté e São Paulo e entre Resende e Volta Redonda) (Riccomini,1989).

No Pleistoceno, a movimentação transcorrente passa a ser dextral, com inversão dos sentidos de compressão e distensão. A reativação tectônica dividiu parcialmente a Bacia de Taubaté devido ao desenvolvimento de altos estruturais gerados no processo: Caçapava, Capela de Santa Luzia, e Capela Nossa Senhora do Socorro (Riccomini,1989).

Por fim, no Holoceno, a Bacia de Taubaté sofreu novamente distensão com direção WNW-ESSE seguida de compressão E-W, resultando na formação da Sub-bacia de Bonfim e na deposição colúvio-aluvial do rio Paraíba do Sul (Riccomini, Santana & Ferrari, 2004).

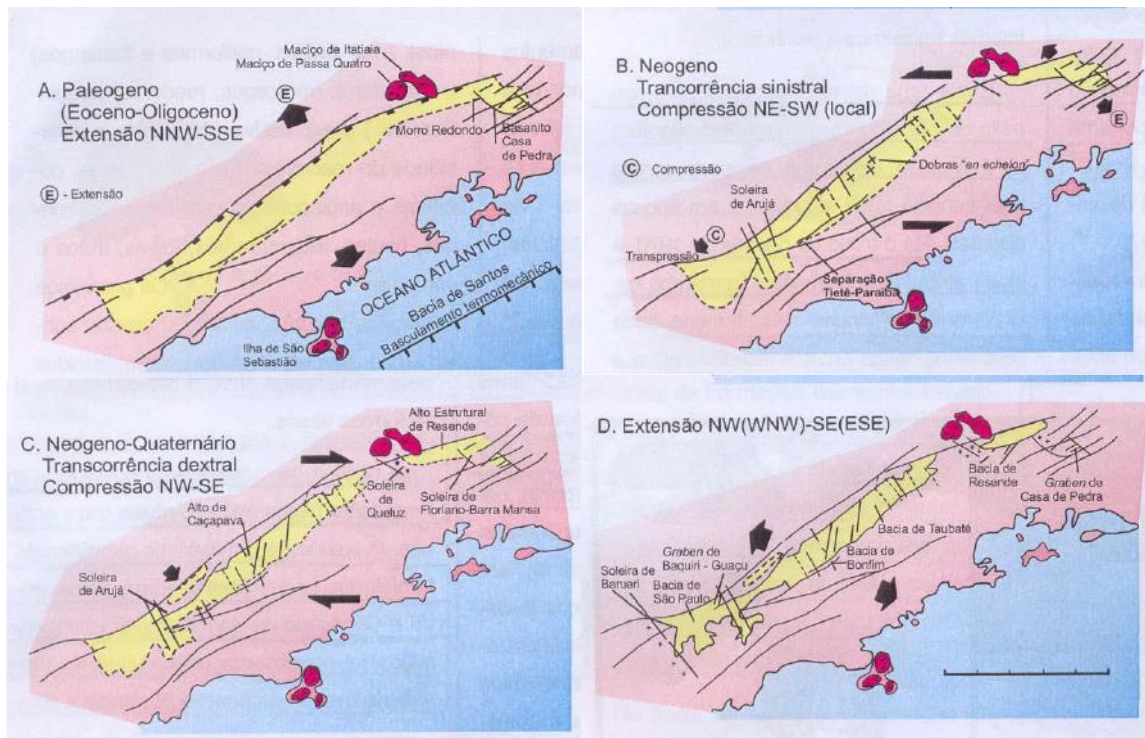


Figura 5 – Evolução tectonossedimentar do RCSB proposto por Riccomini (1989).

2.2 Bacia de Taubaté

A Bacia de Taubaté está situada na Faixa Ribeira, sobre rochas ígneas e metamórficas datadas do Paleoproterozoico ao Neoproterozoico (Hasui e Ponçano, 1978 *apud* Carvalho *et al.*, 2011). Seu embasamento é composto por rochas do Grupo Açungui, onde predominam migmatitos intercalados de metassedimentos e corpos metabásicos (Fernandes, 1993).

A seção transversal da bacia é típica de semigrabens (Figura 5). Ela apresenta arcabouço tectônico onde os semigrabens são separados por zonas de transferência ou acomodação com depocentros invertidos (Carvalho *et al.*, 2011). Essas zonas de transferência, correspondentes aos altos estruturais de Caçapava e Piedmonhangaba formados no Neógeno, subdividem a Bacia de Taubaté em três compartimentos, de sudoeste para nordeste: São José dos Campos, Taubaté e Aparecida (Fernandes & Chang, 2001; 2003) (Figuras 6 e 7).

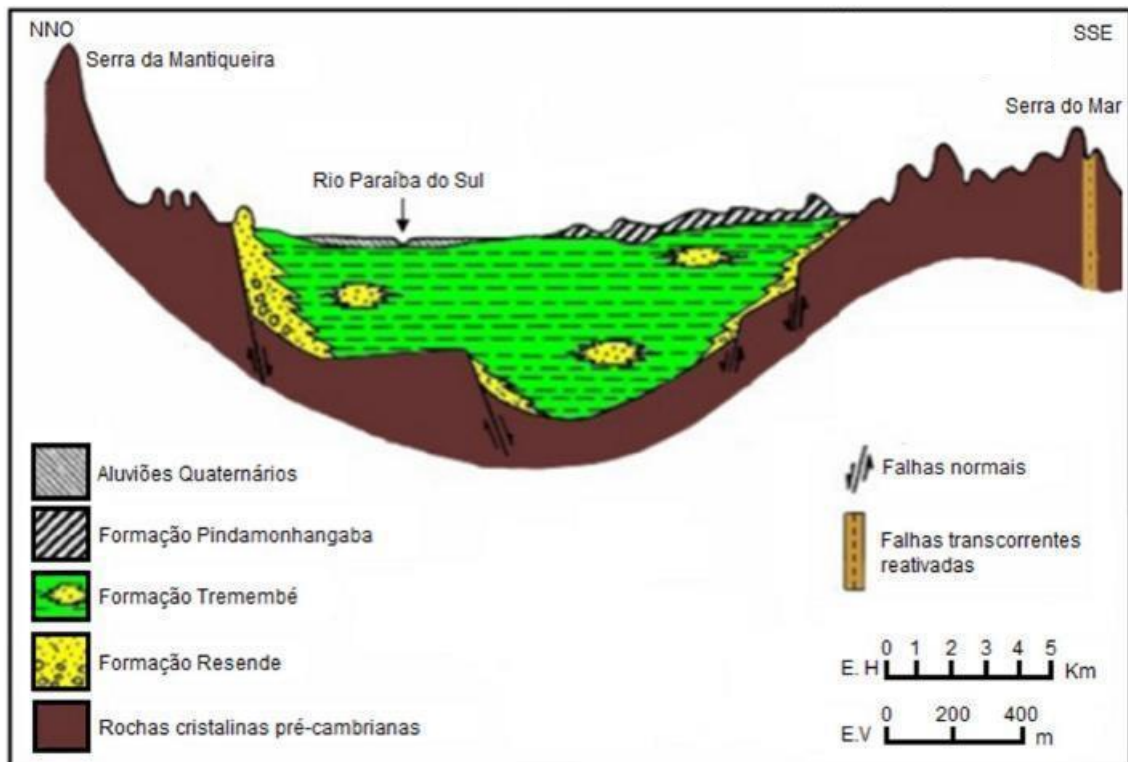


Figura 6 – Seção transversal esquemática da Bacia de Taubaté. Fonte: Modificado de Suguio, 2003.

O compartimento São José dos Campos consiste em um hemigráben com assoalho inclinado para NW em direção à falha mestra de São José (Marques, 1990 *apud* Carvalho *et al.*, 2011), cujo pacote sedimentar alcança 300 m de espessura. O compartimento Taubaté, outro hemigráben, apresenta basculamento para SE controlado pela falha de Quirim, atingindo até 600 m de espessura sedimentar. Por fim, o compartimento Aparecida, um gráben assimétrico a sudoeste e tendendo a simétrico em direção a nordeste, é delimitado pelas falhas Piedade e do Ronco, com espessura da seção sedimentar atingindo 800 m (Riccomini, 1989).

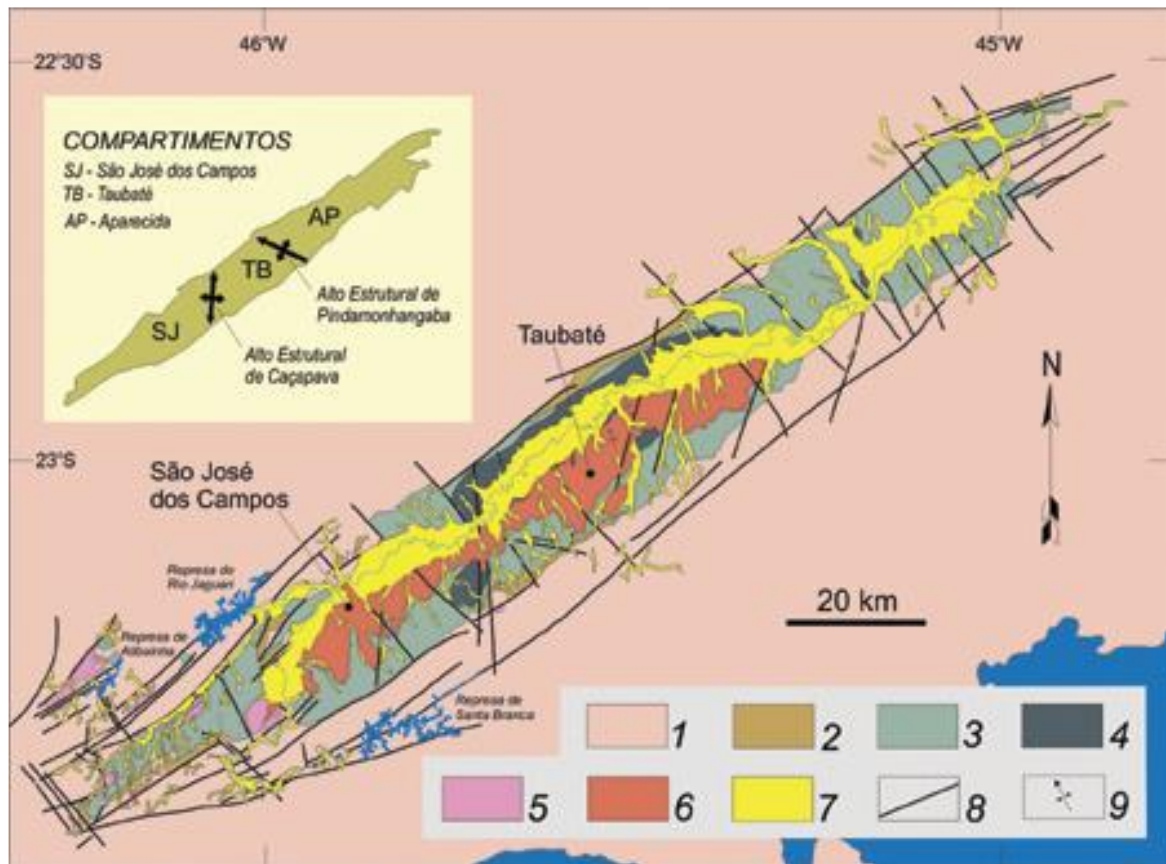


Figura 7 – Mapa geológico da Bacia de Taubaté e seus compartimentos. 1) embasamento pré-cambriano; 2) Formação Resende (sistema de leques aluviais proximais); 3) Formação Resende (sistema de leques aluviais medianos a distais associados a planície aluvial de rios entrelaçados); 4) Formação Tremembé; 5) Formação São Paulo; 6) Formação Pindamonhangaba; 7) sedimentos quaternários; 8) falhas cenozóicas, em parte reativadas do embasamento pré-cambriano; 9) eixos de dobras principais. Fonte: modificado de Riccomini (1989).

O registro litológico da Bacia de Taubaté apresenta rochas tipicamente de origem continental, dividido litoestratigraficamente em quatro formações: Resende, Tremembé, São Paulo e Pindamonhangaba. Sobre estas encontram-se depósitos aluviais e coluviais do Quaternário (Riccomini, 1989). As unidades litoestratigráficas são resultantes de diferentes fases tectônicas atuantes no segmento central do RCSB conforme explicado na seção anterior e comuns às bacias de São Paulo, Resende e Volta Redonda, indo desde uma fase distensiva NNW-SSE (E1) até uma fase compressiva E-W (C) (Figura8).

A Formação Resende é a unidade de maior expressividade da bacia, abrangendo a maior parte do registro sedimentar Paleógeno. Compreende depósitos de sistemas de leques aluviais associados à planície aluvial de rios entrelaçados,

situados na base e nas bordas da bacia. Os leques são constituídos por orto e paraconglomerados nas regiões proximais e lamitos nas distais, além de arenitos fluviais em rios entrelaçados ao longo do eixo da bacia (Riccomini, Santana & Ferrari, 2004).

A Formação Tremembé é composta por depósitos de sistema lacustre situados na região central da bacia. É composta por argilitos verdes maciços, ritmitos de folhelhos e margas, dolomitos e arenitos. Discussão mais detalhada será vista na seção seguinte (Riccomini, Santana & Ferrari, 2004).

A Formação São Paulo, topo do Grupo Taubaté, é restrita à região sudoeste da bacia de Taubaté, formada por depósitos sedimentares de sistemas fluviais meandrantos (Riccomini, Santana & Ferrari, 2004).

A Formação Pidamohangaba situa-se nas regiões central e sudoeste da Bacia de Taubaté, constituída por depósitos de sistemas fluviais meandrantos que se encontram em discordância sobre as formações Tremembé, Resende e São Paulo (Carvalho, Vidal & Kiang, 2011). Mancini (1995) subdivide a unidade em dois membros interdigitados: Rio Pararangaba, que corresponde a um sistema fluvial meandrante de granulação grossa, e Presidente Dutra, relativo a depósitos de granulometria fina relacionadas à planície de inundação. (Riccomini, Santana & Ferrari, 2004).

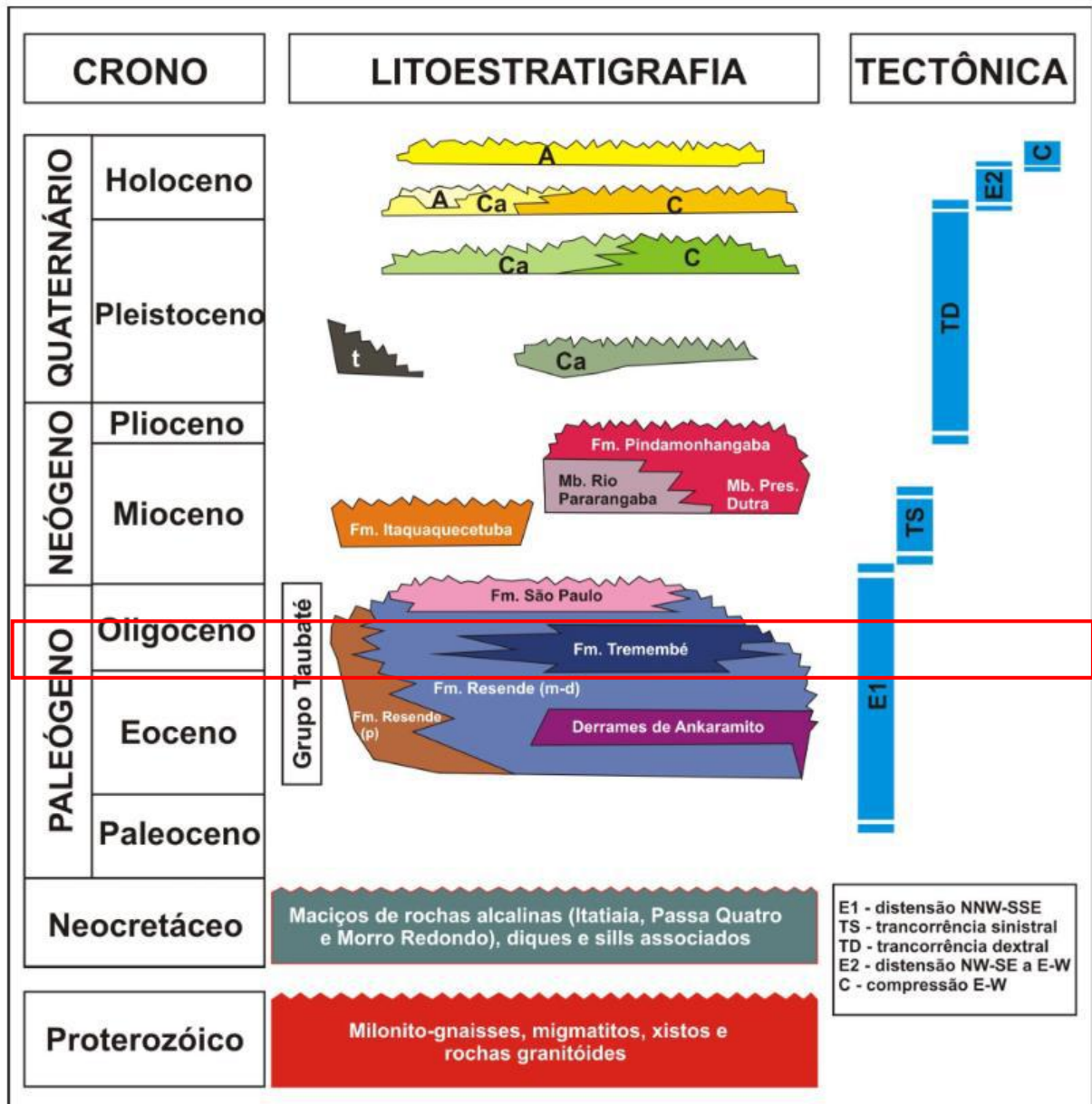


Figura 8 – Carta estratigráfica proposta por Riccomini *et al.*, (2004) para o segmento central do RSCB. p:leques aluviais proximais; m-d: leques aluviais medianos a distais associados à planície aluvial dos rios entrelaçados; t: depósito de tálus; c: depósitos colúvio aluviais; ca: depósitos colúvio aluviais; a: depósitos aluviais. Derrames de ankaramito não são encontrados na Bacia de Taubaté.

2.3 Formação Tremembé

A Formação Tremembé, formalizada por Almeida (1958 *apud* Baptista *et al.*, 1984), é uma unidade litoestratigráfica do Oligoceno pertencente ao Grupo Taubaté. Encontra-se ao mesmo tempo sobre e interdigitada com os depósitos aluviais da Formação Resende, apresentando geometria tabular irregular com espessura máxima de 400 m. Sua seção-tipo foi estabelecida a partir de um furo de sondagem entre 3,5 e 170 m, perfurada na região central da Bacia de Taubaté (Riccomini, 1989).

Segundo Riccomini (1989) e Sant'Anna (1999), a Formação Tremembé representa um registro do tipo *playa-lake*. A deposição no sistema seria cíclica, influenciada pelos ciclos anuais do paleo *El Niño*, da atividade solar e dos ciclos astronômicos de precessão, obliquidade e excentricidade de Milankovitch. (Riccomini, Ferrari & Sant'Anna, 2004).

Riccomini (1989) reconhece as seguintes litofácies da Formação Tremembé: argilitos verdes maciços, ritmitos de folhelhos e margas, dolomitos e arenitos. Os argilitos ocorrem na forma de pacotes de espessura métrica, muitas vezes fossilíferos, apresentando por vezes gretas de contração e concreções calcárias. Os ritmitos são formados por lâminas de folhelhos e margas alternados: os folhelhos são castanhos a cinza escuros e localmente papiráceos, fossilíferos ou pirobetuminosos, enquanto as margas são ricas em ostracodes e gradam às vezes para calcários. Os dolomitos encontram-se intercalados nos argilitos verdes maciços e, por fim, os arenitos apresentam-se com estratificações cruzadas de grande porte ou na forma de camadas tabulares de grande persistência lateral (Riccomini, Ferrari & Sant'Anna, 2004).

Em contraposição a Riccomini, Torres-Ribeiro (2004) propõe que a Formação Tremembé representa um sistema lacustre fechado, oligomítico e eutrófico, com estratificação da coluna d'água devido à salinidade e condições de fundo anóxicas alternadas com fases óxicas/disóxicas. Segundo o autor, o sistema não se classificaria como *playa-lake* devido à inexistência de depósitos evaporíticos, mesmo com a ocorrência de calcários.

Estudos pioneiros de palinofácies e fácies orgânicas de amostras da Formação Tremembé realizados por Chagas (2009), Chagas *et al.* (2009) e Mendonça Filho *et al.* (2010), associados a análises organogeoquímicas, interpretam o ambiente deposicional como lacustre de água doce de regime oxidante a ambiente salino restrito de regime disóxico/anóxico. Tais estudos associaram as alternâncias das algas lacustres dos gêneros *Botryococcus* e *Pediastrum* às variações na coluna d'água, relacionadas a características paleoambientais de salinidade, taxas de evaporação, luminosidade e disponibilidade de nutrientes.

Spigolon, Rocha & Ibanez (2021), por meio de análises organogeoquímicas de amostras de testemunhos da Formação Tremembé, observou a ciclicidade deposicional apontada por Riccomini *et al.* (2004) em um testemunho de sondagem,

onde foram identificadas fases de retração e expansão do paleolago Tremembé e alternâncias de contribuição de matéria orgânica entre material terrestre e algálica.

As rochas pelíticas da Formação Tremembé são ricas em matéria orgânica, exibindo valores de Carbono Orgânico Total (COT) entre 1,1% e 14,5% e com alto potencial de geração de hidrocarbonetos, porém de baixa maturidade térmica (Marques, 1990). Segundo Riccomini (1989), os altos teores de COT observados nos folhelhos seriam uma evidência de forte anoxia.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Geoquímica orgânica

A Geoquímica Orgânica é a ciência que se ocupa em estudar a composição, distribuição e destino da matéria orgânica na geoesfera, tanto a nível macro como a nível molecular, combinando aspectos da Geologia, Química e Biologia. Devido à origem dos combustíveis fósseis, relacionada à incorporação da biomassa a sedimentos, soterramento e reações termoquímicas, a Geoquímica Orgânica está intimamente associada à indústria do petróleo (Krauskopf & Loague, 2001).

A matéria orgânica disseminada em rochas sedimentares é encontrada sob duas formas: betume, correspondente à fração solúvel em solventes orgânicos, e querogênio, fração particulada insolúvel (Tissot & Welte, 1984).

Define-se como matéria orgânica todo material na forma de monômeros ou polímeros provenientes direta ou indiretamente de organismos vivos, com exceção de partes de esqueleto, ossos, espinhas e dentes. São formados pelos constituintes fundamentais comuns aos organismos: carboidratos, proteínas, lipídios, lignina e celulose (Tissot & Welte, 1984).

O tipo de matéria orgânica dependerá da associação de organismos existentes nas diferentes fácies, e será submetida a mudanças físico-químicas devido ao soterramento que aumenta a temperatura e a pressão do meio. Tal conjunto de mudanças é denominado maturação térmica, ocorridas em estágios sucessivos e com limites gradacionais: diagênese, metagênese e catagênese. Os principais produtos dessas transformações são o querogênio, o petróleo e o gás (Mendonça Filho et al., 2010).

3.1.1 Diagênese

A diagênese da matéria orgânica refere-se às alterações físicas, químicas e biológicas que ocorrem a temperaturas abaixo de 50°C (Peters, Walters & Moldowan, 2005). Transcorre a profundidades rasas, da ordem de centenas de metros e sob condições de baixa pressão (Tissot & Welte, 1984).

A ação microbiana é um dos principais agentes de transformação desse estágio, responsável pela degradação dos biopolímeros como carboidratos e proteínas. Como resultado desse processo, os constituintes tornam-se progressivamente mais policondensados, gerando geopolímeros precursores do querogênio (Tissot & Welte, 1984).

Além do querogênio, a diagênese tem como produtos em sua fase final CO₂, H₂O e compostos heteroatômicos pesados. Os biomarcadores mantêm sua estrutura preservada durante a sedimentação e até o fim da diagênese (Tissot & Welte, 1984; Peters, Walters & Moldowan, 2005).

3.1.2 Catagênese

A catagênese é o estágio de evolução térmica no qual a matéria orgânica sofre mudanças físico-químicas sob temperaturas entre 50 e 150°C a profundidade da ordem de quilômetros (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Nessa fase é gerada a maior parte dos hidrocarbonetos devido à degradação térmica do querogênio. É também na catagênese que os biomarcadores passam por mudanças estruturais mais relevantes, que podem ser usadas para medir a extensão do aquecimento das rochas geradoras ou dos óleos expelidos dessas rochas. Grandes quantidades de metano são produzidas nessa fase (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

3.1.3 Metagênese

Metagênese é o estágio final de maturação, alcançada a grandes profundidades e temperaturas entre 150 – 200°C. Nesse intervalo, anterior à fácies xisto verde de metamorfismo, as moléculas orgânicas são craqueadas e transformadas em gás, enquanto o carvão é convertido para antracito. A matéria orgânica presente está sob a forma de carbono residual ou metano (Peters, Walters & Moldowan, 2005; Tissot & Welte, 1984).

Os biomarcadores não resistem às condições de temperatura e pressão da metagênese, portanto são drasticamente reduzidos ou completamente destruídos ao fim desta (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

7.1. *n*-alcanos

Alcanos normais ou *n*-alcanos são hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta sem ramificações, cuja fórmula geral da série homóloga é C_nH_{2n+2} . São provenientes de plantas superiores, fitoplâncton e bactérias (Tissot & Welte, 1984).

A extensão da cadeia carbônica e o número específico de átomos de carbono dos *n*-alcanos são características que podem ser herdadas tanto diretamente da biossíntese como das alterações ocorridas na diagênese, sendo bons parâmetros de fonte e evolução térmica. Por exemplo, *n*-alcanos de alto peso molecular formados por um número ímpar de átomos de carbono ($nC_{25} - nC_{33}$) são provenientes de plantas superiores terrestres, mais especificamente de ceras cuticulares (Tissot & Welte, 1984). Como eles podem ser derivados da desfuncionalização ácida durante a diagênese, pode-se avaliar a maturação térmica de uma rocha através da razão, em peso, das moléculas de *n*-alcanos de número ímpar sobre as de número par na faixa $nC_{25} - nC_{33}$. Tal parâmetro é denominado Índice Preferencial de Carbono (IPC), dado por:

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \quad \text{Fórmula 1}$$

Dessa forma, $IPC > 1$ indica estágio inicial de maturação da matéria orgânica, enquanto IPC tendendo à unidade aponta para um aumento no grau de maturação.

Alcanos normais de peso molecular médio e numeração ímpar, principalmente nC_{15} e nC_{17} , podem representar uma herança direta dos hidrocarbonetos gerados por algas. Predominância de números pares são indicativos de sistema deposicional carbonático, com pouco aporte terrígeno (Tissot & Welte, 1984).

Os compostos *n*-alcanos devem ser usados com cautela. Com o decorrer da evolução termal, as moléculas de alto peso molecular sofrem craqueamento e aumentam a abundância relativa de *n*-alcanos C_{15} a C_{17} . Além disso, a biodegradação deve ser levada em conta nas interpretações, visto que os alcanos normais são os primeiros compostos consumidos por bactérias (Rodrigues & Assis, 2018).

7.2. Isoprenoides

Isoprenoides são moléculas formadas pela repetição da unidade estrutural isopreno (C_5), onde o grupo funcional metila (CH_3) repete-se a cada quatro átomos de carbono na cadeia saturada (Figura 9). São derivados principalmente de plantas superiores e bactérias, mas também de animais em menor proporção (Tissot & Welte, 1984).

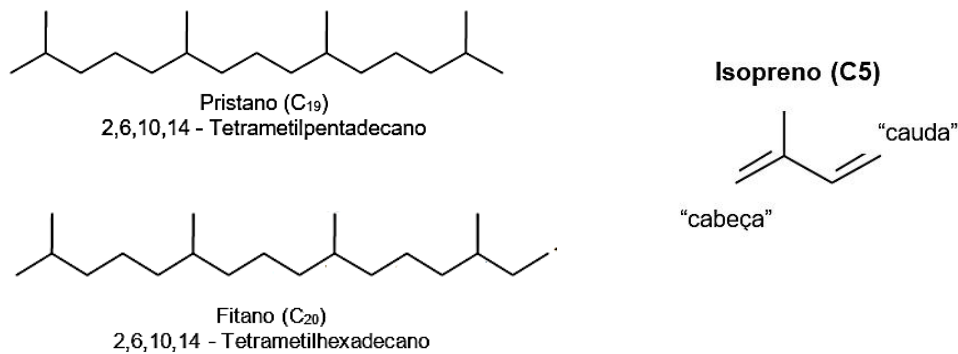


Figura 9 – Representação da estrutura química de uma molécula de pristano (C_{19}), fitano (C_{20}) e da unidade isopreno (C_5). “Cabeça” corresponde à parte mais próxima à ramificação metila, enquanto “cauda” é sua parte oposta. Fonte: Traduzido e modificado de Peters, Walters & Moldowan, 2005.

Os isoprenoides mais bem conhecidos e estudados são o pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}), ambos provenientes da cadeia lateral fitol da molécula de clorofila presente nos organismos fotossintetizantes. Sob condições ambientais muito redutoras, a hidrogenação do fitol em dihidrofitol é seguida pela sua redução, gerando fitano. Em ambientes oxidantes, a oxidação do fitol em ácido fitênico e posterior descarboxilização gera o pristano (Tissot & Welte, 1984) (Figura 10).

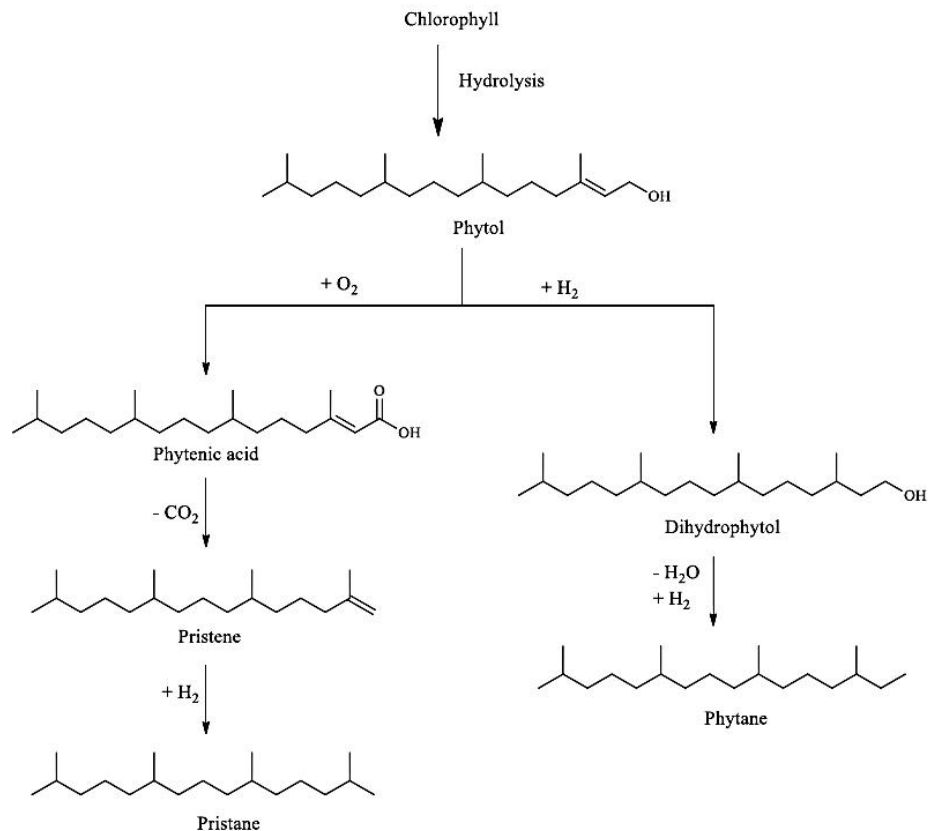


Figura 10 – Origem diagenética dos isoprenoides pristano e fitano a partir do fitol, cadeia lateral da clorofila. Fonte: Zetra, Sosrowidjojo & Burhan, 2016.

A razão pristano/fitano (Pr/Fi) é um parâmetro comumente utilizado na avaliação das condições redox durante o início da diagênese: valores $Pr/Fi > 1$ sugerem ambiente óxico, enquanto $Pr/Fi < 1$ indicam ambiente anóxico (Didyk *et al.*, 1978 *apud* Killops & Killops, 2005). Para as bacias sedimentares da margem continental brasileira, Mello *et al.* (1988) associa $Pr/Fi < 1$ a condições hipersalinas em ambiente marinho e $Pr/Fi > 1$ a ambientes de água doce, salino e marinho aberto.

Outras razões utilizadas em estudos de correlação são pristano/ nC_{17} (Pr/nC_{17}) e fitano/ nC_{18} (Ph/nC_{18}). Segundo Lijimbach (1975), óleos de rochas geradoras que apresentam $Pr/nC_{17} < 0,5$ denotam ambiente deposicional em mar aberto, enquanto valores maiores que 1 indicam ambiente continental pantanoso. Tais parâmetros, porém, devem ser usados com cuidado, uma vez que a maturidade térmica acarreta a diminuição dessas razões devido à preferência das bactérias aeróbicas em metabolizar os *n*-alcanos aos isoprenoides (Killops & Killops, 2005). Como alternativa,

Alexander *et al.* (1981) sugere o uso da razão $(Pr + nC_{17})/(Ph + nC_{18})$, menos sensível aos efeitos da maturação.

3.2 Biomarcadores

Biomarcadores, também conhecidos como “fósseis geoquímicos”, são moléculas orgânicas complexas oriundas de organismos vivos e que, por apresentarem estrutura molecular estável, possuem uma relação de origem inequívoca com seus precursores. São compostos por átomos de C, H, O e outros elementos e estão presentes em sedimentos, rochas, betume e óleo cru (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Peters, Walters & Moldowan (2005) estabeleceram três características que distinguem biomarcadores de outros compostos orgânicos: i) estrutura formada pela repetição de subunidades; ii) abundância e ampla distribuição do organismo de origem na geosfera e iii) estabilidade química durante a sedimentação e soterramento inicial. Este último fator acarreta mudanças mínimas ou inexistentes dos biomarcadores em relação à molécula orgânica que lhe deu origem, permitindo seu uso como ferramenta na avaliação de maturidade térmica, biodegradação de óleos, paleoambientes deposicionais e correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora.

Biomarcadores representam a primeira fonte de hidrocarbonetos em óleos crus, embora correspondam a uma parte discreta nas acumulações de petróleo (Tissot & Welte, 1984), em geral menos de 1% em peso (Killops & Killops, 2005). Eles são formados durante a diagênese, principalmente a partir de moléculas de lipídios livres, através de alterações mínimas no esqueleto de carbono (perda de grupo funcional, estabilização por hidrogenação, aromatização etc.). Por exemplo, o colestano é um biomarcador originado pela remoção do grupo hidroxila do colesterol (Figura 11).

A seguir, serão descritos os grupos de biomarcadores saturados cíclicos mais utilizados nas investigações geoquímicas: terpanos e esteranos.

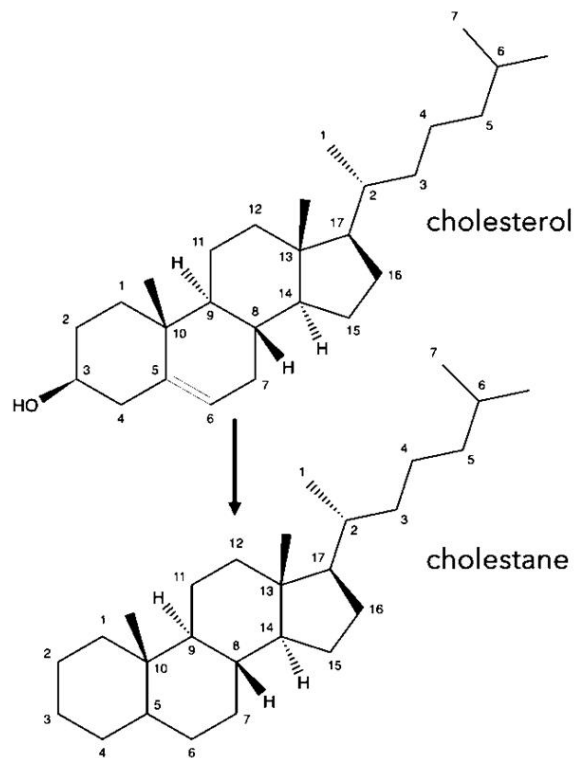


Figura 11 – Formação do biomarcador colestano a partir da remoção do grupo hidroxila. Fonte: Wikiwand. Disponível em <<https://www.wikiwand.com/en/Cholestane>>. Acesso em 11 de julho de 2022.

3.2.1. Terpanos

Terpanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados derivados principalmente de bactérias e algas. A depender do número de anéis, podem ser divididos em três grupos: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos ((Peters, Walters & Moldowan, 2005). (Figura 12).

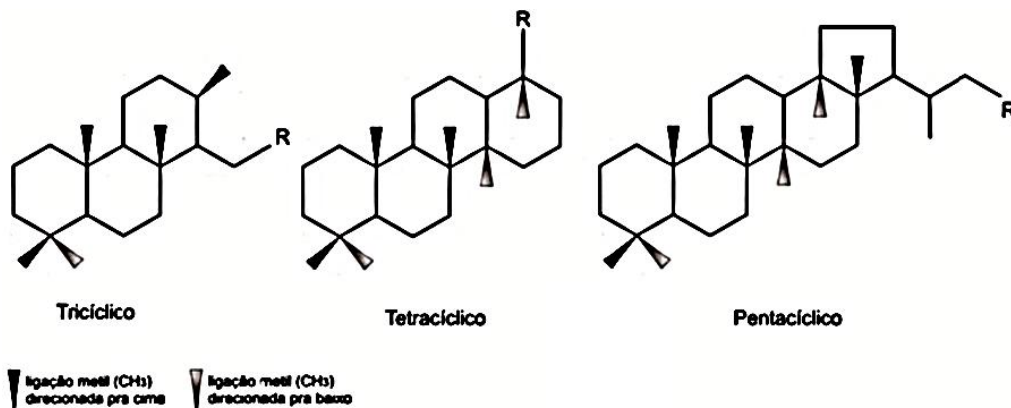


Figura 12 – Representação da estrutura química dos terpanos tricíclico, tetracíclico e pentacíclico. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005, modificado por Chagas, 2012.

3.2.2. Terpanos tricíclicos

Terpanos tricíclicos (TT) estão geralmente associados a ambientes marinhos e terrestres, biologicamente oriundos de algas, bactérias ou plantas superiores (Hanson *et al.*, 2000). São amplamente presentes em óleos crus e extratos de rochas geradoras (de Grande *et al.* 1983 & Fazeela *et al.*, 2011 *apud* Tao *et al.*, 2015) e podem ser usados como parâmetros para avaliação de maturidade térmica, correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora e identificação das características desta, tais como litologia, idade e tipo de matéria orgânica (Peters, Walter & Moldowan, 2005).

Os terpanos tricíclicos mais relevantes e mais frequentes em óleos crus e extratos pertencem à série homóloga tipo cheilantano C₁₉ - C₅₄ (Figura 13), formados por anéis saturados hexagonais ligados a uma cadeia isoprenoide (Moldowan, 2000 *apud* Peters, Walter & Moldowan, 2005). Segundo Moldowan (2005), esses biomarcadores têm como origem biológica algas *tasmanaceas*, embora outras fontes sejam possíveis. Por sua vez, Aquino *et al.* (1983) associa a biodegradação do precursor C₃₀ triciclohexaprenol como provável origem, composto presente em membranas de bactérias.

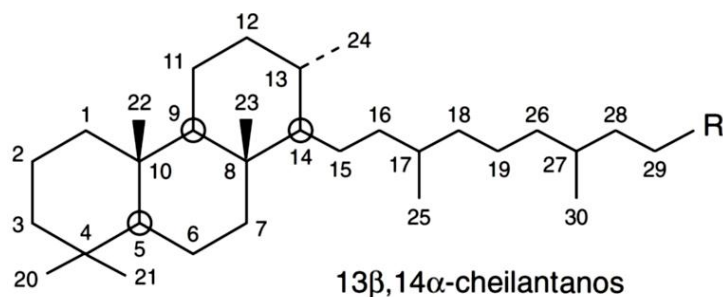


Figura 13 – Estrutura dos terpanos tricíclicos. Fonte: Zimmer, 2016.

Quanto à configuração molecular, os terpanos tricíclicos exibem dois centros quirais no terceiro anel, sendo um na posição C-13 e outro na posição C-14. Quatro isômeros são conhecidos: 13 β (H), 14 α (H) (os mais comuns); 13 α (H), 14 α (H); 13 α (H), 14 β (H) e 13 β (H), 14 β (H) (Aquino *et al.*, 1983; Hunt, 1996; Peters, Walter & Moldowan, 2005 *apud* Chagas, 2012). Com o avanço da maturação térmica, a concentração do isômero $\beta\alpha$ aumenta (Aquino *et al.*, 1983). Junto a isso, o fato de os tricíclicos poderem ser derivados da degradação dos terpanos pentacíclicos, a razão terpanos tricíclicos/pentacíclicos pode ser um parâmetro de maturidade (Van Graas, 1990).

3.2.3. Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos (TeT) ocorrem em uma série mais limitada, variando entre C₂₄ e C₂₇. São detectados em diversos ambientes deposicionais em extratos e óleos, gerados pela quebra do anel E dos terpanos pentacíclicos através de degradação térmica ou biodegradação (Aquino *et al.*, 1983 & Hunt, 1996 *apud* Chagas, 2012) (Figura 14).

A proporção relativa do terpano tetracíclico C₂₄ em relação aos tricíclicos podem depender de fácies: altas concentrações de C₂₄ são encontradas em amostras carbonáticas, evaporíticas e terrestres (Connan *et al.*, 1986).

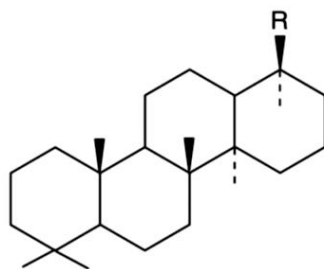


Figura 14 – Estrutura dos terpanos tetracíclicos. Fonte: Killops & Killops, 2005.

3.2.4 Terpanos pentacíclicos

Terpanos pentacíclicos são moléculas compostas somente por cinco anéis de hexano ou por quatro anéis de hexano e um de pentano. Possuem geralmente 30

átomos de carbono e estão frequentemente presentes em plantas e organismos procarióticos (Tissot & Welte, 1984).

Tais compostos podem ser divididos em dois grupos: hopanoides (hopanos, 28,30-bisnorhopano-BNH e 25,28,30-trisnorhopanos-TNH) e não-hopanoides (gamaceranos e 18 α (H)-oleanano).

3.2.5 Hopanos

Segundo Peters, Walters & Moldowan (2005), hopanos são terpanos pentacíclicos C₂₇ – C₃₅ originados de bacteriohopanoides. O maior e mais provável precursor seria o C₃₅ bacteriohopanotetrol, um hopanoide encontrado nas membranas lipídicas de bactérias e cianobactérias. São os terpanos mais dominantes em amostras de petróleo (Figura 15).

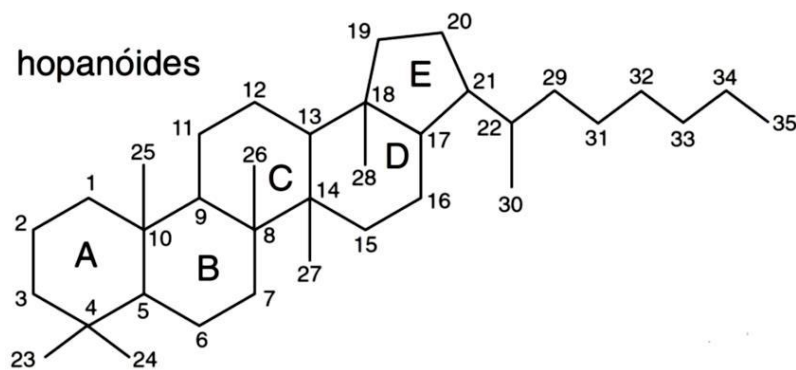


Figura 15 – Estrutura dos terpanos pentacíclicos (hopanos): A, B, C, D e E – identificação dos anéis. Numeração 1 – 35: posição dos átomos no esqueleto carbônico. Fonte: Killips & Killips, 2005, modificado por Zimmer, 2016.

São conhecidas três séries estereoisoméricas dos hopanos: 17 α (H), 21 β (H)-hopanos ($\alpha\beta$), 17 β (H), 21 β (H)-hopanos ($\beta\beta$) e 17 β (H), 21 α (H)-hopanos ($\beta\alpha$). A configuração $\beta\beta$ é encontrada originalmente em organismos vivos, mas devido a sua instabilidade termodinâmica durante o início da diagênese, é convertida para as configurações mais estáveis $\beta\alpha$ (moretanos) e $\alpha\beta$. Hopanos $\alpha\beta$ são os estereoisômeros mais estáveis e típicos do petróleo, enquanto os $\alpha\alpha$ ocorrem em

níveis traços e são inexistentes em produtos naturais (Peters, Walter & Moldowan, 2005).

Hopanos $C_{31} - C_{35}$ são denominados homohopanos. Apresentam cadeia lateral estendida com centro quiral na posição C-22, cujas configurações possíveis são 22R (origem biológica) e 22S (origem geológica, gerada pela conversão do 22R). Logo, é possível inferir maturidade térmica pela razão de isomerização de homohopanos [$22S/(22S + 22R)$] em óleos crus utilizando o C_{32} 17 α -homohopano ou, menos frequentemente, através de outros da série $C_{31} - C_{35}$ (Peters, Walter & Moldowan, 2005). Os valores da razão variam de 0 a 0,6 durante a evolução termal: razões entre 0,5 – 0,54 indicam início da janela de geração de óleo, enquanto 0,57 – 0,62 indica que a fase principal de geração de óleo foi alcançada ou ultrapassada (Seifert & Moldowan, 1980 *apud* Kang *et al.*, 2020).

Homohopanos também podem ser aplicados em investigações paleoambientais de oxirredução. Por exemplo, através do índice C_{35} homohopano (porcentagem do 17 α -homohopano entre os homopanos $C_{31} - C_{35}$), é possível avaliar o potencial redox: altos valores dessa razão apontam para potencial redox baixo devido à preservação do C_{35} (Peters, Walter & Moldowan, 2005).

3.2.6 BNH e TNH

Os compostos 28, 30-bisnorhopano (BNH) e 25, 28, 30-trisnorhopano (TNH) BNH e TNH são hopanos C_{30} desmetilados, isto é, com dois e três grupos metilas removidos, respectivamente (Summons *et al.*, 1999) (Figura 16).

Trisnorhopanos têm dois tipos específicos de moléculas: 18 α (H) 22, 29, 30-trisnorhopano (Ts) e 17 α (H) 22, 29, 30-trisnorhopano (Tm). A razão Ts/Tm e Ts/(Ts + Tm) dos C_{27} hopanos são parâmetros dependentes da origem e da maturação da matéria orgânica (Peters, Walter & Moldowan, 2005). Altas razões Ts/Tm indicam alta maturidade térmica devido à diminuição gradual de Tm em relação ao Ts (Waples & Machihara, 1991). Razões Ts/(Tm + Ts) elevadas são características de ambientes hipersalinos e baixas em rochas carbonáticas (Moldowan, 1986).

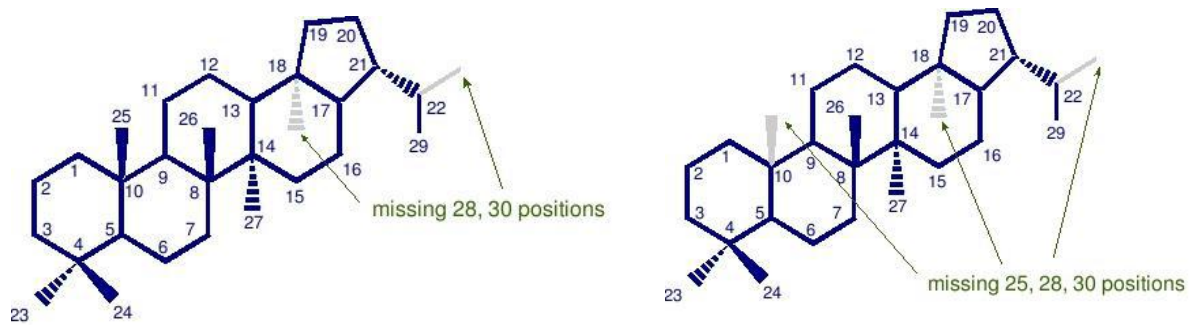


Figura 16 – Estrutura de uma molécula de bisnorhopano (esquerda) e trisnorhopano (direita). Fonte: Summons *et al.*, 1999.

Altas concentrações de BNH são típicas de paleoambientes anóxicos, havendo uma forte correlação entre a presença de BNH e coluna d'água rica em sulfetos (Summons *et al.*, 1999).

3.2.7 Gamacerano

Gamacerano é um terpano tetracíclico C₃₀ não-hopanoide em que cada anel é formado por seis átomos de carbono (Figura 17) (Peters, Walter & Moldowan, 2005). É provavelmente um produto diagenético do tetrahimanol (ten Haven *et al.*, 1989; Venkatesan, 1989 *apud* Killops & Killops, 2005), substância presente nas membranas de certos tipos de protozoários e bactérias (Ourisson *et al.*, 1987; Kleeman *et al.*, 1990 *apud* Killops & Killops, 2005).

Segundo Sinninghe Damsté *et al.* (1995), gamacerano pode ser um indicador de estratificação de coluna d'água, encontrado em altas concentrações sob condições deposicionais hipersalinas e muito redutoras (Peters, Walter & Moldowan, 2005). Estão presentes em ambientes lacustres e marinhos (Harvey & McManus, 1991), encontrados em sedimentos e óleos em quantidades traços.

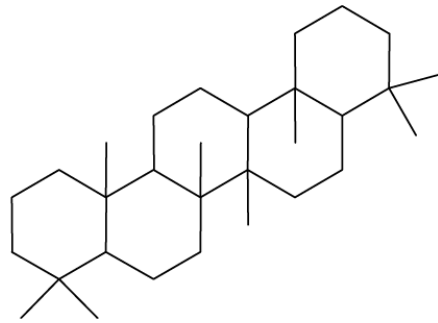


Figura 17 – Estrutura de uma molécula de gamacerano. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005.

3.2.8 18 α (H)-oleanano

Oleanano é o biomarcador diagnóstico de plantas terrestres mais bem estudado, característico de angiospermas que datam do Terciário ou Cretáceo Superior (Alberdi & López, 2000; Peters, Walters & Moldowan, 2005).

O 18 α (H)-oleanano (Figura 18) é o isômero mais comum e com maior estabilidade termodinâmica, amplamente disseminado em rochas e óleos cru maduros (Riva *et al.*, 1988). Por ser tão estável, sua estrutura permanece inalterada por processos de biodegradação e *water washing*, o que possibilita utilizá-lo em estudos de correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora (Alberdi & López, 2000).

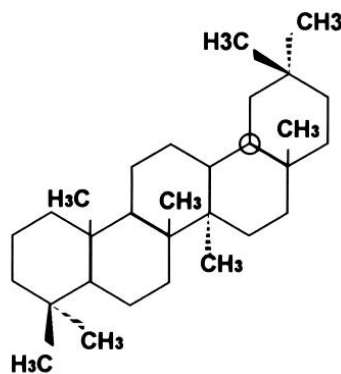


Figura 18 – Estrutura do isômero 18 α (H)-oleanano. Fonte: modificado de Alberdi & López, 2000.

Moldowan *et al.* (1994) propôs valores-limite para o índice oleanano (18 α -oleanano/17 α (H)-hopano + 18 α -oleanano) a fim de identificar paleoambientes. Por

exemplo, índice maior que 0,2 aponta para rochas com aporte terrestre alto, assim como a provável idade terciária.

3.2.9 Esteranos

Esteranos são biomarcadores saturados tetracíclicos derivados da diagênese dos esteróis, compostos presentes na maior parte das plantas superiores e algas, mas ausentes ou raramente detectados em organismos procariontes. São importantes constituintes das membranas e hormônios dos organismos eucariontes (Waples & Machihara, 1991; Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Os principais precursores dos esteranos identificados em organismos fotossintéticos possuem 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono: colesterol, ergosterol, sitosterol e esterol, respectivamente (Figura 19). Durante a diagênese, eles geram quatro esteranos correspondentes que pertencem a uma série homóloga, diferentes uns dos outros apenas pelo acréscimo de um grupo metila na estrutura molecular. De C₂₇ – C₂₉, são eles: colestano, ergostano e sitosterano (Waples & Machihara, 1991).

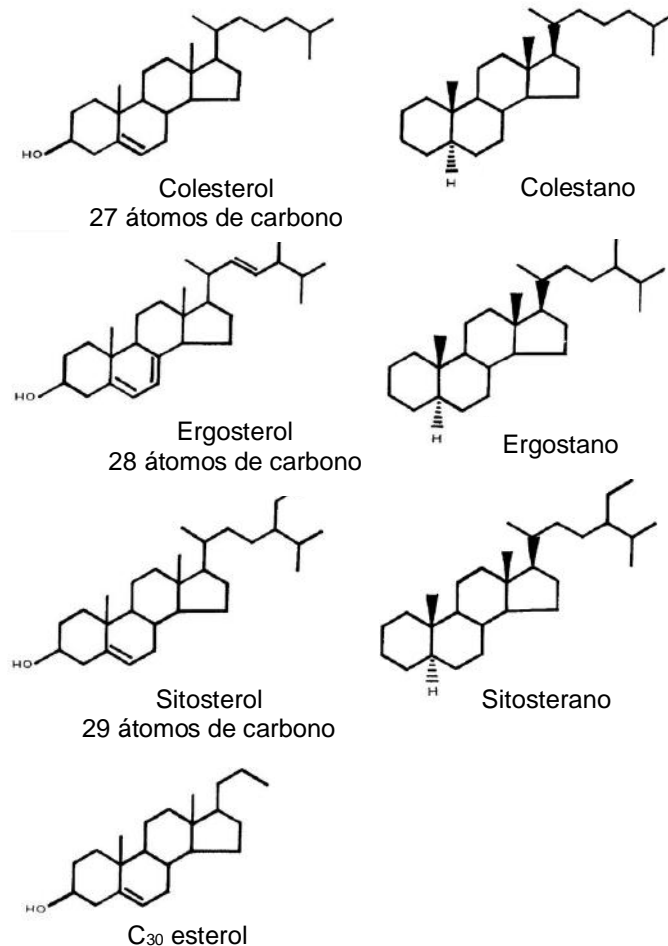


Figura 19 – Biomarcadores esteranos e seus respectivos esteróis precusores. Fonte: Modificado de Waples & Machihara, 1991.

A configuração dos esteranos em organismos vivos é a $8\beta,9\alpha,10\beta(\text{CH}_3), 13\beta(\text{CH}_3), 14\alpha, 17\alpha(\text{H})20\text{R}$, porém seus carbonos quirais são de pouca serventia aos estudos geoquímicos devido à dificuldade ou impossibilidade de estereoisomerização, em especial nas posições C8, C9, C10 e C13. As estereoisomerizações ficam limitadas aos carbonos C14 e C17 (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Os isômeros mais comuns são o $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})$ e $5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H}) 20\text{S}$ e 20R . Em geral, aqueles produzidos diageneticamente apresentam a configuração $\alpha\alpha$, mas $\beta\beta$ também é possível quando relacionados a ambientes hipersalinos (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Segundo Waples & Machihara (1991), C_{29} esteranos são preponderantes quando há contribuição terrestre de plantas superiores, enquanto a predominância de C_{27} reflete principalmente aporte de fitoplâncton marinho. Quanto aos C_{28} esteranos, sinalizam contribuição de algas lacustres.

Uma ferramenta muito utilizada em interpretações geoquímicas é o diagrama ternário dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} , proposto por Huang e Meschein (1979). A proporção relativa desses biomarcadores é indicativa de paleoambiente deposicionais (Figura 20).

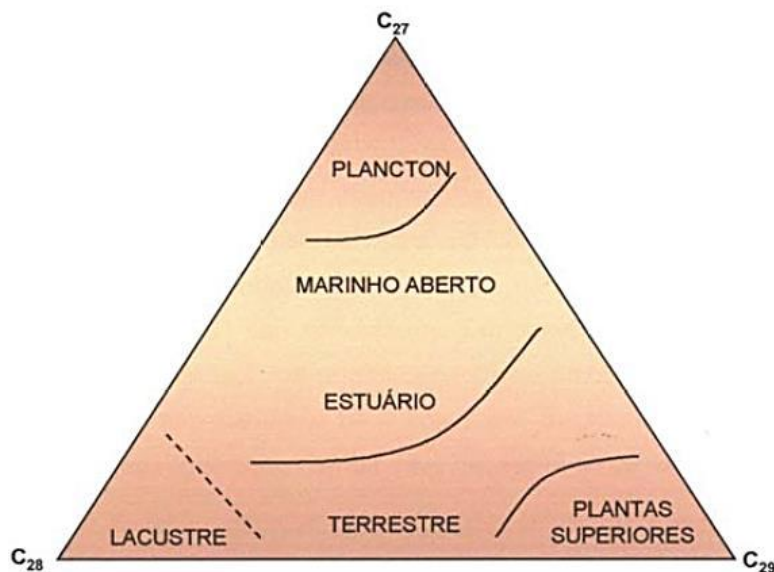


Figura 20 – Diagrama ternário dos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ esteranos. Suas concentrações relativas estão relacionadas a paleoambientes deposicionais. Fonte: Huang & Meschein, 1979, modificado por Chagas, 2012.

Esteranos podem ser suscetíveis a rearranjos moleculares. Denominados de esteranos rearranjados ou simplesmente diasteranos, são formados pela catálise ácida dos esteroides, resultando em diasteranos de isomeria 13 β (H), 17 α (H)20S e 13 α (H), 17 β (H)20S e 20R. Como argilominerais são sítios propícios para catálise ácida e conseqüentemente rearranjos, paleoambientes com folhelhos tendem a possuir grande quantidade de diasteranos comparados a paleoambientes onde predominam rochas carbonáticas. (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

3.3.7. Fácies orgânica

O conceito de fácies orgânica adotado nesse trabalho é o proposto por Jones (1987), que a define como uma subdivisão mapeável de uma determinada unidade estratigráfica, distinguível das subdivisões adjacentes pelas características dos seus constituintes orgânicos. Segundo essa definição, a caracterização geoquímica do querogênio é o método mais confiável e representativo de identificação das diferentes fácies orgânicas, havendo uma sobreposição entre os conceitos de fácies e dos tipos de querogênio, embora não sejam termos equivalentes.

Jones (1987) define sete fácies orgânicas de acordo com os parâmetros Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO) (Tabela 1), em substituição ao uso das razões elementares H/C e O/C devido à praticidade e custos relativamente menores da pirólise *Rock-Eval*. Entretanto, o autor salienta a imprecisão do equipamento, sugerindo a redundância de análises utilizando as razões H/C e avaliações microscópicas para confirmação de cada fácies orgânica. Como o estudo desse trabalho não engloba análises organopalinológicas sob microscopia, dados de biomarcadores saturados foram utilizados como suporte nas interpretações.

Jones (1987) definiu sete fácies orgânicas (A, AB, B, BC, C, CD e D), descritas sucintamente abaixo:

- Fácies orgânica A (H/C \geq 1,45; IH > 850; T_{max} \approx 450°C): fácies muito rica em conteúdo orgânico de alta qualidade, bem laminada e de ocorrência relativamente rara.

Composta predominantemente de matéria orgânica amorfa e algas (*Botryococcus* e *Tasmanites*). É geralmente encontrada em lagos alcalinos com condições de fundo anóxicas persistentes. A quantidade de matéria orgânica de origem terrestre é desprezível;

- Fácies orgânica AB (H/C 1,35 – 1,45; IH 650 – 850): fácies laminada rica em matéria orgânica derivada de algas e/ou bactérias. Possui pequenas quantidades de matéria orgânica terrestre, ocorrendo geralmente no depocentro de grandes lagos em regime anóxico persistente;

- Fácies B (H/C 1,15 – 1,35; IH 400 – 650): contém maior quantidade de matéria orgânica terrestre em relação à fácies AB, além de matéria orgânica amorfa residual. Ocorre na forma laminada ou acamadada. É a fácies mais amplamente distribuída e de maior importância na geração de óleo;

- Fácies BC (H/C 0,95 – 1,15; IH 250 – 400): depositada sob coluna d'água óxica ou intermitentemente anóxica, em ambientes lacustres ou marinhos. Consiste geralmente em uma mistura de material terrestre parcialmente degradado e matéria orgânica algálica;

- Fácies C (H/C 0,75 – 0,95; IH 125 – 250): dominada quase inteiramente por matéria orgânica terrestre em diversos estágios de oxidação. É uma fácies com potencial de geração de hidrocarbonetos gasosos;

- Fácies CD (H/C 0,60 – 0,75; IH 50 - 125): fácies contendo matéria orgânica terrestre moderada a altamente oxidada, com alguma quantidade de matéria orgânica residual supermatura de uma maturação térmica anterior. Ocorre em carbonatos pouco oxidados e em sequências clásticas;

- Fácies D (H/C < 0,60; IH < 50): composta de matéria orgânica altamente oxidada ou redepositada. Ocorre em ambientes deposicionais diversos, variando de oceanos profundos a ambientes terrestres.

Tabela 1 – Fácies orgânicas A – D proposta por Jones (1987) e seus respectivos tipos de matéria orgânica.

<u>Organic Facies</u>	<u>H/C at %R_O ≈ 0.5</u>	<u>Pyrolysis Yield^a</u>		<u>Dominant Organic Matter</u>
		<u>HI</u>	<u>OI</u>	
A	≥ 1.45	> 850	10 - 30	Algal; Amorphous
AB	1.35 - 1.45	650 - 850	20 - 50	Amorphous; Minor Terrestrial
B	1.15 - 1.35	400 - 650	30 - 80	Amorphous; Common Terrestrial
BC	.95 - 1.15	250 - 400	40 - 80	Mixed; Some Oxidation
C	.75 - .95	125 - 250	50 - 150	Terrestrial; Some Oxidation
CD	.60 - .75	50 - 125	40 - 150+	Oxidized; Reworked
D	≤ .6	< 50	20 - 200+	Highly Oxidized; Reworked

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os dados analíticos desse trabalho foram gerados pelos laboratórios da Gerência de Geoquímica do Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello da Petrobras (CENPES) em 2009 e disponibilizados pelo Dr. André Luiz Durante Spigolon. São eles:

- a) Teores de Carbono Orgânico Total (COT);
- b) Teores de Enxofre Total (S);
- c) Parâmetros da Pirólise *Rock-Eval* (S_1 , S_2 , S_3 , T_{max} , IH, IO e IP);
- d) Razões isotópicas $\delta^{13}C$;
- e) Parâmetros globais (*n*-alcanos, isoprenoides);
- f) Biomarcadores saturados (terpanos e esteranos);
- g) Cromatogramas íon m/z 85;
- h) Fragmentogramas íons m/z 191 e m/z 217.

Os dados analíticos são de 15 amostras de uma frente de lavra de aproximadamente nove metros da mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé localizada em Tremembé, São Paulo (Figuras 22 e 23).

4.2 Métodos

Primeiramente foram delimitadas fácies orgânicas de acordo com os valores de IH, IO e COT conforme Jones (1987). A seguir, foram confeccionados diagramas ternários sat/aro/NSO para avaliação da composição química e maturidade térmica dos extratos, diagrama tipo Van Krevelen para identificação dos tipos de querogênio e perfis geoquímicos com os dados de COT, S, RI, S_1 , S_2 , S_3 , T_{max} , IH e IO para melhor visualização da quimioestratigrafia do intervalo. Análise dos cromatogramas e fragmentogramas íons m/z 85, 191 e 217 foram feitas a fim de identificar origem dos tipos de matéria orgânica, condições redox de fundo e maturidade térmica.

A seguir, será descrita a fundamentação teórica de cada análise geoquímica, os procedimentos e o fluxo analítico adotados pelos laboratórios da Gerência de Geoquímica Orgânica (Figura 21).

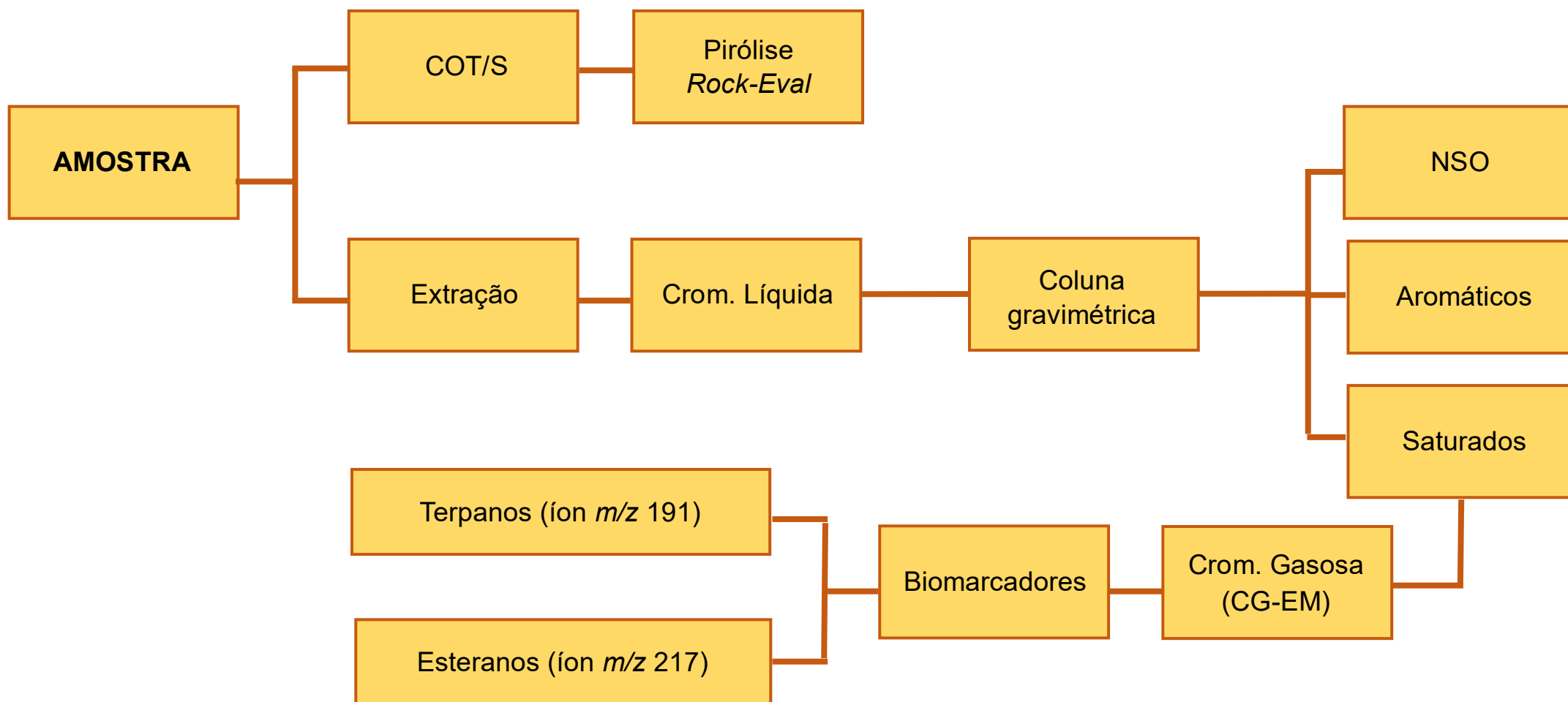


Figura 21 – Fluxo das análises geoquímicas adotado nos laboratórios de Geoquímica Orgânica do CENPES.



Figura 22 – Frente de lavra da Formação Tremembé na Mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé LTDA. Fonte: Spigolon, Rocha & Ibanez, 2021.

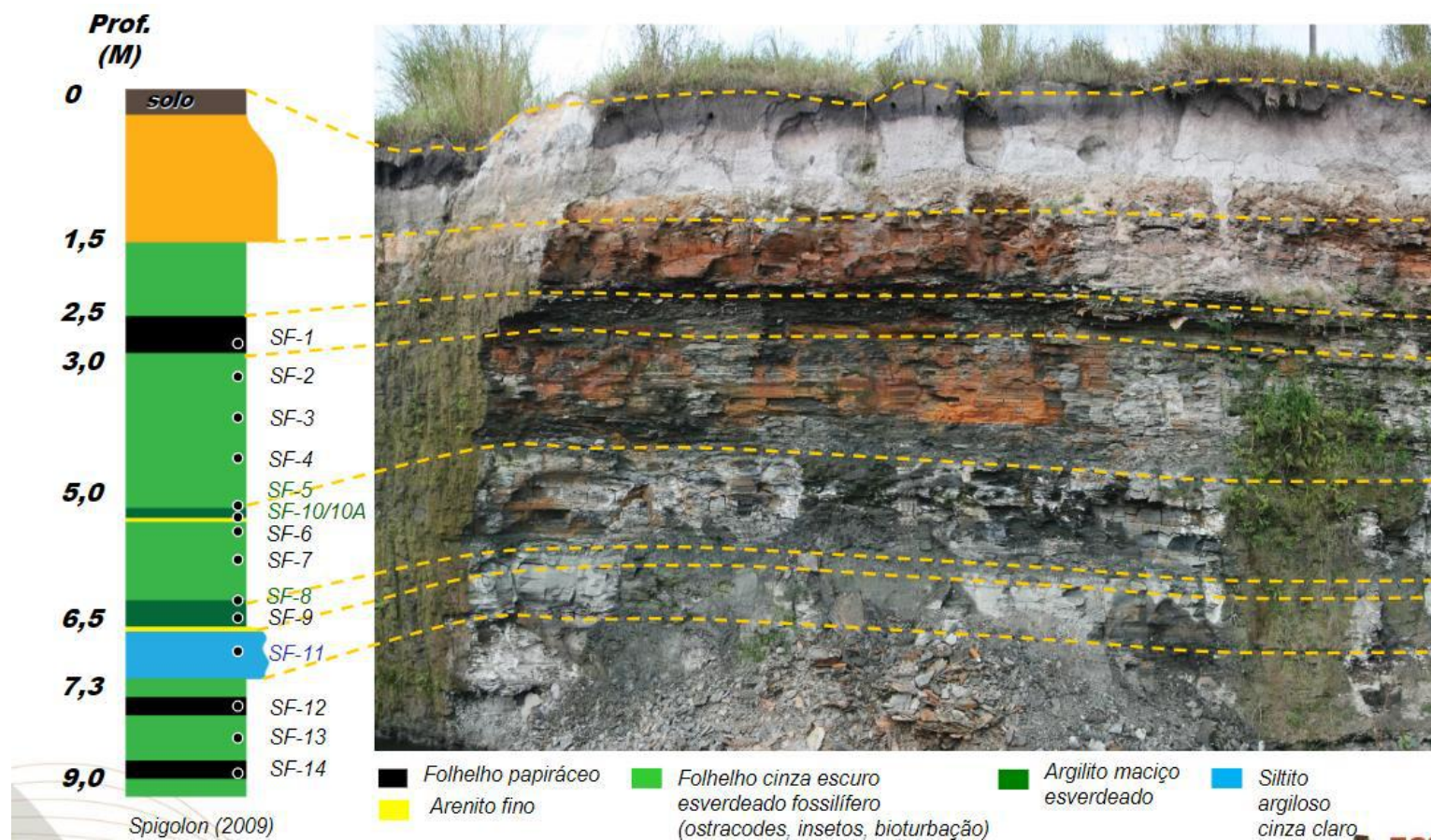


Figura 23 - Frente de lavra da Mineradora Sociedade Extrativa Santa Fé e pontos de coleta das quinze amostras analisadas. Fonte: Spigolon, Rocha & Ibanez, 2021.

Tabela 2 – Valores de COT, enxofre total (S) e Resíduo Insolúvel (RI) das 15 amostras analisadas.

Amostra	Prof. (m)	COT (%)	S (%)	RI (%)
SF-01	2,9	24,8	0,99	96
SF-02	3,4	10,87	0,51	92
SF-03	3,9	9,92	0,52	96
SF-04	4,4	7,36	0,39	96
SF-05	4,9	0,99	0,31	92
SF-10	5,2	1,32	1,09	92
SF-10A	5,25	1,04	0,9	96
SF-06	5,4	14,19	0,36	92
SF-07	5,9	13,57	0,38	88
SF-08	6,4	2,15	0,21	92
SF-09	6,6	2,07	0,3	88
SF-11	6,9	2,37	0,21	88
SF-12	7,6	16,35	1,38	93
SF-13	8,3	10,67	0,95	88
SF-14	8,8	7,53	0,18	92

Tabela 3 – Parâmetros da pirólise *Rock-Eval* das 15 amostras analisadas.

Amostra	Prof. (m)	S ₁ (mg HC/g R)	S ₂ (mg HC/R)	S ₃ (mgCO ₂ /g R)	T _{max} (°C)	IH (mg CO ₂ / g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	IP
SF-01	2,9	2,81	189,71	1,77	439	764,96	7,14	0,01
SF-02	3,4	0,66	76,36	1,14	435	702,48	10,49	0,01
SF-03	3,9	1,98	67,19	1,11	438	677,32	11,19	0,03
SF-04	4,4	1,11	44,43	1,11	435	603,67	15,08	0,02
SF-05	4,9	0,09	1,55	0,96	431	155,94	96,58	0,05
SF-10	5,2	0,22	2,62	0,69	437	198,48	52,27	0,08
SF-10A	5,25	0,19	1,36	0,53	429	130,77	50,96	0,12
SF-06	5,4	1,95	102,58	1,77	431	722,90	12,47	0,02
SF-07	5,9	3,36	77,68	1,86	432	572,44	13,71	0,04
SF-08	6,4	0,25	7,55	0,78	435	351,16	36,28	0,03
SF-09	6,6	0,24	8,76	0,55	431	423,19	26,57	0,03
SF-11	6,9	0,29	10,88	0,59	431	459,07	24,89	0,03
SF-12	7,6	2,15	121,31	1,18	436	741,96	7,22	0,02
SF-13	8,3	0,79	61,8	1,66	437	579,19	15,56	0,01
SF-14	8,8	1,8	49,1	1,02	363	652,06	13,55	0,04

Tabela 4 – Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ das 15 amostras analisadas.

Amostra	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
SF-01	2.90	-27,62
SF-02	3.40	-27,76
SF-03	3.90	-26,27
SF-04	4.40	-28,34
SF-05	4.90	-26,73
SF-10	5.20	-27,35
SF-10A	5.25	-27,18
SF-06	5.40	-26,93
SF-07	5.90	-23,69
SF-08	6.40	-26,01
SF-09	6.60	-25,64
SF-11	6.90	-27,72
SF-12	7.60	-27,04
SF-13	8.30	-28,09
SF-14	8.80	-28,27

Tabela 5 – Massas dos extratos obtidos pela extração Soxhlet e de suas respectivas frações separadas por Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC) e coluna gravimétrica.

Amostra	Prof. (m)	% Perda	% Sat.	% Aro.	% NSO	% Sat. Norm.	% Aro. Norm.	% NSO Norm.	Amostra analisada (mg)	Peso Sat. (mg)	Peso Aro. (mg)	Peso NSO (mg)
SF-01	2,9	66,14	3,36	0,78	29,72	9,92	2,29	87,79	38,7	1,3	0,3	11,5
SF-02	3,4								6,8	0,4		
SF-03	3,9	47,16	6,99	21,5	24,35	13,24	40,69	46,08	38,6	2,7	8,3	9,4
SF-04	4,4								11,7	2,1		
SF-05	4,9								0,9	0,7		
SF-10	5,2								1,6	0,5		
SF-10A	5,25								1,2	0,3		
SF-06	5,4	38,68	1,97	1,97	57,38	3,21	3,21	93,58	30,5	0,6	0,6	17,5
SF-07	5,9	24,27	9,4	21,71	44,62	12,42	28,67	58,92	58,5	5,5	12,7	26,1
SF-08	6,4								3,9	0,6		
SF-09	6,6								6	0,7		
SF-11	6,9	50,39	3,66	3,51	42,44	7,38	7,08	85,54	65,5	2,4	2,3	27,8
SF-12	7,6	46,27	2,27	2,27	49,19	4,22	4,22	91,57	61,8	1,4	1,4	30,4
SF-13	8,3								9,1	0,7		
SF-14	8,8								10,1	1,2		

Tabela 6 – Alturas dos cromatogramas íon m/z 85 (alcanos).

Amostra	Prof. (m)	nC ₁₅	nC ₁₆	nC ₁₇	Pri	Phy	nC ₁₈	nC ₁₉	nC ₂₀	nC ₂₁	nC ₂₂	nC ₂₃	nC ₂₄	nC ₂₅	nC ₂₆	nC ₂₇	nC ₂₈	nC ₂₉	nC ₃₀	nC ₃₁	nC ₃₂	nC ₃₃	nC ₃₄	nC ₃₅	nC ₃₆	nC ₃₇	
SF-01	2,9		1	1	1	2	2	2	2	4	3	6	4	11	8	85	15	60	7	14	1	2					
SF-02	3,4		1	5	1	1	4	6	6	10	6	14	6	17	16	53	8	23	10	22	3	10					
SF-03	3,9	2	7	11	1	1	1	1	1	2	2	4	10	4	2												
SF-04	4,4	1	1	2	0	1	1	1	1	2	1	3	22	4	1												
SF-05	4,9			0	0	0	0	1	1	2	1	3	2	5	3	12	4	13	4	11	1	4	0	1	0		
SF-10	5,2			1	0	0	0	1	1	2	2	5	2	8	4	18	6	18	8	14	2	7	1	1			
SF-10A	5,25			1	0	0	1	3	3	5	4	9	7	18	14	50	17	42	15	31	6	16	2	4			
SF-06	5,4		1	4	1	1	2	3	3	4	3	8	4	15	8	73	17	44	13	25	3	8	1	2			
SF-07	5,9	1	1	3	1	1	1	1	1	2	1	3	14	4	1												
SF-08	6,4								0	0	0	2	1	3	2	17	4	11	3	7	1	3	0	1			
SF-09	6,6		1	3	1	1	1	1	1	3	1	3	2	5	3	19	9	21	9	18	2	6	1	1			
SF-11	6,9	1	1	1	1	1	0	0	0	8	1	1	0	2	1	5	5	10	13	20	13	5	1	1	0	1	
SF-12	7,6		6	14	1	4	4	5	5	9	7	12	8	22	14	106	29	77	18	33	4	9	1	2			
SF-13	8,3		1	3	1	0	1	2	2	3	2	3	2	4	2	15	8	13	11	12	2	4					
SF-14	8,8		2	5	1	1	2	2	2	4	3	5	4	10	9	38	14	39	15	33	5	14	2	3			

Tabela 7 – Razões pristano/fitano e IPC das 15 amostras analisadas.

Amostra	Prof. (m)	IPC	Pri/Phy	Pri/nC ₁₇	Phy/nC ₁₈
SF-01	2,9	5,24	0,50	1,00	1,00
SF-02	3,4	2,99	1,00	0,20	0,25
SF-03	3,9	1,17	1,00	0,09	1,00
SF-04	4,4	2,09	0,00	0,00	1,00
SF-05	4,9	3,29			
SF-10	5,2	2,90		0,00	
SF-10A	5,25	2,69		0,00	0,00
SF-06	5,4	3,78	1,00	0,25	0,50
SF-07	5,9	2,13	1,00	0,33	1,00
SF-08	6,4	3,80			
SF-09	6,6	2,74	1,00	0,33	1,00
SF-11	6,9	1,55	1,00	1,00	
SF-12	7,6	3,56	0,25	0,07	1,00
SF-13	8,3	1,91		0,33	0,00
SF-14	8,8	2,82	1,00	0,20	0,50

3.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)

A quantidade de carbono orgânico expresso como porcentagem em peso de rocha é chamada de Carbono Orgânico Total (COT). Tal quantidade é o balanço da biomassa disponível para acumulação, grau de degradação da matéria orgânica durante a deposição e taxa de sedimentação (Peters, Walters & Moldowan, 2005; Tissot & Weltes, 1984).

A determinação do valor de COT é feita em equipamento que promove combustão em atmosfera de oxigênio usando resíduo descarbonatado de uma amostra, ou seja, o material restante após remoção de carbonatos por digestão ácida (Figura 24). Essa análise é usualmente a primeira realizada na caracterização geoquímica de rochas.

Procedimento laboratorial

As amostras são pulverizadas em gral de ágata com pistilo e peneiradas em malha de 80 *mesh* (0,297 mm de abertura). Em seguida, são pesadas 250 mg de cada uma em barquinhas de cerâmica porosa para acidificação com HCl 32%, pingando o reagente com cuidado para evitar projeção de gotículas e controlar reação em casos de descarbonatação intensa. As barquinhas são então colocadas em um suporte de acrílico, onde permanecem em repouso em interior de capela durante 24 h para remoção dos carbonatos.

Findo o tempo de um dia, as barquinhas são lavadas cinco vezes com água destilada aquecida a fim de eliminar os cloretos formados e neutralizar o meio. Removido o excesso de água, as amostras passam por secagem em coifa contendo banho de luz durante 24 h.

Após secagem e resfriamento em temperatura ambiente, pesa-se novamente as barquinhas com as amostras descarbonatadas para cálculo do resíduo insolúvel (RI), isto é, a massa remanescente que não reagiu com o HCl, composto por matéria orgânica e fração mineral siliciclástica. O valor é a razão entre massa final (M_f) e massa final após descarbonatação (M_i).

$$RI = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad \text{Fórmula 2}$$

A análise do resíduo descarbonatado foi executada no analisador de carbono e pirólise LECO modelo SC-144DR (Figura 20), onde ocorre combustão dentro de um tubo cerâmico sob temperatura de 1350° C e medição dos gases CO₂ e SO₂ por radiação infravermelha. Para garantir a confiabilidade dos resultados, o equipamento foi calibrado previamente com padrão certificado do fabricante, utilizando triplicatas de 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg e 300 mg e comparando o resultado da alíquota de 250 mg com a curva de calibração.



Figura 24 – Analisador LECO SC-144DR: Fonte: Osorio & Blanco, 2012.

3.3.2 Pirólise *Rock-Eval*

Pirólise é definida como a decomposição térmica da matéria orgânica através da aplicação de calor na ausência de oxigênio. Consiste em uma técnica que simula a produção de hidrocarbonetos em condições laboratoriais controladas, sob temperaturas superiores às encontradas em subsuperfície a fim de acelerar as reações termoquímicas (Souza, 2004).

A pirólise *Rock-Eval*, desenvolvida por Espitalié *et al.* (1977), foi estabelecida como método padrão de pirólise para caracterização e avaliação de rochas geradoras. É uma técnica que permite avaliar rápida e preliminarmente o querogênio, dispensando todo o processo de isolamento por digestão ácida e separação gravimétrica, usualmente longo e custoso. O aquecimento gradual, à taxa de 25°C/min até 650°C, libera sucessivamente os hidrocarbonetos livres na rocha, hidrocarbonetos gerados pelo querogênio e o CO₂ (Tissot & Welte, 1984).

Os resultados da pirólise são registrados na forma de pirograma, onde são observados três picos: S₁, S₂ e S₃ (Figura 25).

O pico S₁ representa os hidrocarbonetos que podem ser termicamente destilados da rocha geradora (Peters, Walters & Moldowan, 2005). Corresponde à fração da matéria orgânica que efetivamente foi transformada em hidrocarbonetos, dada por mg HC/g de rocha (Tissot & Welte, 1984).

O pico S₂ representa os hidrocarbonetos formados pela degradação pirolítica do querogênio. É considerado como o potencial residual de geração de hidrocarbonetos, isto é, a fração da matéria orgânica não utilizada para geração de óleo e/ou gás, dado em mg HC/g de rocha (Peters, Walters & Moldowan, 2005; Tissot & Welte, 1984).

O pico S₃ representa a quantidade de CO₂ (mg CO₂/g de rocha) gerada durante a análise à temperatura de 390°C. Corresponde ao CO₂ liberado de componentes resistentes do querogênio (Peters, Walters & Moldowan, 2005; Mendonça Filho *et al.*, 2012).

A temperatura máxima (T_{max}) é a temperatura onde ocorre a geração máxima de hidrocarbonetos no pico S₂, considerado um parâmetro de avaliação do estágio de maturação térmica (Mendonça Filho *et al.*, 2012).

Outros parâmetros podem ser obtidos a partir da integração dos valores de COT e dos picos S₁, S₂ e S₃, como o Índice de Hidrogênio (IH), Índice de Oxigênio (IO) e Índice de Produtividade (IP) (Tabela 9). O Índice de Hidrogênio é a quantidade de compostos orgânicos pirolisáveis do pico S₂ em relação ao COT da amostra, expressa em mg HC/g COT. O Índice de Oxigênio corresponde à quantidade de dióxido de carbono do pico S₃ em relação ao COT, dada em mg CO₂/g de COT.

Os valores de IH e IO podem ser integrados em uma versão modificada do Diagrama Van Krevelen, gráfico utilizado para identificação do tipo de querogênio, maturidade térmica e potencial de geração de hidrocarbonetos. Como o IH pode ser subestimado em rochas com potencial de geração alto, a razão elementar H/C deve ser usada em conjunto com o IH para medidas do potencial gerador mais acuradas (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

Tabela 9 – (a) Potencial gerador (quantidade) de rocha geradora imatura, (b) tipo de querogênio e produtos expelidos (qualidade) e (c) maturidade térmica. Fonte: Peters & Cassa, 1994).

Potential (quantity)	TOC (wt.%)	Rock-Eval (mg/g rock)		Bitumen (ppm)	Hydrocarbons (ppm)
		S1	S2		
Poor	<0.5	<0.5	<2.5	<500	<300
Fair	0.5–1	0.5–1	2.5–5	500–1000	300–600
Good	1–2	1–2	5–10	1000–2000	600–1200
Very good	2–4	2–4	10–20	2000–4000	1200–2400
Excellent	>4	>4	>20	>4000	>2400

(a)

Kerogen (quality)	Hydrogen index (mg hydrocarbon/g TOC)	S2/S3	Atomic H/C	Main product at peak maturity
II	300–600	10–15	1.2–1.5	Oil
II/III	200–300	5–10	1.0–1.2	Oil/gas
III	50–200	1–5	0.7–1.0	Gas
IV	<50	<1	<0.7	None

(b)

Maturity	Maturation			Generation		
	R _o (%)	T _{max} (°C)	TAI	Bitumen/TOC*	Bitumen (mg/g rock)	Production index (S1/(S1+S2))
Immature	0.20–0.60	<435	1.5–2.6	<0.05	<50	<0.10
Mature						
Early	0.60–0.65	435–445	2.6–2.7	0.05–0.10	50–100	0.10–0.15
Peak	0.65–0.90	445–450	2.6–2.7	0.15–0.25	150–250	0.25–0.40
Late	0.90–1.35	450–470	2.9–3.3	–	–	>0.40
Postmature	>1.35	>470	>3.3	–	–	–

(c)

Procedimento laboratorial

As amostras utilizadas na pirólise *Rock-Eval* foram secas, pulverizadas e peneiradas em malha de 80 *mesh*. A massa utilizada de cada amostra é variável, dependendo dos seus respectivos valores de COT:

- a) COT menor ou igual a 2%, pesar 150 ± 1 mg;
- b) COT menor ou igual a 4%, pesar 100 ± 1 mg;
- c) COT menor ou igual a 7%, pesar 50 ± 1 mg;
- d) COT menor ou igual a 12%, pesar 30 ± 1 mg;
- e) COT maior que 12%, pesar 10 ± 1 mg.

A análise foi executada pelo pirolisador *Rock-Eval 6*. As amostras foram colocadas em cadinhos de aço e aquecidas gradativamente até a temperatura de 650°C em atmosfera inerte. Os hidrocarbonetos destilados do pico S_1 e os gerados pela degradação térmica do querogênio do pico S_2 foram detectados pelo Detector de Ionização em Chama (DIC), enquanto o CO_2 relativo ao S_3 foi identificado por detector infravermelho. Para garantir a confiabilidade dos resultados, a cada dez amostras, uma amostra padrão IFP 160 000 de 65 ± 1 mg foi analisada.

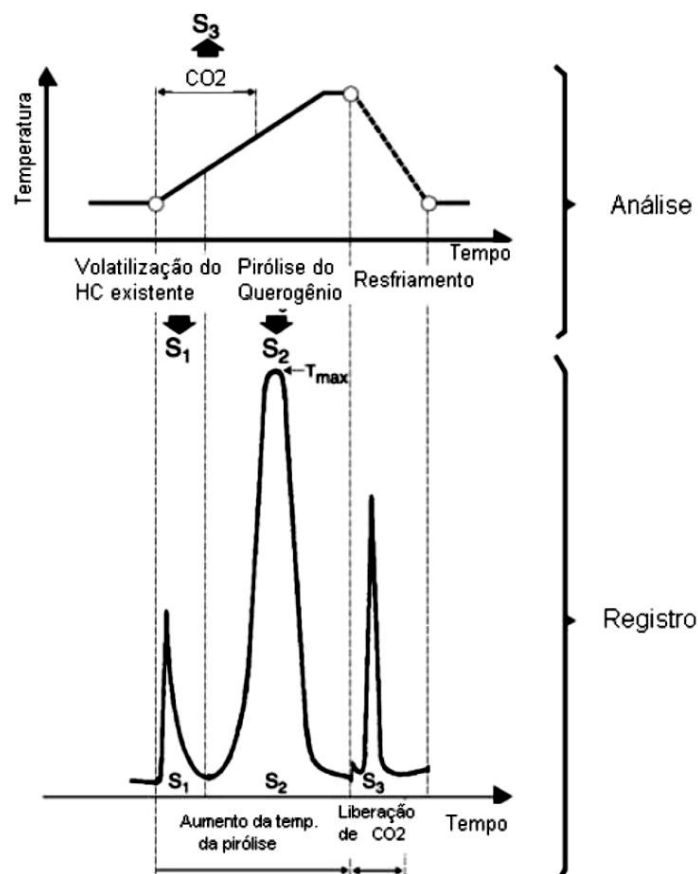


Figura 25 – Ciclo de análise da pirólise *Rock-Eval* e registro dos principais parâmetros. Fonte: Tissot & Welte, 1984.

3.3.3 Extração de matéria orgânica

Os biomarcadores presentes em petróleos e extratos devem ser previamente isolados e concentrados para análise, já que eles ocorrem em baixas quantidades nesses materiais. Para tanto, procede-se primeiramente com a extração da matéria orgânica solúvel (betume) presente nas rochas com o uso de solventes orgânicos ultrapuros para evitar contaminação, como o diclorometano PA. Os métodos mais comuns para extração do betume são o Soxhlet (extração com solvente orgânico quente) e a Extração Acelerada por Solvente (ASE).

O extrato obtido pelos métodos acima é direcionado à cromatografia líquida, onde a separação de suas frações é feita baseada nas polaridades específicas de cada composto conforme interações das fases estacionárias e móveis. O método de extração das amostras deste trabalho foi o Soxhlet, que foram fracionadas pela Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC). Somente a fração saturada dos biomarcadores foi analisada.

Procedimento laboratorial

Os extratos são obtidos a partir das amostras pulverizadas, peneiradas a 60 *mesh* (2,83 mm a 0,25 mm) e previamente secas em estufa à temperatura de 50°C. As massas são inseridas em cartuchos extratores e colocadas no sistema Soxhlet acoplado a um condensador e a um balão contendo tiras de cobre. Preenche-se o balão com aproximadamente 230 ml de diclorometano e aquece-se o sistema Soxhlet à 57°C em manta durante 24 h sob refluxo. Ao final do processo, o extrato retido no condensador é evaporado e concentrado em Turbovap à 60°C, quando fica pronto para separação das suas frações através de Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC).

3.3.4 Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC)

O extrato obtido por solventes orgânicos pode ser separado através de Cromatografia Líquida em suas frações mais básicas: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (conhecidos também como compostos NSO). Essa técnica relativamente simples e de baixo custo fornece

parâmetros úteis na evolução térmica e tipo de matéria orgânica de uma rocha (Tissot & Welte, 1984).

A Cromatografia Líquida de Média Pressão é uma dentre várias técnicas cromatográficas em coluna preparativa. Devido à pressão sob qual a separação é efetuada, entre 5 e 20 bars, o método possibilita o uso de partículas menores no preenchimento da coluna e conseqüentemente o aumento da diversidade das fases estacionárias (Hostettmann & Terreaux, 2000).

A instrumentação de um sistema MPLC é composto pelos seguintes elementos (Figura 26):

- i) Bomba
- ii) Sistema de injeção
- iii) Coluna empacotada ou recheada
- iv) Sistema de detecção e registro
- v) Coletor de frações

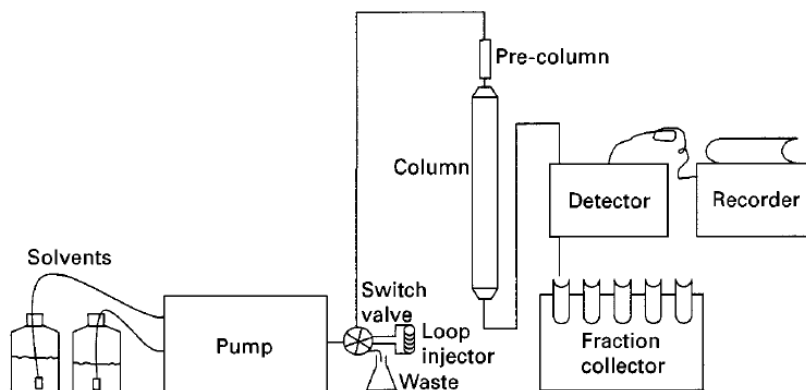


Figura 26 – Configuração típica de um sistema MPLC. Fonte: Hostettmann & Terreaux, 2000.

A amostra de extrato ou óleo, junto a um solvente líquido, é passada através de uma coluna preenchida com material adsorvente sólido. O fluxo coluna abaixo é proporcionado pela pressão de bomba, que não ultrapassa 20 bars em MPLC. Como cada composto da mistura (fase móvel) irá interagir de forma distinta com o material adsorvente (fase estacionária) conforme polaridade e afinidade química, haverá

separação de fases com o decorrer da análise (Malviya, Bansal, Prakash & Sharma, 2010).

Os compostos separados são detectados por dispositivo conectado a um microprocessador e a um *software* para aquisição e análise de dados. Eles serão exibidos como picos, sendo cada pico correspondente a um componente separado na cromatografia e sua área referente à concentração do composto na mistura (Malviya, Bansal, Prakash & Sharma, 2010).

Procedimento laboratorial

A técnica de Cromatografia Líquida de Média Pressão foi utilizada para separação dos extratos com massa superior a 5 mg. Para massas inferiores, a técnica de coluna gravimétrica foi aplicada.

Na técnica MPLC, preparam-se colunas cromatográficas de 20 cm de altura com sílica gel (0,040 – 0,063 mm) pré-ativada em mufla a 220°C durante 6 h. A seguir, preparam-se três fases móveis:

- i) hexano grau HPLC (eluente) para separação dos hidrocarbonetos saturados;
- ii) solução diclorometano:metanol 50:50 v/v (1:1) grau HPLC para separação dos hidrocarbonetos aromáticos;
- iii) solução diclorometano:metanol 70:30 v/v (7:3) grau HPLC para separação das resinas e asfaltenos.

Pesa-se até 30 mg de extrato e dilui-se este em 1 ml de hexano com seringa de vidro para solvente. A amostra diluída deve ser homogeneizada em vórtex antes da injeção automática.

Para injeção automática no sistema MPLC, o fluxo da bomba é ajustado para 3,4 ml/min. A mistura extrato/hexano pode então ser injetada na válvula de injeção, onde o ciclo automático irá separar as frações das amostras que são serão coletadas em béqueres. A fração saturada é reduzida até secura em capela durante 24 h e depois acondicionada e pesada em *vial* de 2ml.

Na técnica de coluna gravimétrica, preparam-se colunas adicionando 7 cm de sílica gel pré-ativada e um pedaço de algodão ou lã de vidro a fim de evitar vazamento da fase estacionária. A amostra a ser separada é diluída em frasco de pesagem com aproximadamente 0,5 ml de *n*-hexano e posteriormente agitada em vórtex a fim de homogeneizar a mistura. A amostra dissolvida é introduzida com pipeta *Pasteur* no topo da coluna, que deve ser preenchida com *n*-hexano grau HPLC, tomando cuidado para que a fase estacionária não seque. A coleta da fração saturada é feita em *vial* de vidro de 7 ml, que segue para secura e concentração conforme explicado na técnica MPLC.

3.3.5 Cromatografia em fase gasosa

A Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) é o método mais utilizado na separação e identificação dos biomarcadores (Peter, Walters & Moldowan, 2005).

A análise realizada em um sistema CG-EM executa seis funções (Figura 27):

- i) separação de componentes por cromatografia gasosa,
- ii) transferência dos componentes isolados para uma câmara ionizante do espectrômetro de massas,
- iii) ionização;
- iv) análise de massa;
- v) detecção dos íons e
- vi) aquisição, processamento e exibição dos dados em computador.

A fração do betume contendo compostos saturados é diluída em solvente e injetada em uma câmara, onde é vaporizada. A mistura vaporizada é carregada por um gás inerte (fase móvel), geralmente hélio ou hidrogênio, através de uma longa e fina coluna (0,20 – 0,25 de diâmetro; 30 – 60 m de comprimento), revestida internamente por um líquido não-volátil (fase estacionária). Os componentes da mistura são retidos pela fase estacionária ao longo da coluna de acordo com volatilidade e afinidade química de cada fase (Peters, Walters & Moldowan, 2005).

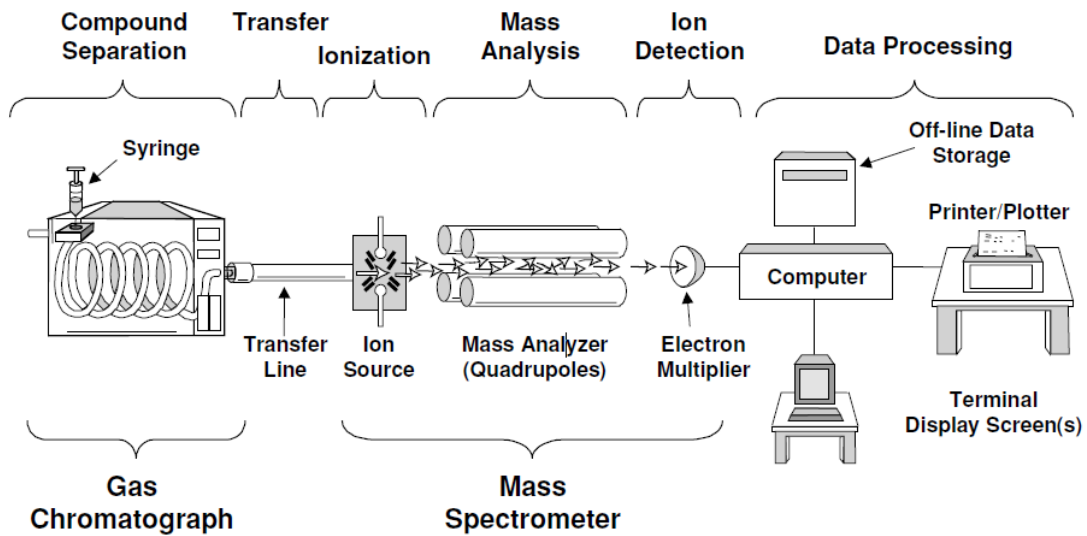


Figura 27 – Configuração típica de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas e seus principais sistemas e funções. Fonte: Peters, Walters & Moldowan, 2005.

Os componentes são transportados para uma câmara ionizante onde são bombardeados por uma corrente de elétrons de alta energia. Como as moléculas dos biomarcadores bombardeadas são muito instáveis, a maioria se fragmenta em íons de carga +1. Esses íons são separados com o uso de campo eletromagnético devido às diferentes massas moleculares e podem ser registrados em detector quanto as suas abundâncias relativas.

Outra forma de detecção de íons é pelo método Monitoramento Seletivo de Íons (MSI), pois cada tipo de biomarcador gera um íon característico: íon m/z 191 (terpanos) e íon m/z 217 (esteranos).

Procedimento laboratorial

A análise dos biomarcadores saturados foi realizada pelo cromatógrafo a gás Agilent 7890B acoplado à espectrometria de massas por Monitoramento Seletivo de Íons (MSI). Frações saturadas com menos de 5 mg não foram analisadas devido à massa muito reduzida.

As amostras são diluídas em *n*-hexano utilizando seringa na proporção 1 ml de solvente para cada 10 mg de amostra. Transfere-se a solução para um *vial* com

septo e prepara-se uma sequência de análise no software de controle OpenLab CDS Chemstation C.01.09.

Segue as condições cromatográficas do método de análise:

- i) Coluna: J&W DB-5, 60 m e 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 mm de filme;
- ii) Modo de injeção em splitless: 290 ml/min @ 1.50/min He;
- iii) Volume de injeção da amostra: 1 ml;
- iv) Temperatura do injetor: 300°C;
- v) Temperatura da interface: 300°C;
- vi) Gás de arraste: He;
- vii) Velocidade do gás de arraste: 33 cm/s;
- viii) Programação da temperatura: 55°C (2 min.); 20°C/min até 150°C; 1,50°C/min até 320°C (30 min.);
- ix) Tempo de análise: 140.08 min.

Condições do analisador de massas:

- i) Ionizador por impacto de elétrons – EI;
- ii) Energia cinética dos elétrons: 70 Ev;
- iii) Modo de operação: monitoramento seletivo de íons;
- iv) Velocidade de varredura: 0,5 scans/s;
- v) Tempo de *delay*: 20 min.;
- vi) Íons monitorados: 85, 149, 177, 191, 205, 217, 218, 221, 253, 259, 369, 370, 384, 398, 412, 426 e 440.

3.3.6. Isótopos estáveis

Os átomos de carbono que ocorrem na Terra podem ser encontrados sob a forma de três isótopos com as respectivas abundâncias: ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,11%) e uma quantidade ínfima de ^{14}C . A distribuição desses isótopos depende da composição isotópica original da matéria orgânica e do processo de fracionamento isotópico (Peters, Walters & Moldowan, 2005; Tissot & Welte, 1984).

O fracionamento isotópico é a capacidade de discriminar elementos com massas variadas, o que permite inferir processos físicos, químicos e biológicos aos quais um produto foi exposto (Cavalcante, 2021). Logo, o valor isotópico do $\delta^{13}\text{C}$ da

matéria orgânica depende dos seguintes fatores: fonte do carbono; efeitos isotópicos relacionados à assimilação do carbono em organismos vivos; efeitos isotópicos do metabolismo e biossíntese e comportamento do carbono em nível intracelular (Hayes, 1993 *apud* Bastos, 2017).

O valor do $\delta^{13}\text{C}$ é dado por:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \frac{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{amostra}} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{padrão}})]}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{padrão}}} \times 10^3 \quad \text{Fórmula 3}$$

onde o padrão aceito internacionalmente é o fóssil *Belemnitella americana* da Formação *PeeDee Belemnite* (PDB) do Cretáceo da Carolina do Sul, EUA. Valores negativos indicam enriquecimento no isótopo leve ^{12}C , enquanto valores positivos indicam enriquecimento no isótopo pesado ^{13}C (Cavalcante, 2021).

A análise isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ em amostras de óleo ou extrato é executada por um espectrômetro de massas por razão isotópica – IRMS, capaz de separar as frações de diferentes massas dos isótopos (Figura 28). Ao passar por um analisador elementar de fluxo contínuo (Flash EA), os elementos da amostra são separados e oxidados. O gás carbônico gerado é submetido à ionização na fonte de íons, os quais são acelerados através de um tubo curvo e defletidos por um campo eletromagnético conforme razão m/z de cada partícula. Assim, os isótopos de cada elemento são separados em correntes distintas dentro do tubo. O final do tubo contém coletores posicionados de tal forma que as correntes atingem simultaneamente cada um. As correntes são amplificadas, digitalizadas e transferidas para um computador, que calcula as razões isotópicas.

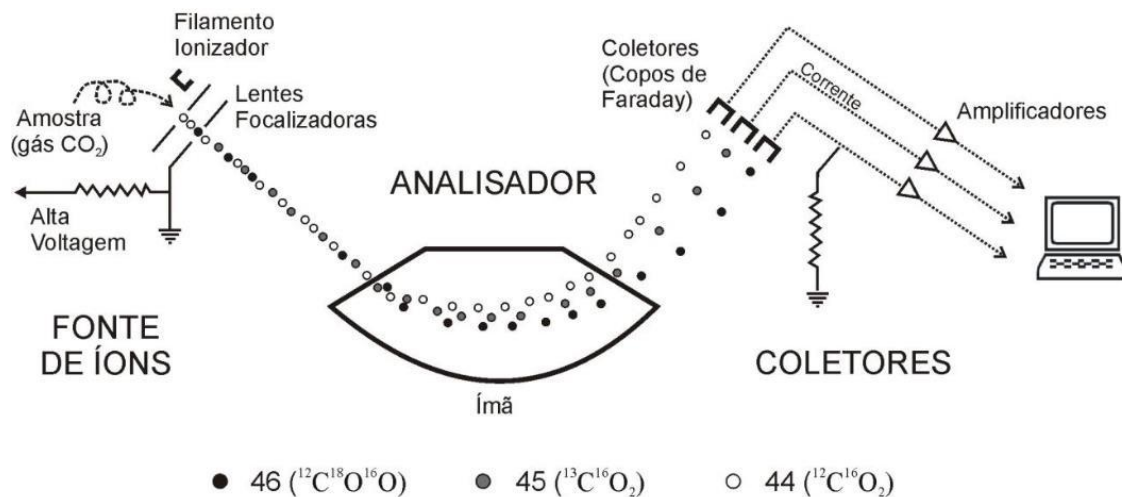


Figura 28 – Representação esquemática do funcionamento de um espectrômetro de massa de razão IRMS. Fonte: Caxito & Silva, 2015.

Segundo Meyers (1997), plantas superiores exibem valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -27‰ , e os valores isotópicos para algas terrestres são consistentes com os valores esperados para plantas superiores (Tabela 10). Segundo o mesmo autor, a matéria orgânica marinha apresenta valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -20‰ . Por outro lado, o valor isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ para organismos marinhos pode variar ao longo do tempo geológico entre -26 a -28‰ no Cretáceo (Dean *et al.*, 1986) ou -29 a -30‰ no Devoniano (Pereira *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2019).

Tabela 10 – Range isotópico em ‰ de alguns tipos de materiais. Fonte: Rosenbauer *et al.*, 2009.

Tipo	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) range
Plantas terrestres C3	-27 a -25
Plantas terrestres C4	-15 a -12
Plantas de água doce	-43 a -12
Plâncton de água doce	-42 a -24
Alga marinha	-22 (recente) a -19

Procedimento Laboratorial

A determinação da razão isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) do carbono total foi realizada a partir dos extratos obtidos pelo método Soxhlet. As análises foram executadas pelo

analisador elementar modelo Flash IRMS – EA IsoLink CN com o espectrômetro de massas modelo Delta V Plus (Thermo Scientific).

Antes da execução das análises, são avaliados a estabilidade, o *background*, o padrão secundário e a linearidade do sistema IRMS conforme padrão interno da gerência. O padrão primário utilizado é o óleo NBS 22 (internacional) e o padrão secundário é um óleo proveniente de um poço Petrobras calibrado contra o padrão primário.

Para a análise das amostras, pesa-se 0,13 mg \pm 0,01 mg com o auxílio de um capilar de vidro em cápsula de estanho. As cápsulas são inseridas no carrossel do injetor automático do analisador, sendo que uma alíquota do padrão é analisada a cada dez amostras.

Os resultados obtidos são avaliados conforme linearidade faixa de linearidade. Caso não estejam entre os valores mínimo e máximo, a análise deverá ser repetida ajustando a massa pesada de modo a diminuir ou aumentar a amplitude do sinal.

5 RESULTADOS

5.1 Fácies orgânica

Conforme classificação proposta por Jones (1987), é possível distinguir quatro fácies orgânicas na sucessão sedimentar em estudo: AB, B, BC e C. Sua distribuição é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Delimitação de fácies conforme parâmetros estabelecidos por Jones (1987).

Amostra	Prof. (m)	Litologia	COT (%)	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)
SF-01	2,9	folhelho papiráceo	24,8	764,96	7,14
SF-02	3,4	folhelho cinza escuro fossilífero	10,87	702,48	10,49
SF-03	3,9	folhelho cinza escuro fossilífero	9,92	677,32	11,19
SF-04	4,4	folhelho cinza escuro fossilífero	7,36	603,67	15,08
SF-05	4,9	folhelho cinza escuro fossilífero	0,99	155,94	96,58
SF-10	5,2	argilito esverdeado maciço	1,32	198,48	52,27
SF-10 ^a	5,25	argilito esverdeado maciço	1,04	130,77	50,96
SF-06	5,4	folhelho cinza escuro fossilífero	14,19	722,90	12,47
SF-07	5,9	folhelho cinza escuro fossilífero	13,57	572,44	13,71
SF-08	6,4	argilito esverdeado maciço	2,15	351,16	36,28
SF-09	6,6	argilito esverdeado maciço	2,07	423,19	26,57
SF-11	6,9	siltito argiloso cinza claro	2,37	459,07	24,89
SF-12	7,6	folhelho papiráceo	16,35	741,96	7,22
SF-13	8,3	folhelho cinza escuro fossilífero	10,67	579,19	15,56
SF-14	8,8	folhelho papiráceo	7,53	652,06	13,55

	Fácies AB
	Fácies B
	Fácies BC
	Fácies C

A fácies AB apresenta IH variando de 652,06 a 764,96 mg HC/g rocha. É composta por folhelhos cinza escuro e papiráceos, com teores de carbono orgânico muito elevados (7,53 a 24,8%). Sua ocorrência é observada no topo e na base do intervalo, onde ocorre de forma alternada com a fácies B.

A fácies B apresenta IH variando de 423,19 a 603,67 mg HC/g de rocha. Os valores de COT são mais baixos comparados à fácies AB (2,07 a 10,67%). Compreende argilitos esverdeados maciços, folhelhos cinza escuros, folhelhos papiráceos e siltito argiloso cinza claro. Essa fácies ocorre na parte mais basal do intervalo.

A fácies BC corresponde a somente uma amostra (SF-09). Trata-se de um argilito esverdeado maciço, IH de 351,16 mg HC/g rocha e 2,15% de COT.

A fácies C detém os menores valores de IH do intervalo, variando de 130,77 a 198,48 mg HC/g de rocha, além de IO relativamente altos, de 50,96 a 96,58 mg CO₂/g rocha. É composta por folhelho cinza escuro e argilito esverdeado maciço, situada na região mais central da sucessão sedimentar.

5.2 Diagrama tipo Van Krevelen

Os dados de Índice de Hidrogênio (IH) vs Índice de Oxigênio (IO) são apresentados no diagrama tipo Van Krevelen (Figura 29).

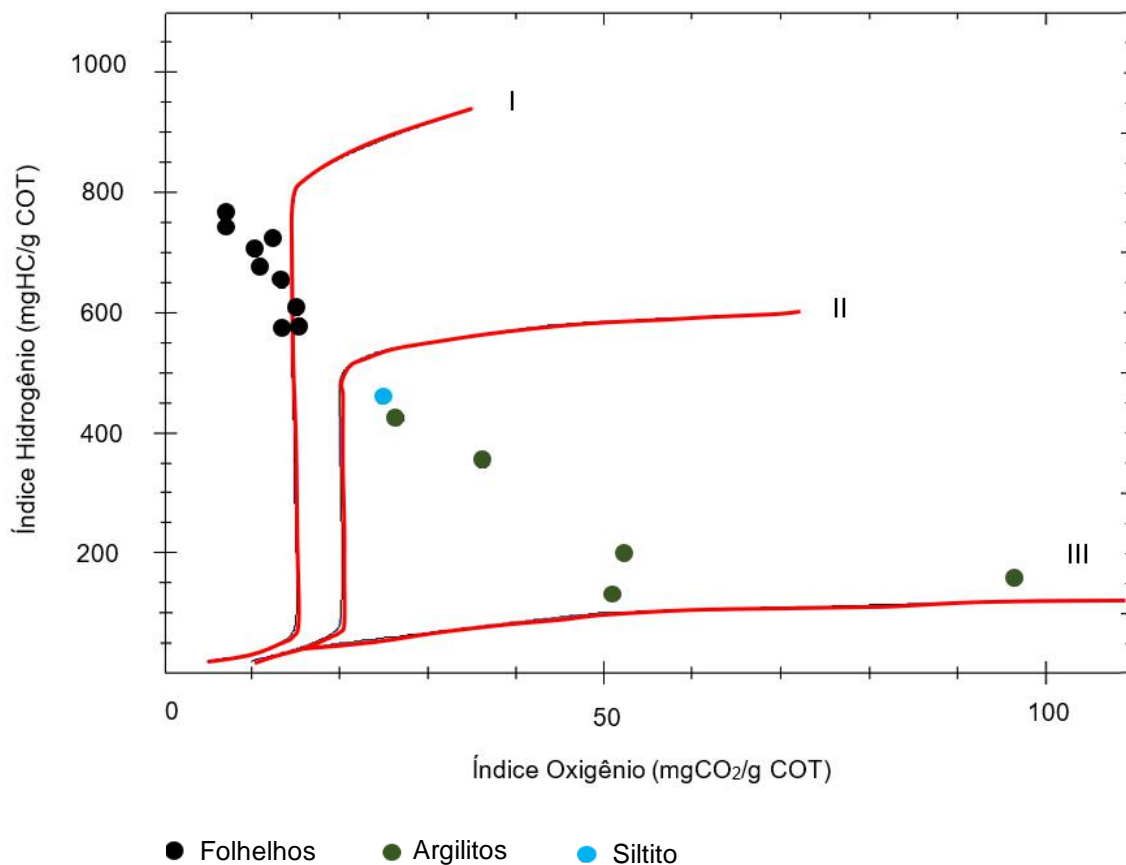


Figura 29 – Diagrama tipo Van Krevelen. Notar a correlação entre as amostras de folhelho e o querogênio tipo I e as amostras de argilito siltito aos tipos II e III.

5.3 Diagramas ternários sat/aro/NSO

A distribuição das frações saturadas dos extratos de cada amostra está representada na Figura 30. Somente as amostras SF-01, SF-03, SF-06, SF-07, SF-11 e SF-12 estão representadas nos diagramas, já que as demais não recuperaram massa suficiente de extrato para separação de suas frações em Cromatografia Líquida de Média Pressão (MPLC). A separação em coluna gravimétrica, método mais adequado para massas reduzidas, somente recuperou hidrocarbonetos saturados.

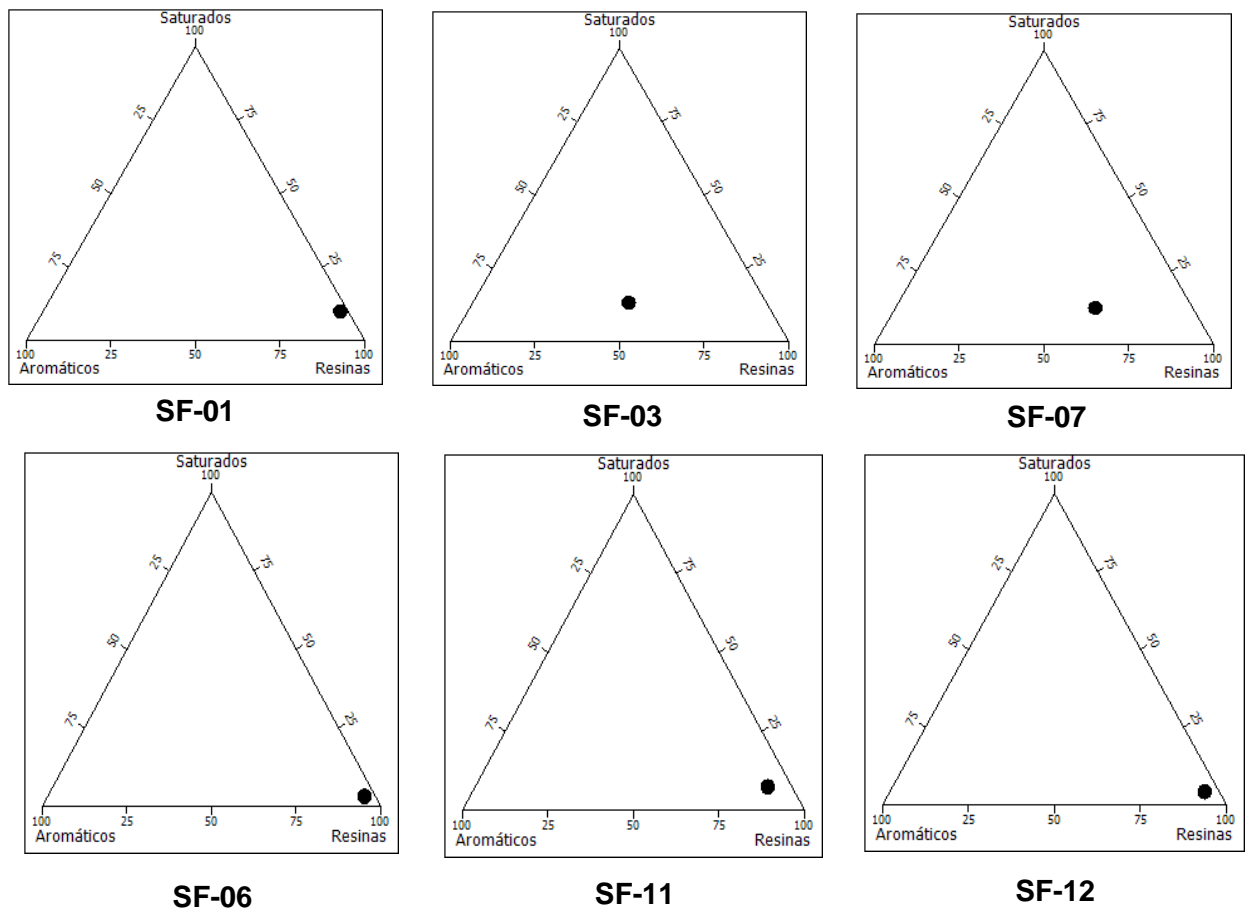


Figura 30 – Diagramas ternários saturados/aromáticos/resinas.

5.4 Perfis geoquímicos

A Figura 31 mostra os perfis dos principais parâmetros de COT e pirólise *Rock-Eval*.

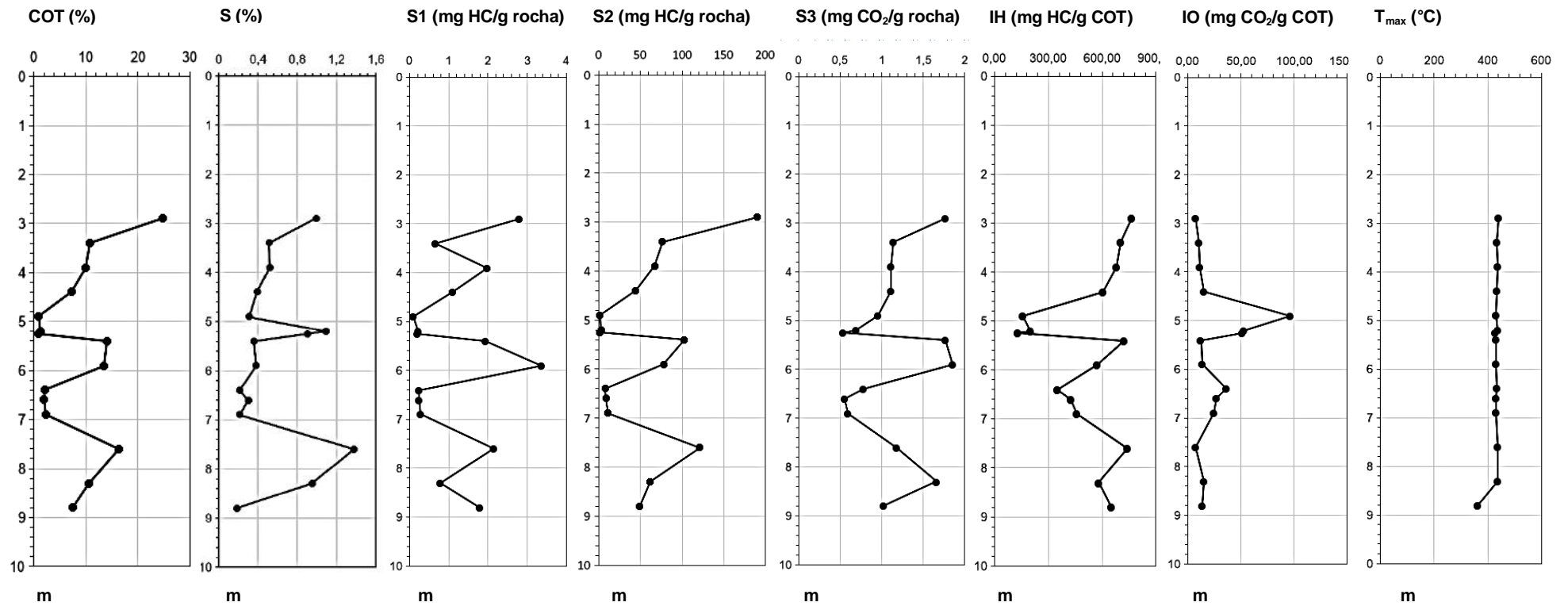


Figura 31 – Perfis geoquímicos dos principais parâmetros de COT e pirólise *Rock-Eval*.

6 DISCUSSÃO

Diante dos dados geoquímicos disponibilizados e dos resultados obtidos, é possível discutir as possíveis condições paleoambientais sob as quais os sedimentos da Formação Tremembé foram depositados.

Conforme apresentado na Tabela 2, o intervalo da Formação Tremembé em estudo é muito rico em matéria orgânica. Os teores de COT variam de 0,99 a 24,8%, enquanto os teores de enxofre total variam de 0,21 a 1,38%. Observa-se que os maiores valores de COT e S estão relacionados aos folhelhos cinza escuros fossilíferos e papiráceos característicos da Formação Tremembé, sugerindo condições de fundo anóxicas que possibilitaram uma boa preservação da matéria orgânica. O resíduo insolúvel, entre 88 e 96%, é condizente com o intervalo litoestratigráfico de composição predominantemente siliciclástica tal qual é a Formação Tremembé, composta basicamente por rochas pelíticas. Considerando apenas os teores de COT, as amostras analisadas são potencialmente geradoras de hidrocarbonetos, cujo potencial de geração varia entre bom e excelente (Peter & Cassa, 1994).

Os parâmetros da pirólise *Rock-Eval* representados no diagrama Van Krevelen mostram predominância de querogênio tipo I (IH > 600 mg HC/g COT). Segundo Peters, Walters & Moldowan (2005), o querogênio tipo I é composto majoritariamente por matéria orgânica algálica rica em lipídios (em geral algas dos gêneros *Botryococcus*, *Pediastrum* e *Tasmanites*) que foi retrabalhada por ação bacteriana, geralmente encontrada em ambientes lacustres. Segundo Mendonça Filho *et al.* (2009) e Chagas (2012), o querogênio tipo I da Formação Tremembé está relacionado às algas dos gêneros *Botryococcus* e *Pediastrum* e à matéria orgânica amorfa (MOA). Há uma forte correlação entre esse tipo de querogênio e as amostras de folhelhos, cujos IH são particularmente mais elevados no topo e na base do intervalo.

O querogênio tipo II é o segundo mais frequente (IH 300 – 600 mg HC/ g COT). Origina-se da mistura de material fitoplanctônico, zooplanctônico e bacteriano, geralmente associado a ambientes marinhos (Peters, Walters & Moldowan, 2005). Já o querogênio tipo III (IH 50 – 200 mg HC/g COT) é originado de plantas terrestres

superiores. Observa-se a presença do querogênio tipo III exclusivamente na região central do intervalo, onde o Índice de Oxigênio é relativamente alto.

A distribuição das fácies AB, B, BC e C segundo Jones (1987) (Figura 32 e 33) aponta para uma ciclicidade deposicional que pode refletir variações climáticas durante a deposição da Formação Tremembé. As fácies AB e B intercaladas na porção basal do perfil sugerem uma maior contribuição de matéria orgânica amorfizada de origem lacustre e, secundariamente, material terrestre, depositadas sob condições de fundo anóxicas, clima árido e lâmina d'água rasa. Segundo Spigolon, Rocha & Ibanez (2021), valores elevados de COT e IH encontrados nessas fácies são típicos de lago raso. Uma lâmina d'água rasa em clima árido implica alta luminosidade, alta salinidade e pouca perturbação por influxo sedimentar, o que favorece proliferação de fitoplâncton como algas eurialinas do gênero *Botryococcus* (Mendonça Filho et al., 2009). A fácies C, restrita à região mais central, aponta uma contribuição significativa de matéria orgânica terrestre de plantas superiores, provavelmente oxidada devido aos valores elevados de IO, clima úmido que favoreceu o influxo sedimentar e lâmina d'água profunda. A fácies AB reaparece no topo indicando o retorno do clima árido. Considerações sobre o clima também podem ser feitas utilizando as razões isotópicas de carbono orgânico $\delta^{13}\text{C}$, conforme será visto a seguir.

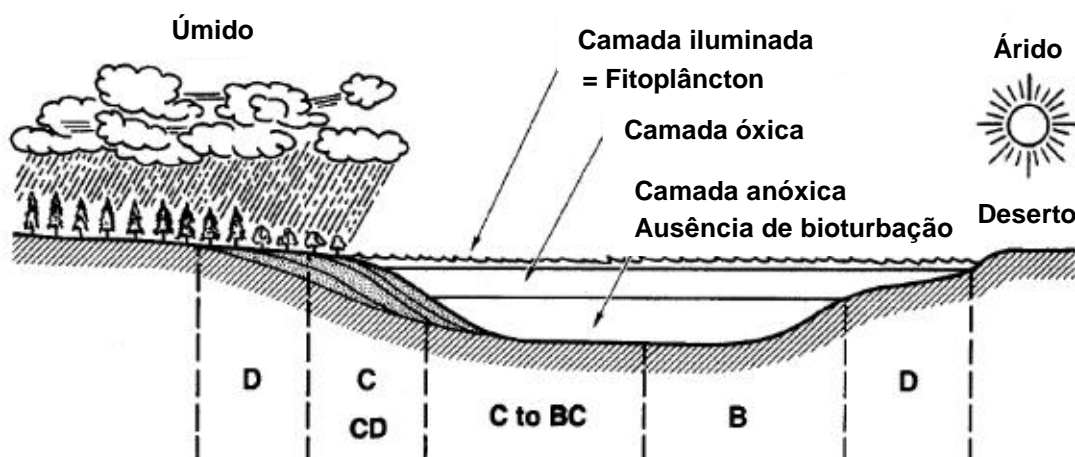


Figura 32 - Ilustração esquemática dos diferentes ambientes deposicionais nos quais as fácies orgânicas se originam. Fonte: Modificado de Jones, 1987.

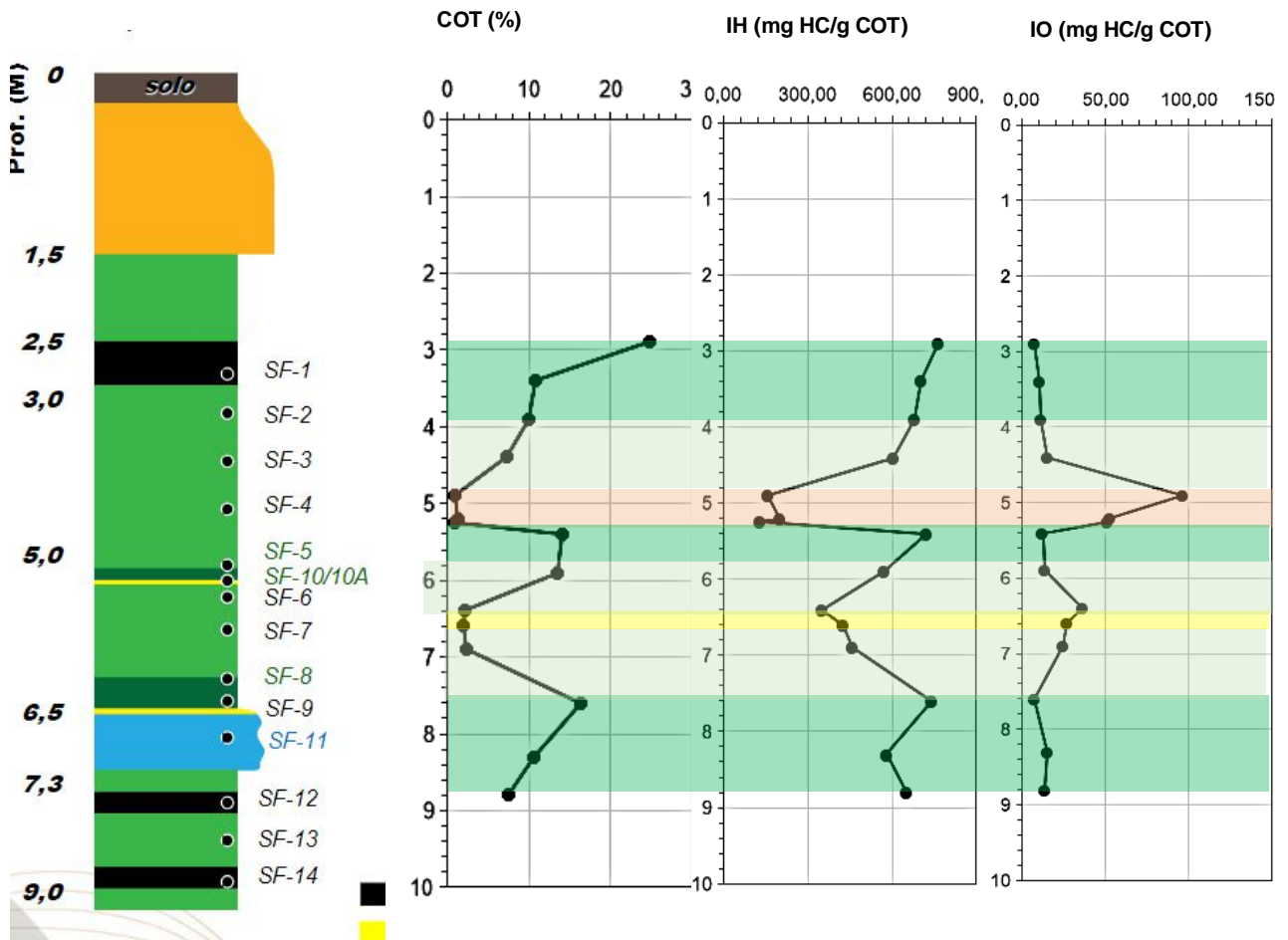


Figura 33 – Distribuição das fácies e dos dados geoquímicos ao longo do perfil.

As razões isotópicas de carbono orgânico $\delta^{13}\text{C}$ dos extratos podem refletir o fracionamento isotópico provocado por fenômenos naturais, como por exemplo a evaporação. Valores mais positivos da seção sedimentar podem indicar enriquecimento no isótopo ^{13}C devido à evaporação do isótopo mais leve ^{12}C , mais provável num contexto de clima árido. Por outro lado, os valores mais negativos apontam uma depleção no isótopo ^{13}C , mais provável em um clima úmido que possibilitou a retenção do isótopo ^{12}C . Os valores das razões isotópicas (-28,34‰ a -23,69‰) são consistentes com os dados da literatura e dos dados geoquímicos para matéria orgânica algálica e de plantas terrestres superiores, em torno de -27‰ (Pereira *et al.*, 2010; Rodrigues *et al.*, 2019).

A T_{max} varia de 363 a 438°C, indicativo de matéria orgânica imatura à maturidade térmica incipiente (Peter & Cassa, 1994). O Índice de Produção (IP), expresso por $S_1/(S_1 + S_2)$, também confirma a imaturidade térmica, visto que todos os

valores são menores que 0,10. Logo, infere-se que as rochas desse intervalo da Formação Tremembé alcançaram provavelmente o fim da diagênese, pouco soterramento e temperaturas próximas a 50°C.

A distribuição das frações dos extratos orgânicos observada nos diagramas ternários mostra uma preponderância significativa dos compostos aromáticos e NSO em detrimento dos saturados. Segundo Gaglianone & Trindade (1988), a composição dos extratos e a proporção de suas frações são parâmetros úteis que permitem avaliar o estágio de maturação térmica das amostras. Por exemplo, altas concentrações de compostos NSO indicam baixa maturidade térmica, já que os grupos funcionais dessa fração tendem a desaparecer conforme aumento da maturação (Chagas, 2012). Além disso, a razão hidrocarbonetos saturados/hidrocarbonetos aromáticos (%sat/aro) tende a aumentar concomitantemente ao aumento da maturação (Tissot & Welte, 1984). Dessa forma, as baixas razões %sat/aro e as altas concentrações de NSO observadas no intervalo indicam, mais uma vez, baixa maturidade térmica.

Em relação aos *n*-alcanos detectados nos extratos, foram encontrados compostos *n*C₁₅ a *n*C₃₇ (Figura 34). A distribuição dos picos nos cromatogramas mostra predominância dos alcanos normais de alto peso molecular entre *n*C₂₃ e *n*C₃₃, característica que sugere matéria orgânica de origem terrestre. O Índice Preferencial de Carbono (IPC) de todas as amostras é maior que 1, demonstrando a prevalência dos *n*-alcanos de número ímpar sobre os pares e, portanto, baixa maturidade térmica.

As razões Pr/Ph são inferiores a 1,0, o que sugere um paleoambiente predominantemente redutor. As razões Pr/*n*C₁₇ e Ph/*n*C₁₈ também são menores que 1,0. Segundo Lijmbach (1975), óleos de rochas geradoras que apresentam Pr/*n*C₁₇ < 0,5 denotam ambiente deposicional em mar aberto, informação que vai de encontro ao que sugere os dados geoquímicos apresentado até então, isto é, um paleoambiente lacustre. Uma provável explicação para essa discordância pode estar ligada à salinidade do paleolago, que poderia apresentar uma assinatura geoquímica semelhante ao meio salino marinho.

Em relação ao fragmentograma íon *m/z* 191, foram detectados terpanos tricíclicos Tr19 a Tr22. Nenhum tipo de terpano foi encontrado nas amostras SF-03 e SF-07, assim como nenhum terpano tetracíclico. Referente aos terpanos pentacíclicos, foram observados os seguintes biomarcadores: hopanoides H₂₈ a H₃₀,

moretanos H₂₉ e H₃₀, homohopanos H₃₁ de configurações R e S, norhopanos C₂₉ e C₃₀ e compostos Tm e Ts. Somente o não-hopanoide gamacerano (GAM) foi detectado, cuja concentração varia de 9,77 a 8,32 (Figura 35).

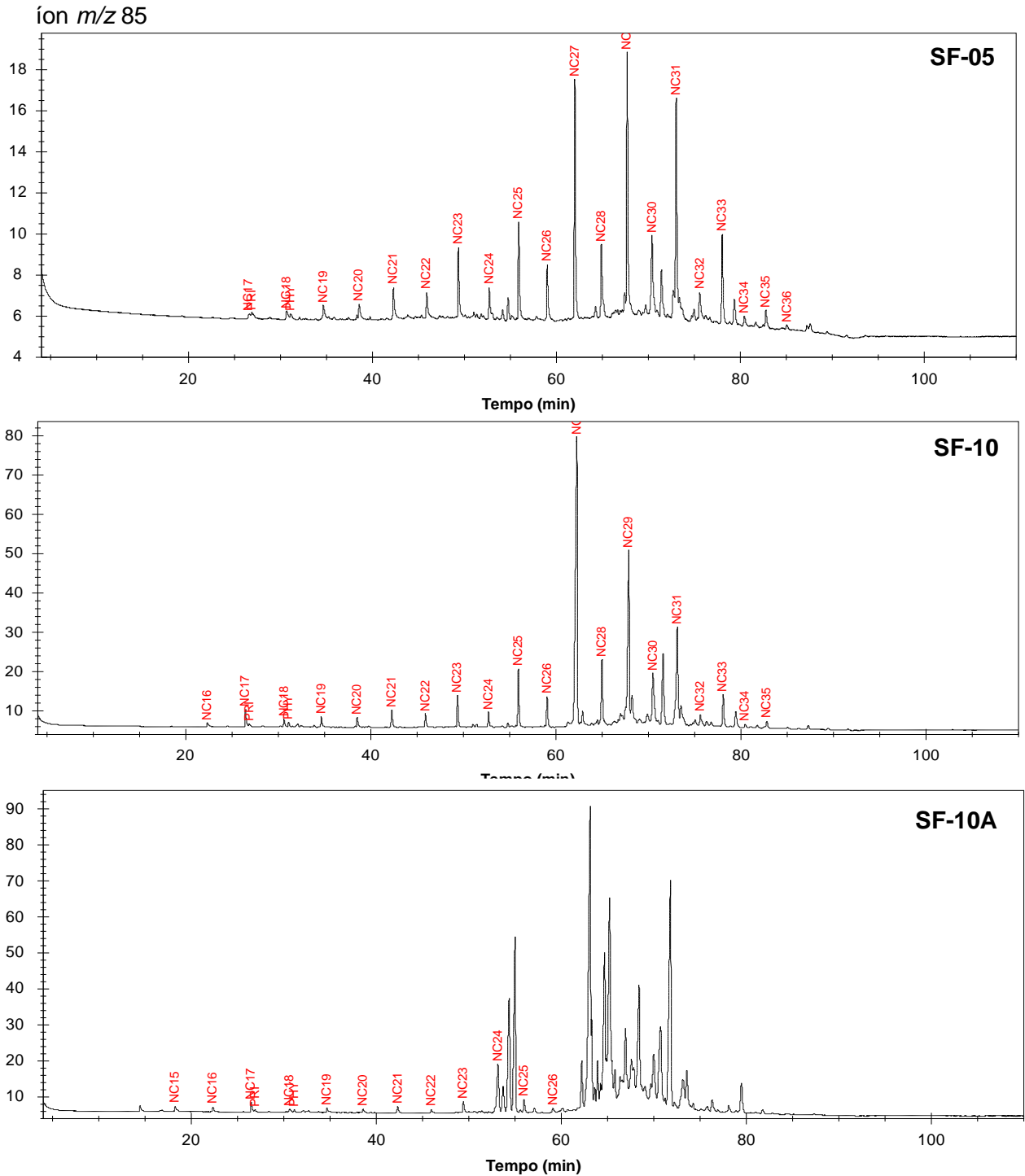


Figura 34 – Cromatogramas íon m/z 85 (*n*-alcanos) das amostras SF-05, SF-10 e SF-10A.

Quanto ao fragmentograma íon m/z 217, foram detectados esteranos C_{21} (S21) e C_{22} (S22), colestanos C_{27} (C27), ergostanos C_{28} (C28) e sitosteranos C_{29} (C29) de configurações R e S em praticamente todas as amostras (Figura 36). As amostras SF-05, SF-10 e SF-10A apresentam picos C_{29R} e C_{29S} elevados, característica que, junto aos índices de oxigênio relativamente altos, aponta para uma maior contribuição de matéria orgânica oriunda de plantas superiores terrestres (Figura 32).

A razão terpanos tricíclicos/hopanos (TRIC/HOP) é muito baixa ao longo de todo o intervalo, alcançando o máximo de 0,0162. Segundo Seifert & Moldowan (1978) e Peters, Walters & Moldowan (2005), tal razão aumenta de acordo com a evolução da maturação térmica, logo, esses valores mais uma vez corroboram a baixa maturidade da matéria orgânica.

A razão gamacerano/hopano (GAM/ H_{30}) varia de 1,0 a 2,0, sendo mais elevadas no topo e base do testemunho. Logo, é possível sugerir que houve estratificação na coluna d'água, variações de salinidade e nas condições disóxico-anóxicas ao longo do intervalo em estudo, fatos que devem ter contribuído com a produtividade primária e preservação da matéria orgânica.

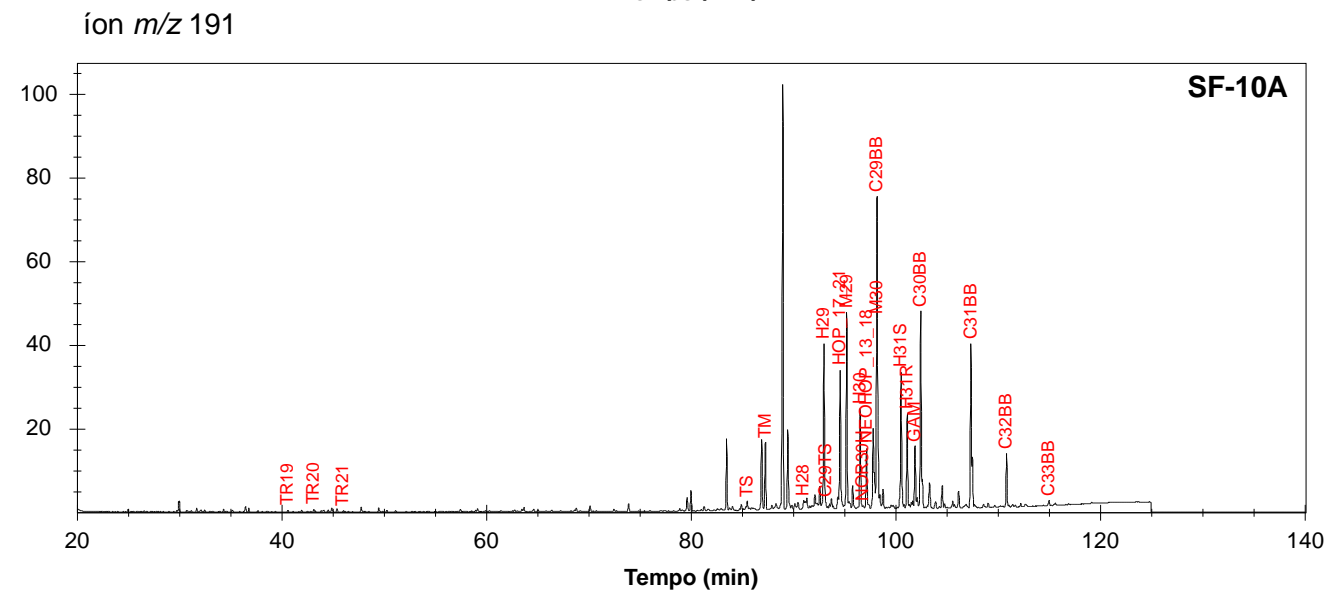
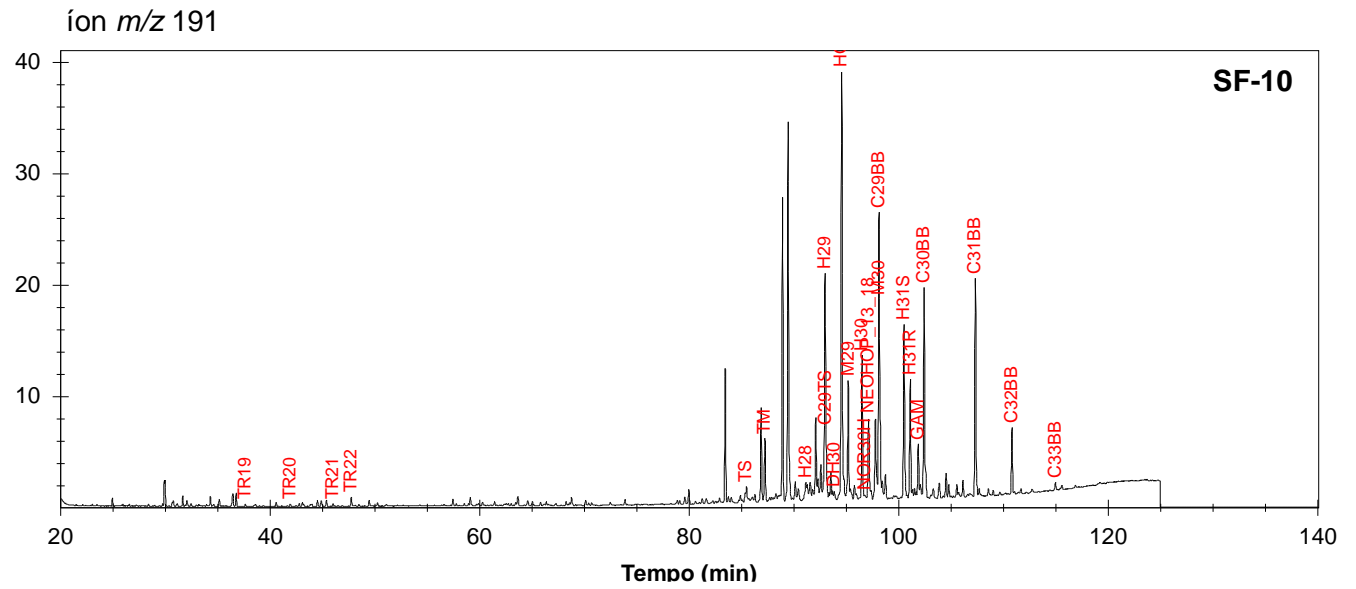
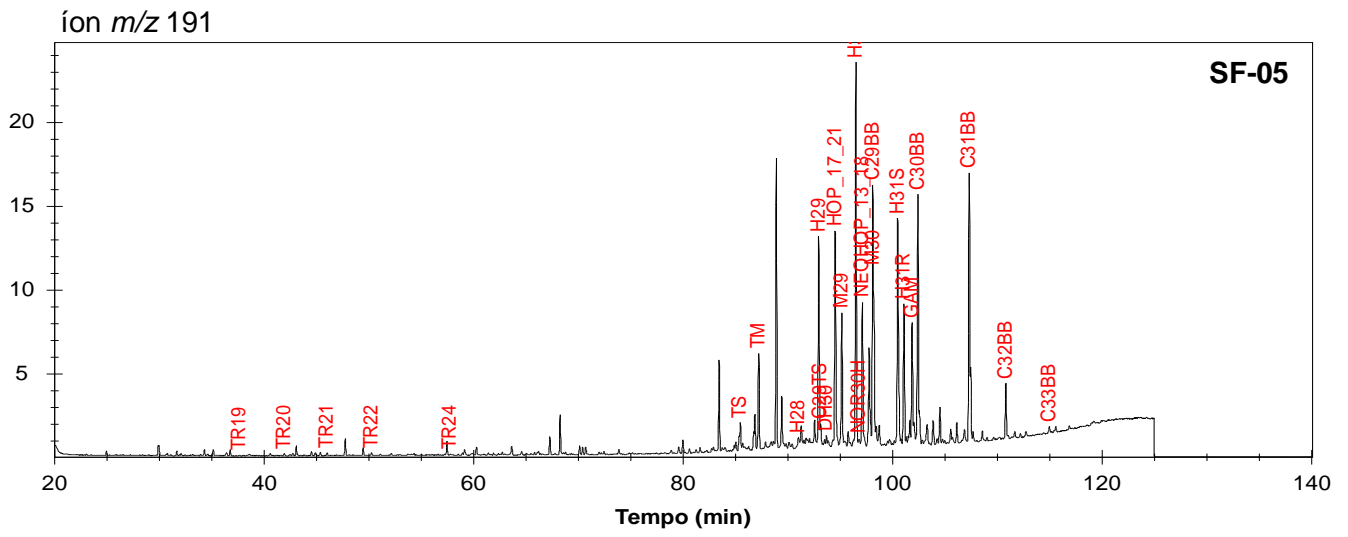


Figura 35 – Fragmentogramas íon m/z 191 das amostras SF-05, SF-10 e SF-10A.

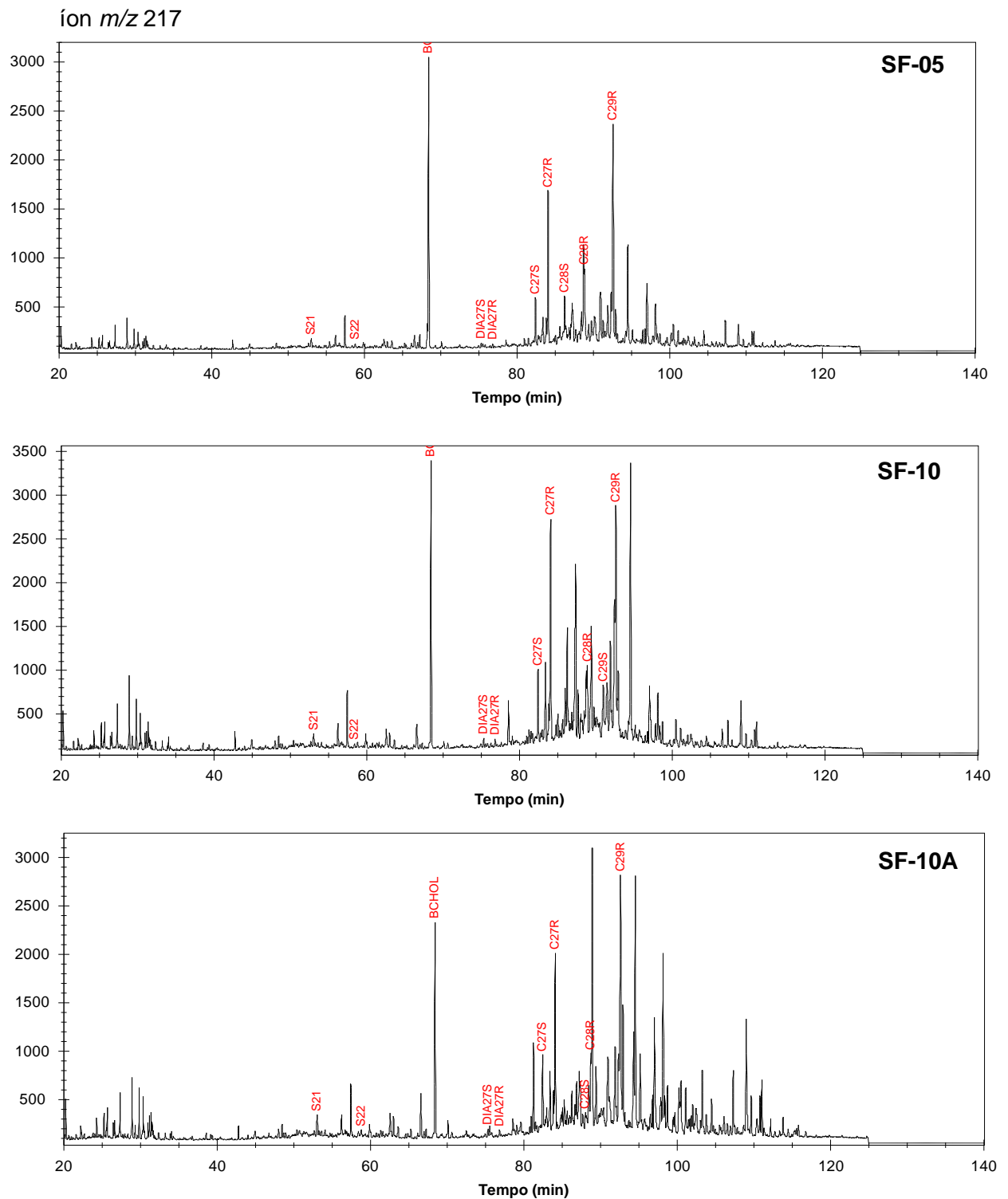


Figura 36 – Fragmentogramas íon m/z 217 das amostras SF-10A. Notar os picos elevados dos esteranos C27R e C29R, indicando maior aporte de matéria orgânica terrestre.

As razões hopanos/esteranos (HOP/EST), comumente utilizadas para determinação do paleoambiente deposicional das geradoras e contribuição da matéria orgânica procariótica (bactérias) em relação à procariótica (algas e plantas superiores), exibem valores elevados, de 8,9 a 33,05. Segundo Peters, Walters & Moldowan (2005), valores acima de 4 são indicativos de paleoambientes transicionais com contribuição de matéria orgânica terrestre ou lacustre. Tal variação pode ser explicada pela oscilação do nível d'água do paleolago e das características paleoambientais que favoreceram a produtividade primária de um ou outro tipo de matéria orgânica.

As razões T_s/T_m são baixas, menores que 1 (com exceção das amostras SF-03 e SF-09), que podem refletir tanto imaturidade térmica quanto um ambiente hipersalino. As razões $T_s/(T_s + T_m)$ também são baixas, variando de 0,29 a 0,67, sendo mais elevadas próximos ao topo e à base do testemunho.

Os dados geoquímicos apresentados também são úteis na investigação da história de soterramento e do tectonismo atuante na Fm. Tremembé. Considerando a imaturidade da matéria orgânica já discutida, apontada pelos valores de T_{max} , composição das frações dos extratos orgânicos e biomarcadores saturados, concluiu-se que a sucessão sedimentar foi pouco soterrada. Posteriormente as rochas foram exumadas e soerguidas, provavelmente pela tectônica compressiva atuante na região central do RCSB durante o Holoceno.

7 CONCLUSÕES

Pela análise dos dados disponibilizados, conclui-se que:

- a) O intervalo em estudo da Formação Tremembé é constituído por rochas pelíticas muito ricas em matéria orgânica, porém de baixa maturidade térmica. A matéria orgânica foi submetida a condições diagenéticas a temperaturas de aproximadamente 50°C e pressões reduzidas, portanto sem geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio;
- b) O tipo de querogênio predominante na sucessão sedimentar sugerido pelo Diagrama Van Krevelen é do tipo I, oriundo de matéria orgânica amorfa lacustre em condição de anoxia, seguido dos tipos II e III, oriunda de plantas terrestres superiores;
- c) A distribuição das fácies orgânicas indica ciclicidade deposicional e variações climáticas, indo de árido, úmido e novamente árido;
- d) Dados de biomarcadores saturados indicam variação da salinidade e a estratificação da coluna d'água do paleolago Tremembé, refletindo as variações climáticas citadas;
- e) O topo e a base da sucessão sedimentar representam fases de maior anoxia, enquanto o centro sugere condições disóxicas, conforme apontado pelos valores relativamente elevados de COT, IO, razões pristano/fitano e GAM/H30;
- f) Do topo à base da sucessão sedimentar, conclui-se que o paleolago Tremembé experimentou um período de retração seguido de expansão e novamente retração, que refletiu na produtividade primária e preservação da matéria orgânica;
- g) A seção sedimentar provavelmente foi soterrada no passado a uma profundidade de aproximadamente 1 km. O fato desta seção encontrar-se no tempo presente na superfície significa que a bacia sofreu um soerguimento de pelo menos 1 km. Infere-se que a tectônica compressiva do Holoceno no

segmento central do RCSB foi provavelmente o fator responsável pelo soerguimento da área em estudo.

10 TRABALHO FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a caracterização com base em petrografia orgânica, com ênfase em palinofácies e sua correlação com os dados de geoquímica orgânica para uma interpretação mais detalhada das fácies. Além disso, sugere-se uma investigação a maiores profundidades desse afloramento da Formação Tremembé, de forma a se obter um panorama completo da ciclicidade deposicional.

REFERÊNCIAS

- ALBERDI, M. & LÓPEZ, L. 2000. **Biomarker 18 α (H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems.** Journal of South American Earth Sciences, 2000 – Elsevier.
- ALMEIDA, F. F. M. 1958. **Vale do Paraíba.** In: Relatório Anual do Diretor da Divisão de Mineralogia e Geologia. Rio de Janeiro, Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim, 1958, n. 241, 36 p.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R.; WOODHOUSE, G. W. 1981. **Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia.** American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 65, 235–50.
- AQUINO NETO, F. R.; TRENDEL, J. M.; RESTLE, A; CONNAN, J; ALBRECHT, P. A. 1983. **Ocurrence and formation on tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum.** In: BJOROY, M (eds.). Advance in Organic Geochemistry. Wiley. pp. 659-667.
- BAPTISTA, M.B.; BRAUN, O.P.G.; CAMPOS, D.A.C. 1984. **Léxico Estratigráfico do Brasil.** Brasília, CPRM, 560pp. (Convênio DNPM/CPRM).
- BASTOS, L. P. H. 2017. **Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba).** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2017.
- CARVALHO, A. M. A.; VIDAL, A. C.; KIANG, C. H. 2011. **Delimitação do embasamento da Bacia do Taubaté.** Revista do Instituto de Geociências – USP. Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 11, n. 1, p. 19-32, 2011.
- CAVALCANTE, D. C. 2021. **Caracterização isotópica $\delta^{13}\text{C}$ de indicadores moleculares de óleos de bacias brasileiras como uma ferramenta de análise biogeoquímica e de impacto ambiental.** Tese (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2021.
- MENDONÇA FILHO, J. G.; CHAGAS, R. B. A.; MENDONÇA, J. O. & MENEZES, T. R. 2009. **Caracterização palinofaciológica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté.** Revista Brasileira De Paleontologia – Revista Brasileira de Paleontologia. 12. 257-266. 10.4072/rbp.2009.3.08.
- CHAGAS, R. B. A. 2012. **Fácies orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté. Dissertação (Mestrado)** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- CHIMETTO, E. N. 2008. **Mudanças ambientais e desdobramentos evolutivos durante o Paleógeno.** Monografia (Trabalho Final de Curso) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, SP, 2008.

CONNAN, J.; BOUROLLEC, J.; DESSERT, D.; ALBRECHT, P. 1986. **The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach.** *Organic Geochemistry*, vol. 10, Issues 1-3, p. 29-50, 1986.

DEAN, W. E.; ARTHUR, M. A.; CLAYPOOL, G. E. 1986. **Depletion of ^{13}C in cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal?** *Marine Geology*, v.70, p.119-157, 1986.

DIDYK, B.; SIMONEIT, B.; BRASSEL, S.; EGLINTON, G. 1978. **Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation.** *Nature* 272, 216–222 (1978). <https://doi.org/10.1038/272216a0>

ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B; MENNING, J. J.; LEPLAT, B. 1977. **Source rock characterization method for petroleum exploration.** Offshore Technology Conference, Houston, Texas, 1977.

FERNANDES, F. L. **Arcabouço estrutural e evolução da Bacia de Taubaté - SP.** 1993. 147 f. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 1993.

FERNANDES, F. L.; CHANG, H. K. 2001. **Modelagem gravimétrica da Bacia de Taubaté - Vale do Rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo.** *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 19, p. 131-144, 2001.

FERNANDES, F. L.; CHANG, H. K. 2003. **Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté - SP.** *In: Simpósio Nacional de Estudos*, 9., 2003, Búzios. *Boletim de Resumos...* Búzios: SBG-Núcleos Rio de Janeiro/ Espírito Santo, 2003. p. 367-370.

FERRARI, A. L. & SILVA, M. A. M. 1997. **Bacia do Macacu (RJ): proposta de uma nova bacia do tipo Rift Continental do Sudeste do Brasil.** *SBG, Simp. Geol. Sudeste* 5, 32-34.

GAGLIANONE, P. C.; TRINDADE, L. A. F. 1988. **Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo.** *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 15-39.

HANSON, A. D.; ZHANG, S. C.; MOLDOWAN, J. M.; LIANG, D. G.; ZHANG, B. M.. **Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China.** *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 84 (8) (2000) 1109–1128.

HASUI, Y.; PONÇANO, W. L. 1978. **Organização estrutural e evolução na Bacia de Taubaté.** *In: Congresso Brasileiro de Geologia*, 30., 1978, Recife. *Anais...* Recife: SBG, 1978. v. 1, p. 368-381.

HAYES, J. M. 1993. **Factor controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence.** *Marine Geology*, v. 113, p. 111-125, 1993.

HOSTETTMANN, K; TERREAUX, C. 2000. **Medium-pressure liquid chromatography.** *In: Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, p. 3296-3303.

JONES, R. W. 1987. **Organic Facies**. Organic Geochemistry in Oil Exploration, p. 15-30.

KANG, S.; SHO, L.; QIN, L.; LI, S.; LIU, J.; SHEN, W.; CHEN, X.; ERIKSSON, K. A.; ZHOU, Q. 2020. **Hydrocarbon generation potential and depositional setting of Eocene oil-prone coaly source rocks in the Xihu Sag, East China Sea Shelf Basin**. ACS Omega, 2020, 5, 50, 32267-32285.

KATZ, B. J. 1990. **Controls on distribution of lacustrine source rocks through time and space**. In B. J. Katz (Ed.), Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, n. 50, p. 61-76, 1990.

KATZ, B. J. 1995. **Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks – an update**. In: A. Y. HUC (Ed.), Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks, American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology, 1995, n. 40, p. 61-80.

KILLOPS, S. & KILLOPS, V. 2005. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2nd edition. Malden, MA: Blackwell. 406 p.

MALVIYA, R.; BANSAL, V.; PRAKASH, O.; SHARMA, P. 2010. **High performance liquid chromatography: A short review**. Journal of Global Pharma Technology. 2(5):22-26.

KRAUSKOPF, K. B.; LOAGUE, K. 2001. **Environmental geochemistry**. In the **encyclopedia of physical science and technology**, (3rd edn)., vol.5, pp. 519–545. Academic Press: San Diego.

KLEEMAN, G.; PORALLA, K.; ENGLERT, G.; KJØSEN, H.; LIAASEN-JENSEN, S.; NEUNLIST, S; ROHMER, M. (1990) **Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospirillum rubrum*: first report of a gammacerane triterpene from a prokaryote**. *J. Gen. Microbiol.* 136, 2551–3.

LIJIMBACH, W. M. 1975. **On the Origin of Petroleum**. Paper presented at the 9th World Petroleum Congress, Tokyo, Japan, May 1975.

MANCINI, F. 1995. **Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhangaba, Bacia de Taubaté, SP**. 1995. 107 f. Tese (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

MALVIYA, R.; BANSAL, V., PRAKASH, P. O.; SHARMA, K. 2010. **High performance liquid chromatography: A short review**. J Glob Pharma Technol 2010;2:22–6.

MARQUES, A., 1990. **Evolução Tectono-Sedimentar e Perspectivas Exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil**. Bol. Geoc. Petrobrás, Rio de Janeiro, 4(3):253-262.

MELLO, M. R.; RICCOMINI, C.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M.; COIMBRA, A. M. 1985. **Geologia e evolução do sistema de bacias tafrogênicas continentais do sudeste do Brasil**. Revista Brasileira de Geociências, 15(3): 193-201.

MELLO, M. R.; GAGLIONOME, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXELL, R. J. 1988. **Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore**. *Marine and Petroleum Geology*, v.5, p. 205-223, 1988.

MELLO, M. R & MAXWELL, J. R. 1990. **Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin**. In: B. J. Katz (Ed.), *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, American Association of Petroleum Geologists, Memoir, n. 50, p.77-98, 1990.

MENDONÇA FILHO, J. G.; CHAGAS, R. B. A.; MENEZES, T. R.; MENDONÇA, J. O.; SILVA, F. S.; SABADINI-SANTOS, E. 2010. **Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté basin, Southern Brazil**. *International Journal of Coal Geology*, Volume 84, Issues 3–4, 2010, p. 166-178.

MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R.; MENDONÇA, J. O.; OLIVEIRA, A.; SILVA, T.; FRANCO, N.; SILVA, F. 2012. **Organic Facies: Palynofacies and Organic Geochemistry Approaches**. 10.5772/47126.

MEYERS, P. A. 1997. **Organic geochemical proxies of paleocenographic, paleomnologic, and paleoclimatic processes**. *Organic Geochemistry*, v.27, p.213-250, 1997.

MOLDOWAN, J. M; SUNDARARAMAN, P.; SCHOELL, M. 1986. **Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW Germany**, *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 915-926.

MOLDOWAN, J. M.; DAHL, J.; HUIZINGA, B. J.; FAGO, F. J.; HICKEY, L. J.; PEAKMAN, T. M.; TAYLOR, D. W. 1994. **The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms**. *Science*, Volume 265, Issue 5173, pp. 768-771.

OLIVEIRA, M. E. C. B; LACERDA, A. F. M.; GARCIA, M. J.; CAMPOS, C. C. 2002. **SIGEP 78 - Fazenda Santa Fé (Tremembé), SP A maior associação de fósseis do Terciário brasileiro**. In: *SIGEP – Sítios Geológicos e Paleontológicos*, 1ª edição, cap. SIGEP 78.

OSOSRIO, J. L. & BLANCO, L. D. 2012. **Potencial hidrocarbúfero de las formaciones del grupo calcareo basal en el municipio de Villanueva**. Departamento de Santander. Colombia. 10.13140/RG.2.2.21750.86089.

OURISSON, G., ROHMER, M.; PORALLA, K. 1987. **Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates**. *Ann. Rev. Microbiol.* 41, 301–33. Page S.E., Siebert F., Rieley.

PEREIRA, E., RODRIGUES, R.; BERGAMASCHI, S.; SOUZA, M. S. P. 2010. **Caracterização quimioestratigráfica do Devoniano Inferior da Bacia do Paraná**. *Memórias – Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto*, v.14, p.349-353, 2010.

PETERS, K. E., CASSA, M. R. 1994. **Applied Source Rock Geochemistry**, Mobil Exploration and Producing Technical Center, Dallas, Texas, USA, pp: 93-115.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. **The biomarker guide. Volume 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history**. 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

REVERTE, F. 2020. **Assessment of impacts on geodiversity and geoheritage in intensely urbanized areas: study applied to the Taubaté Basin - SP**. 10.11606/T.44.2020.tde-03082020-111042.

RICCOMINI, C. **O Rift Continental do Sudeste do Brasil**. 1989. **Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar)** - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990. doi:10.11606/T.44.1990.tde-18032013-105507. Acesso em: 2022-05-29.

RICCOMINI, C.; COIMBRA, A. M.; SANT'ANNA, L. G.; NETO, M. B.; VALARELLI, J. V. 1996. **Argilominerais do paleolago Tremembé e sistemas deposicionais relacionados (Paleógeno, Rift Continental do Sudeste do Brasil)**. Revista Brasileira de Geociências, 26(3):170.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; FERRARI, A. 2004. **Evolução Geológica do rift continental do sudeste do Brasil**. In: Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio de Almeida, pp. 383-406.

ROHDE R. A. **Global Warming Art, 2006**. Disponível em: <http://www.globalwarmingart.com/wiki/Image:65_Myr_Climate_Change_Rev_png>. Acesso em: 10 de Setembro de 2008.

RIVA, A.; CACCIALANZA, F.; QUAGLIAROLI, F. 1998. **Recognition of 18 α (H)-oleanane in several crude and Tertiary–Upper Cretaceous sediments**. Organic Geochemistry, 13 (1988), pp. 671-675

RODRIGUES, R; ASSIS, F. 2018. **Biodegradação de óleo em reservatório siliciclástico: um exemplo do paleógeno, bloco Oliva, Norte da Bacia de Santos, Brasil**. In: Anuário do Instituto de Geociências, UFRJ, 2018.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, R.; BERGAMASCHI, S. 2019. **Potencial de exploração de não-convencionais: Maranhão e Piauí**. In: Fernanda Delgado, Energia Edmilson dos Santos. (Org.). Recursos não convencionais. 8° ed. Rio de Janeiro: FGV ENERGIA, 2021, v.12, p.59-69, 2019.

ROSEUNBAUER, R. J.; SWARZENSKI, P. W.; KENDALL, C.; OREM, W. H. 2009. **A carbon, nitrogen, and sulfur elemental and isotopic study in dated sediment cores from the Louisiana Shelf**. Geo-Marine Letters. 29. 415-429. 10.1007/s00367-009-0151-9.

SANT'ANNA, L.G. 1999. **Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil**. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 293pp.

- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. 1980. **The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry**. *Phys. Chem. Earth* 1980, 12, 229–237.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. 1995. **Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1895–900.
- SOREGHAN, M. J & COHEN, A. S. **Textural and compositional variability across litoral segments of Lake Tanganika: the effect of asymmetric basin structure on sedimentation in large rift lakes**. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 80, n. 3, p. 382-409, 1996.
- SOUZA, I. V. A. F. 2004. **Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da bacia do Paraná: Formação Irati**. Monografia (Trabalho Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
- SPIGOLON, A. L. D.; ROCHA, Y. S.; IBANEZ, D. M. 2021. **Ciclicidade e controles na preservação da matéria orgânica em depósitos lacustres: o caso da Fm. Tremembé, Oligoceno da Bacia de Taubaté**. *In: Congresso Brasileiro de Geologia*, 50, formato virtual, 2021.
- STEWART, W. N.; ROTHWELL, G. M. 1993. **Paleobotany and Evolution of Plants**. Cambridge University Press, 1993. 521 p.
- SUGUIO, K. 2003. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: editora Edgard Blücher Ltda, 2003. 400p.
- SUMMONS, R. E.; JAHNKE, L. L.; LOGAN, G. A.; HOPE, J. M. 1999. **2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis**. *Nature* 398:554-57.
- TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. 2015. **Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China**. *Marine and Petroleum Geology*, Volume 67, 2015, p. 460-467.
- TEN HAVEN, H. L.; ROHMER, M.; RULLKÖTTER, J.; BISSERET, P. 1989. **Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments**. *Geochim. Cosmochim Acta* 53, 3073–9.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. 1984. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- TORRES-RIBEIRO, M. 2004. **Fácies Microclásticas de um Sistema Lacustre oligocênico do Sudeste do Brasil (Formação Tremembé, bacia de Taubaté)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

VAN GRAAS, G. W., 1990, **Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold**, Organic Geochemistry, v. 16, pp. 1025-1032.

VENKATESAN, M. I. 1989. **Tetrahymanol: its widespread occurrence and geochemical significance**. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3095–101.

WAPLES, D. W., MACHIHARA, T. 1991. **Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology**. AAPG Methods in Exploration Series, v. 9, pp. 1-76.

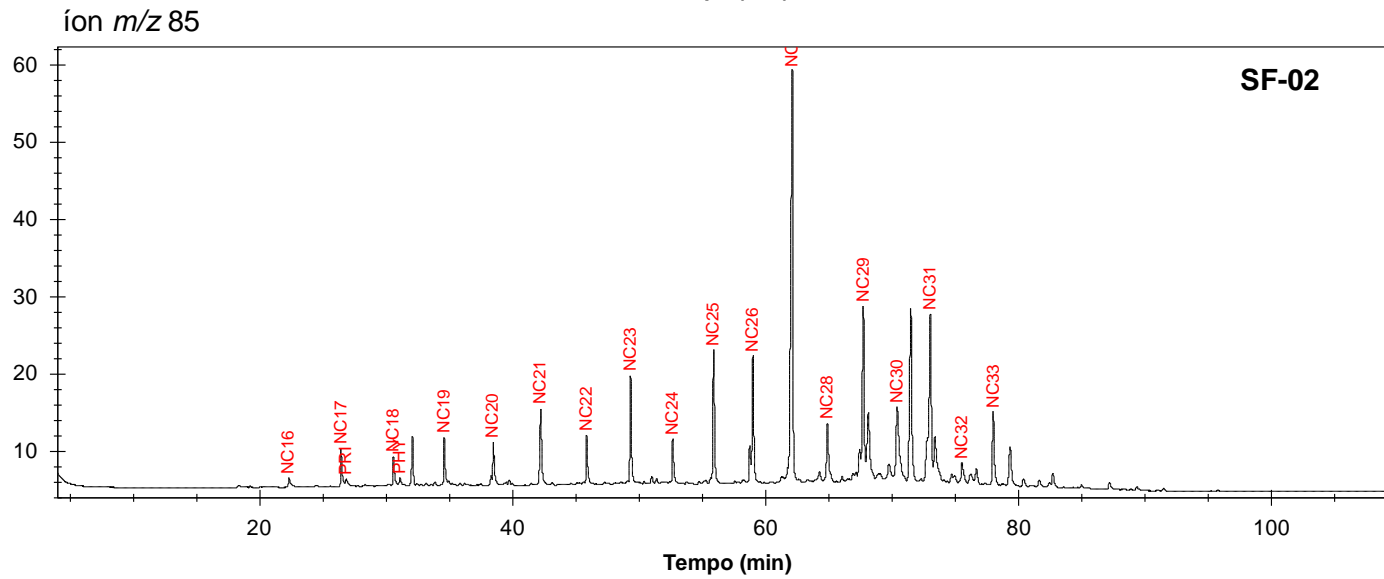
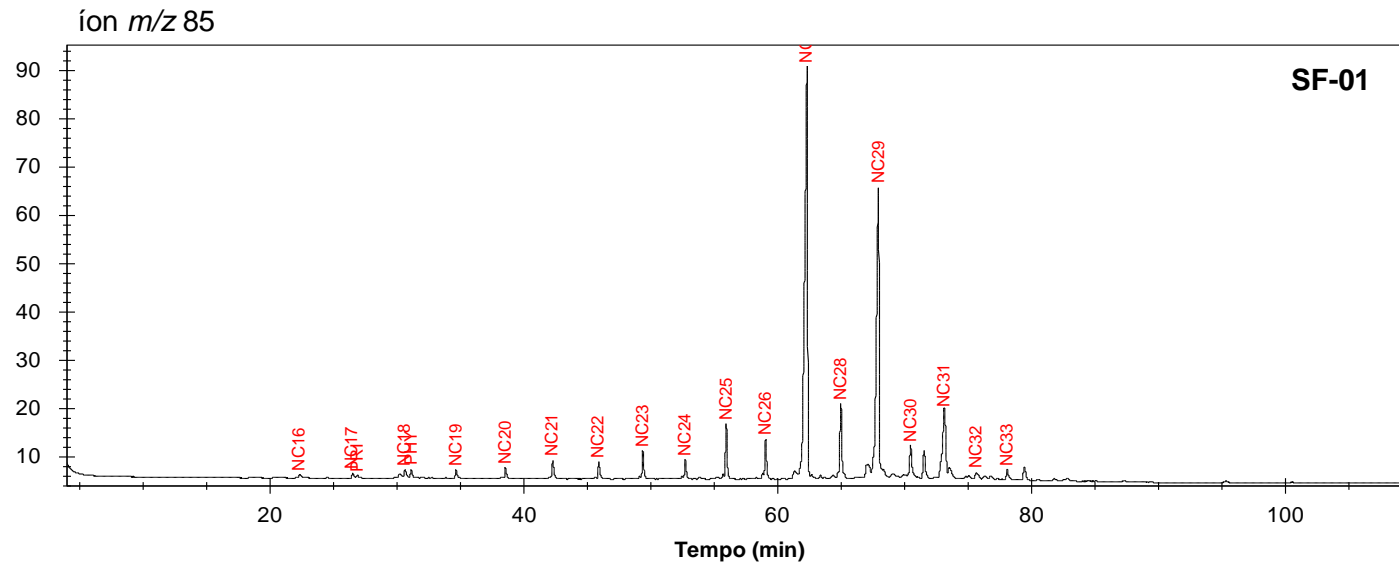
ZACHOS, J. C.; PAGANI, M.; SLOAN, L.; THOMAS, E.; BILLUPS, K. **Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present**. Science 292, p. 686-693, 2001.

ZETRA, Y.; SOSROWIDJOJO, I. B.; BURHAN, R. Y. B. 2016. **Paleoenvorinment of Brown coal from Sangatta coal mines, east Borneo, Indonesia**. In: Journal Teknologi 78(7).

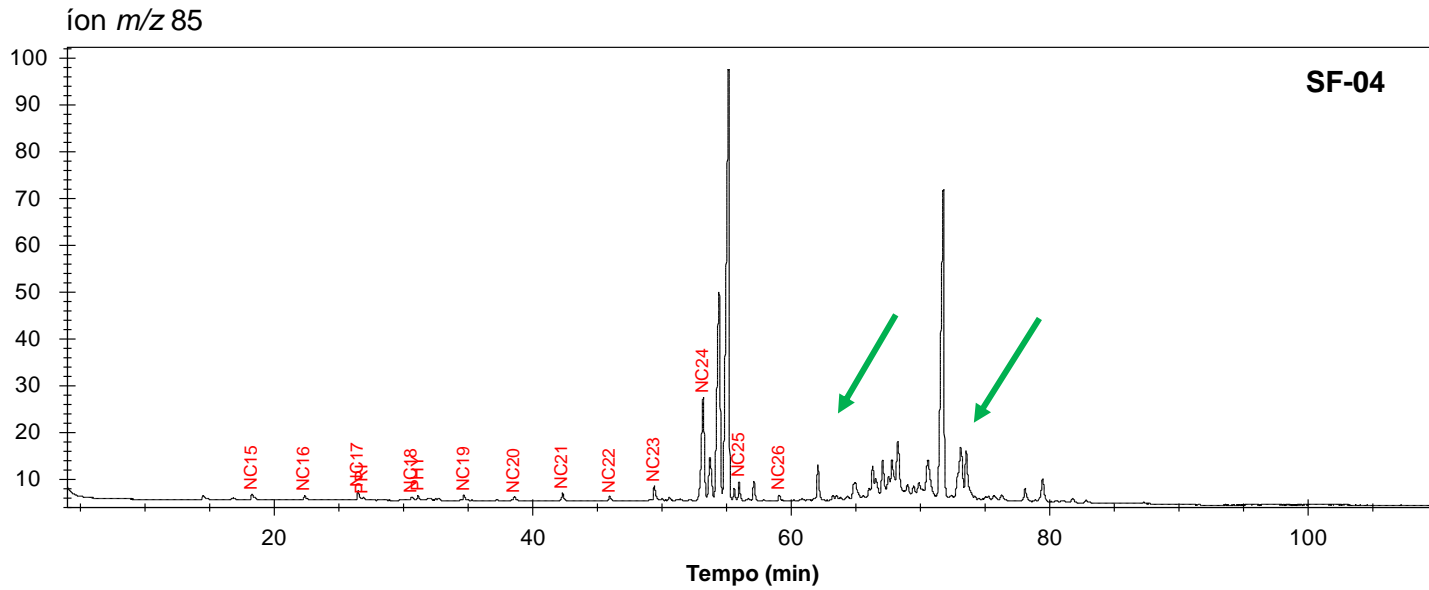
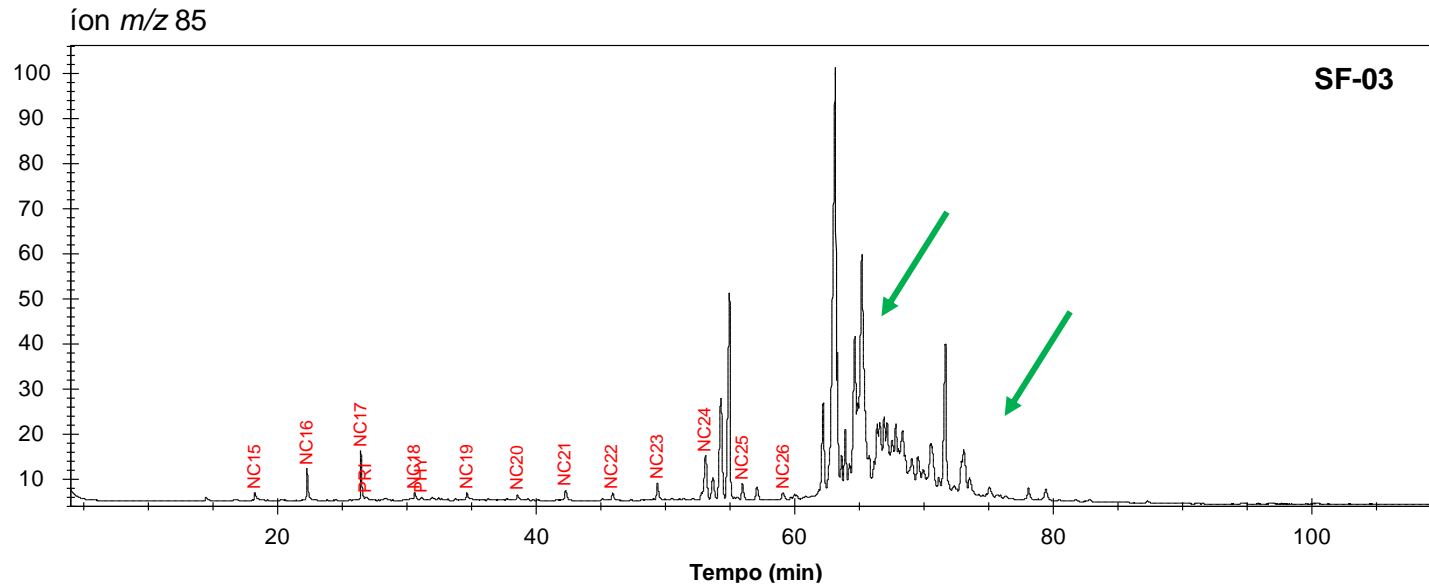
ZIMMER, R. G. 2016. **Caracterização geoquímica de um perfil estratigráfico do carvão da mina São Vicente do Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, RS**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

ANEXO

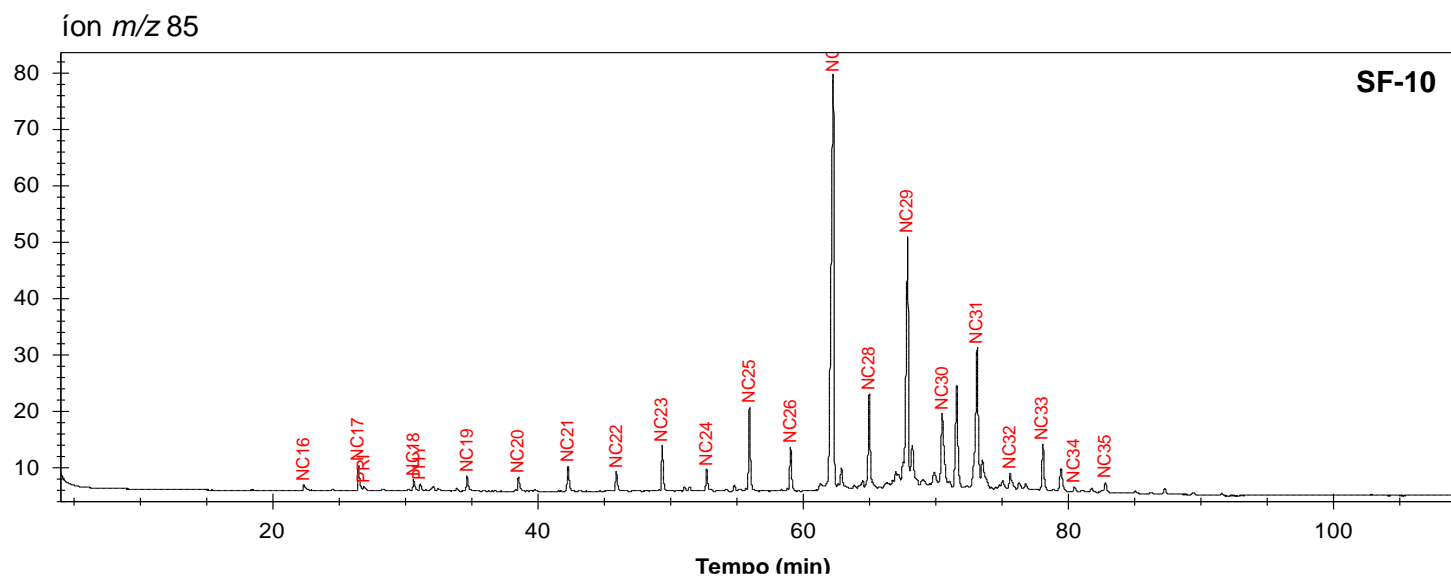
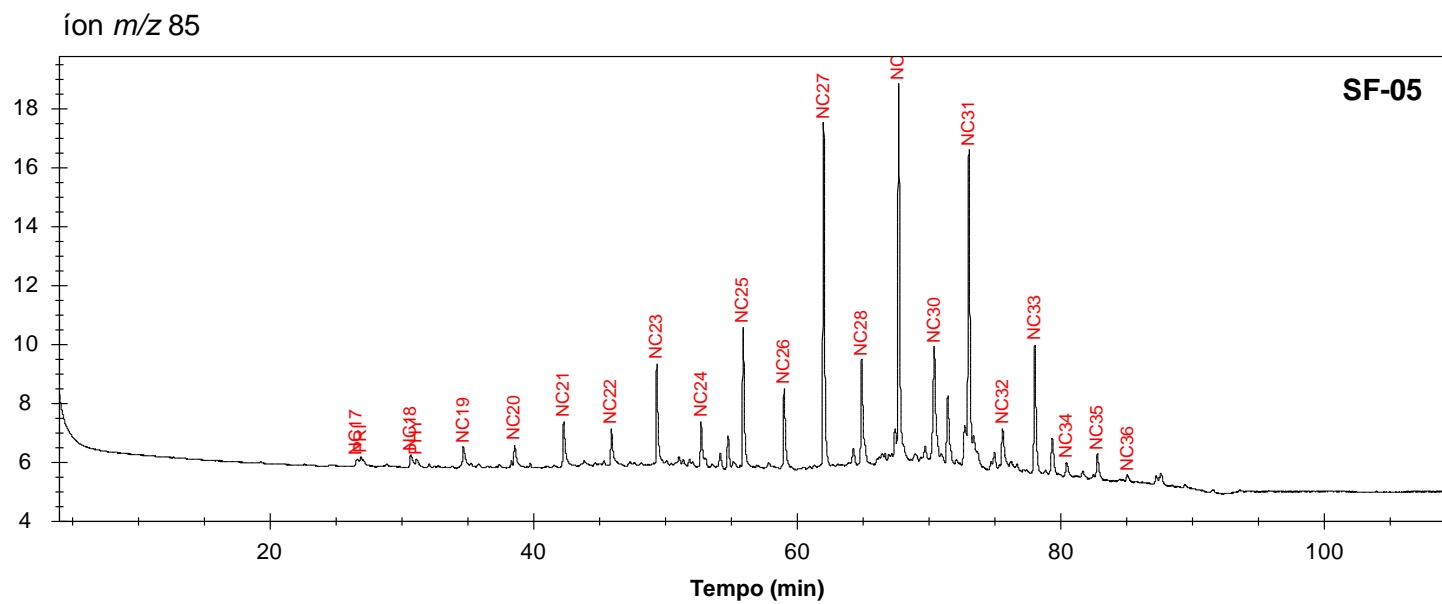
(Cromatogramas e fragmentogramas íons m/z 85, m/z 191 e m/z 217)

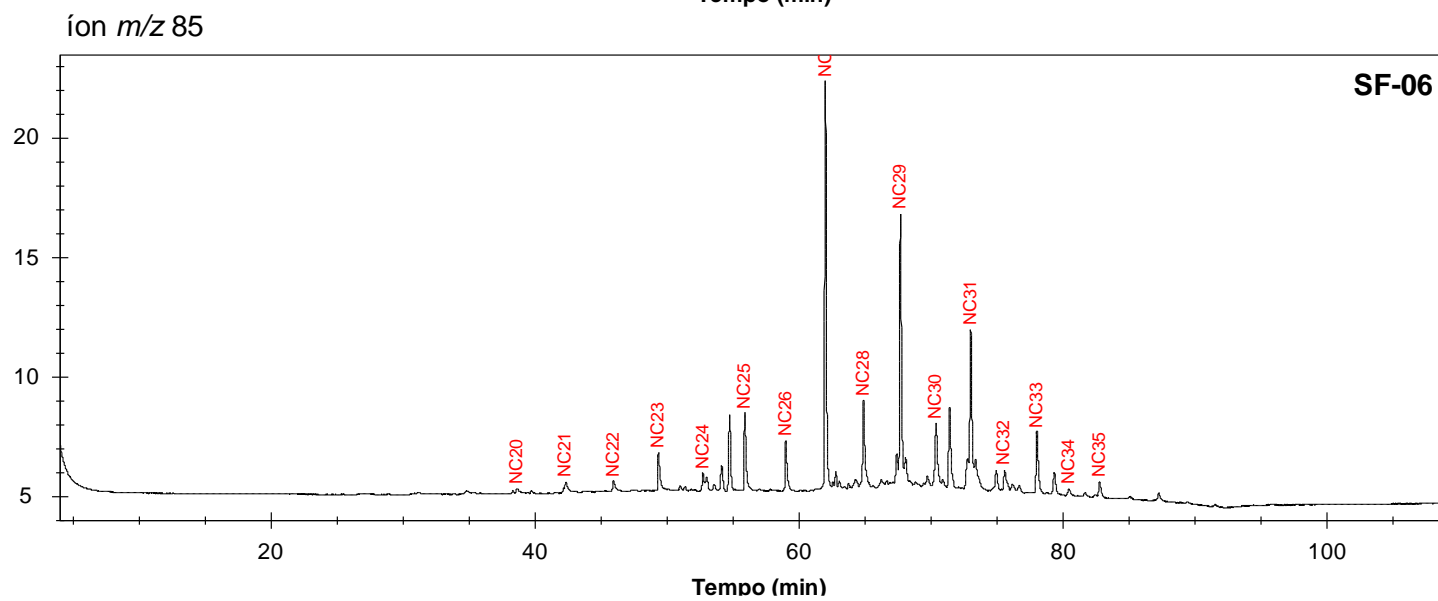
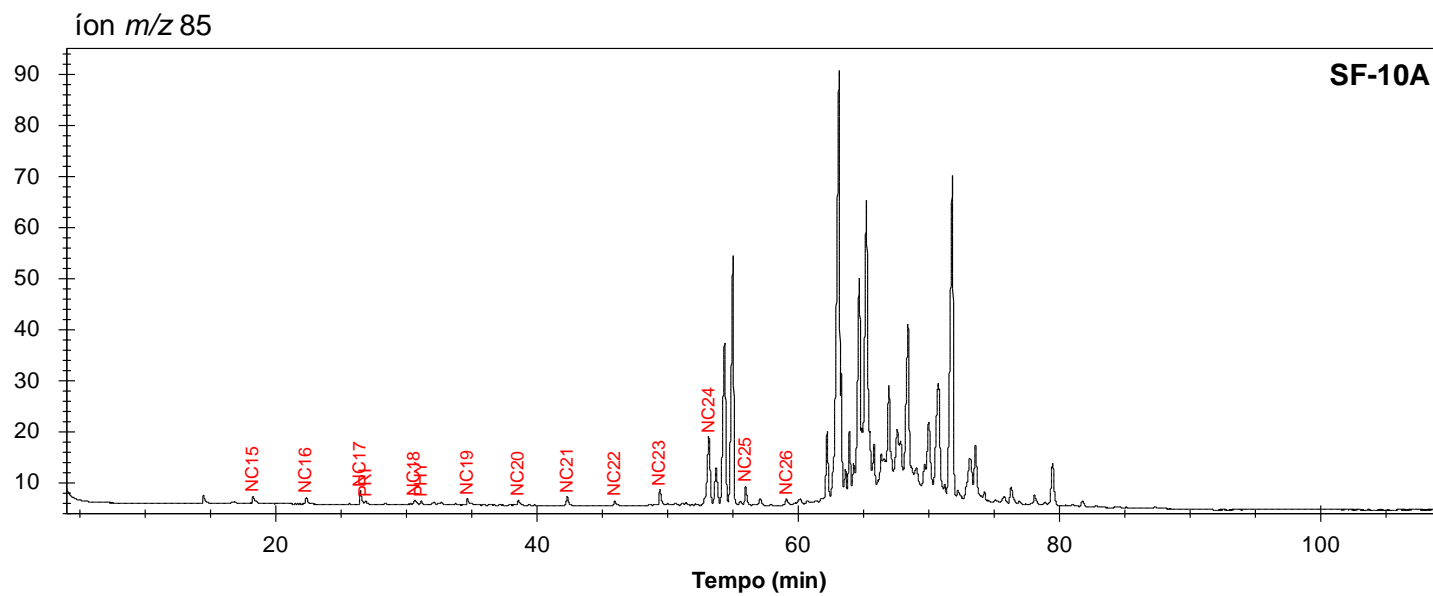


Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-01 e SF-02. Observar o predomínio das parafinas ímpares sobre as pares.

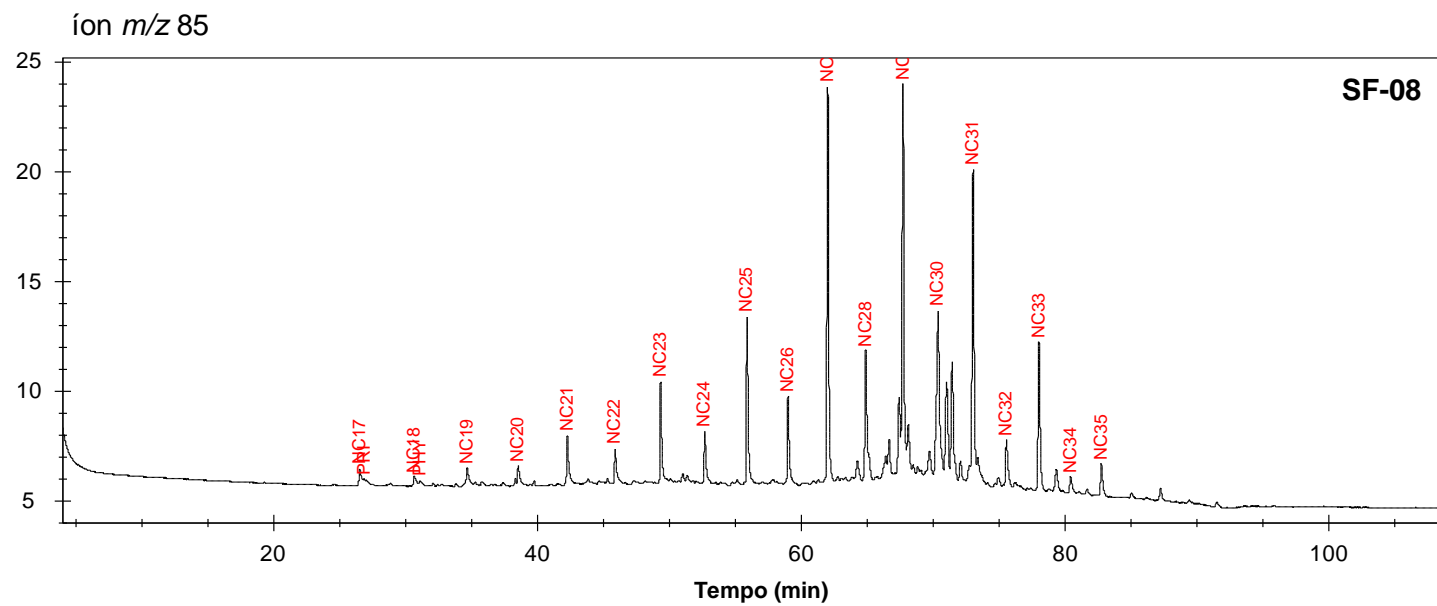
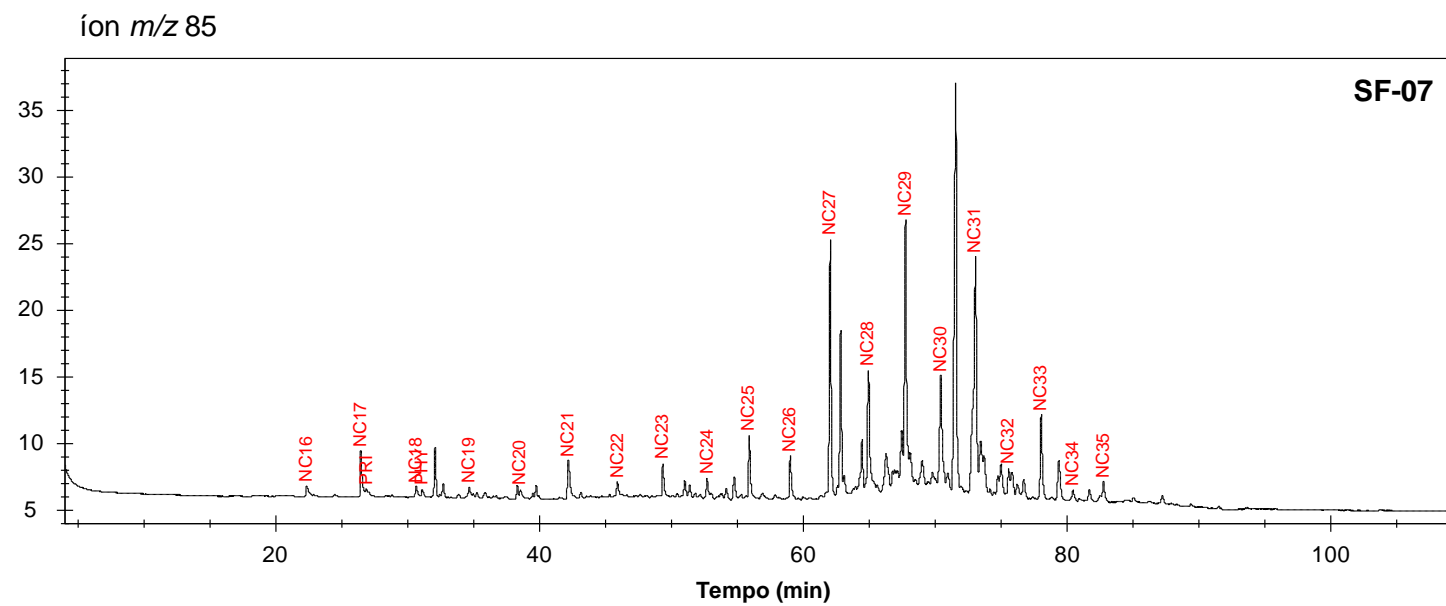


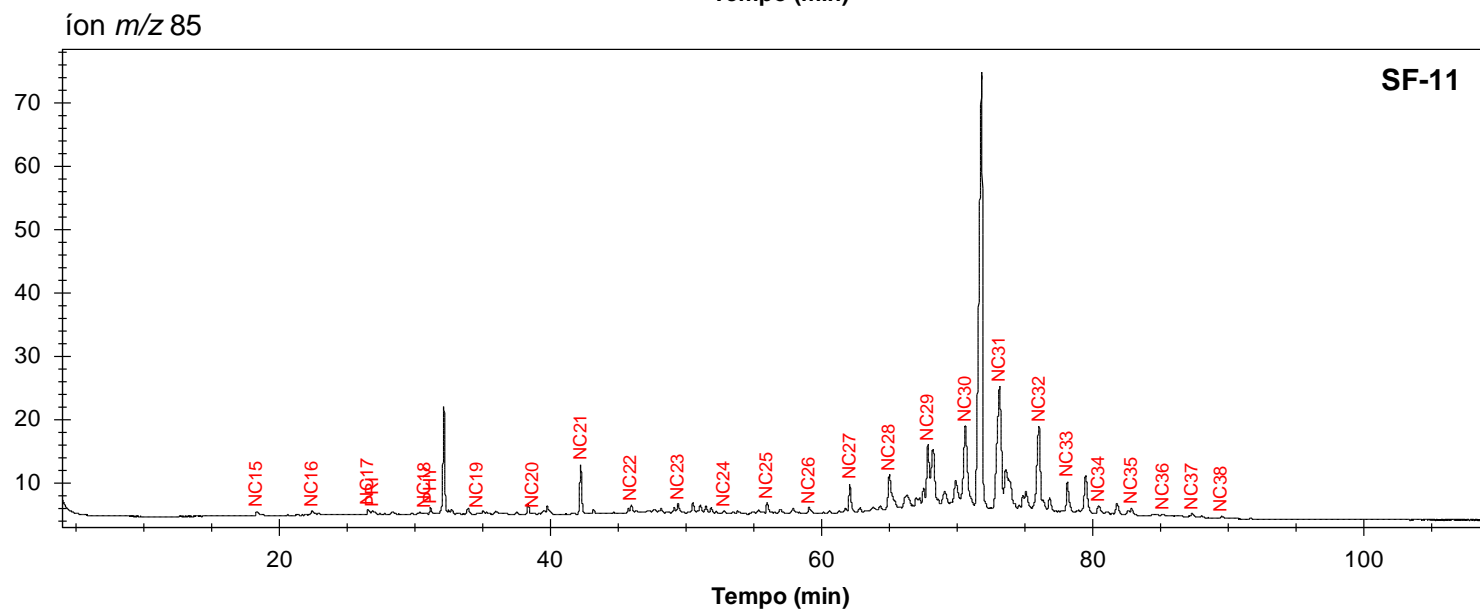
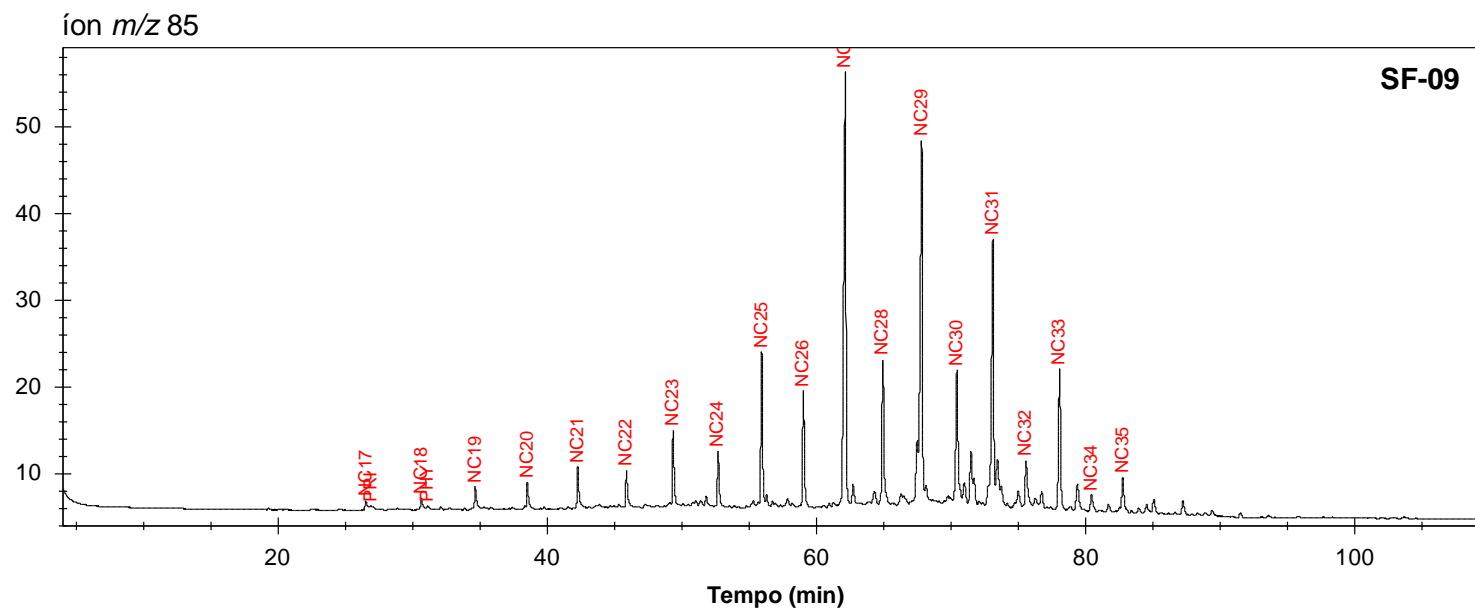
Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-03 e SF-04. Notar a presença de substâncias não resolvidas pelo método analítico.

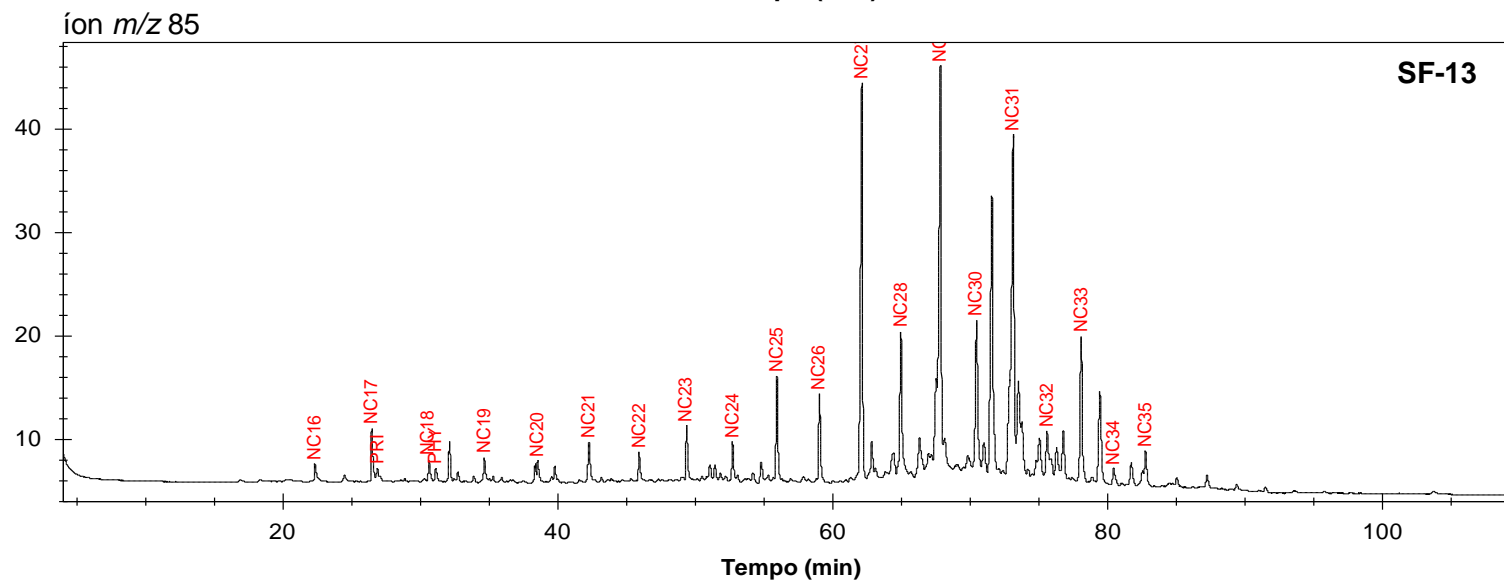
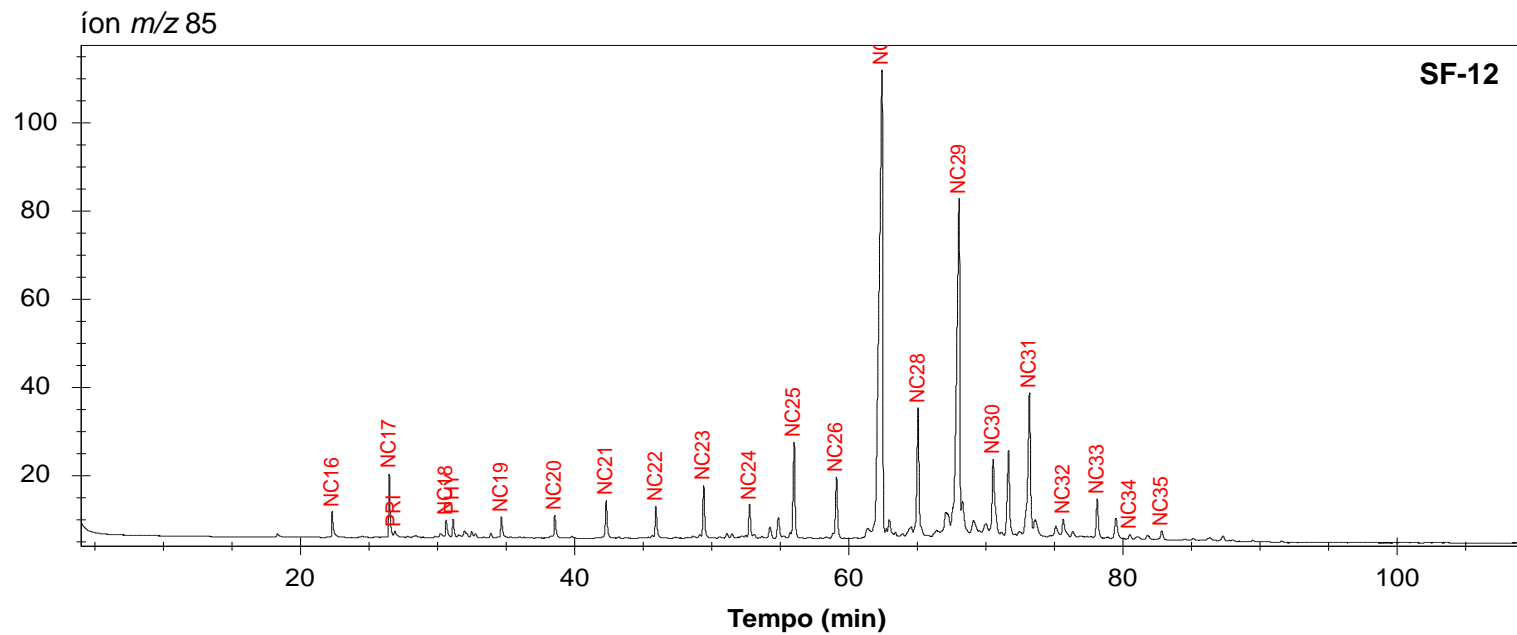
Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-05 e SF-10.

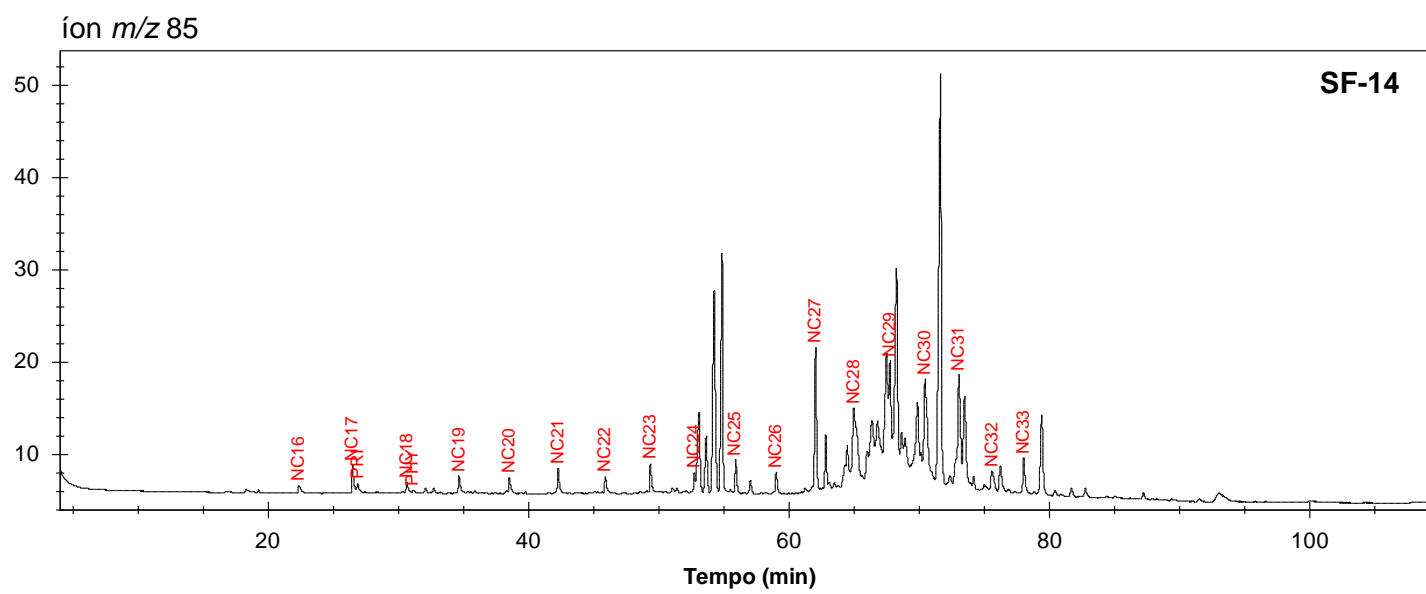


Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-10A e SF-06.

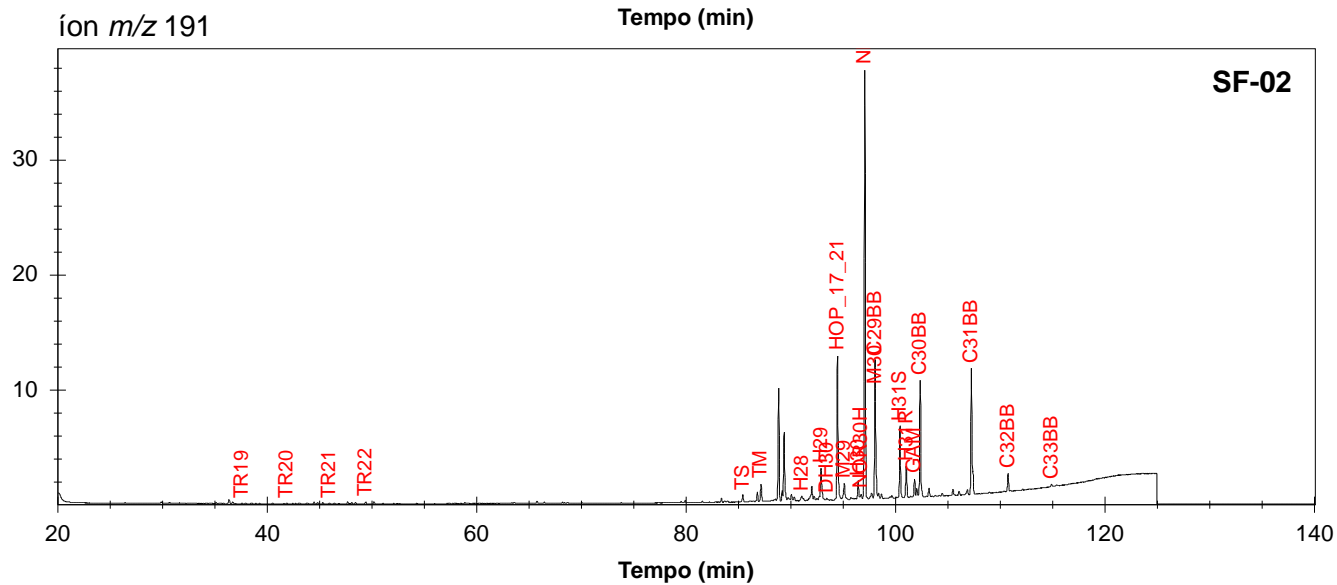
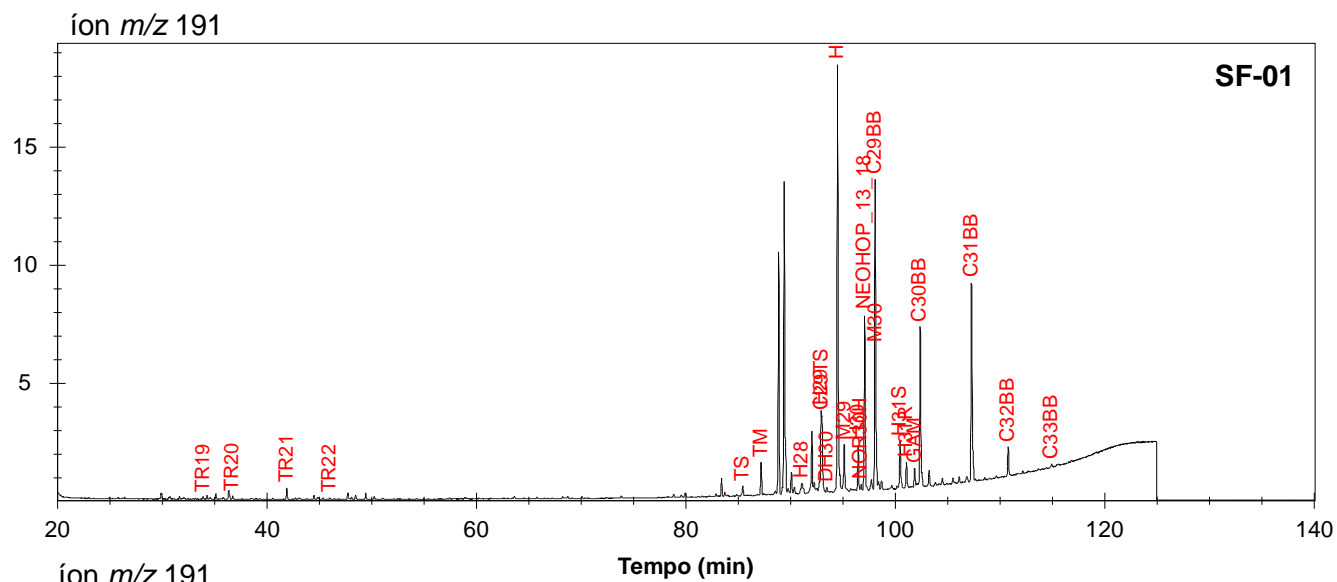
Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-07 e SF-08.

Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-09 e SF-11.

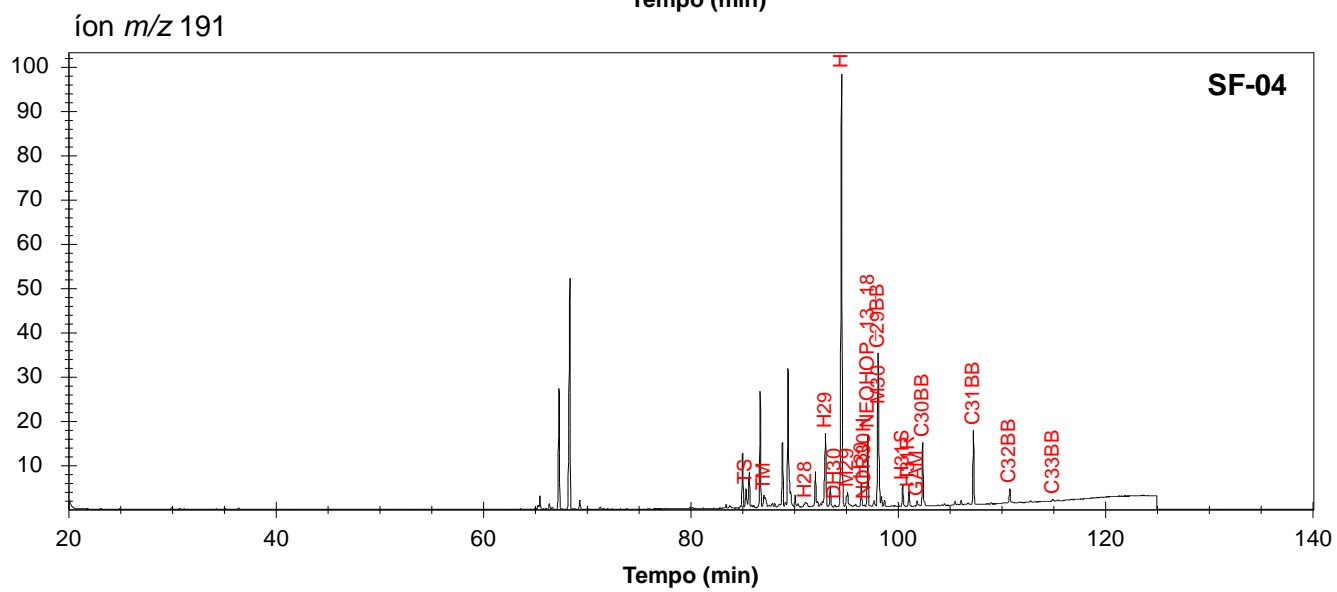
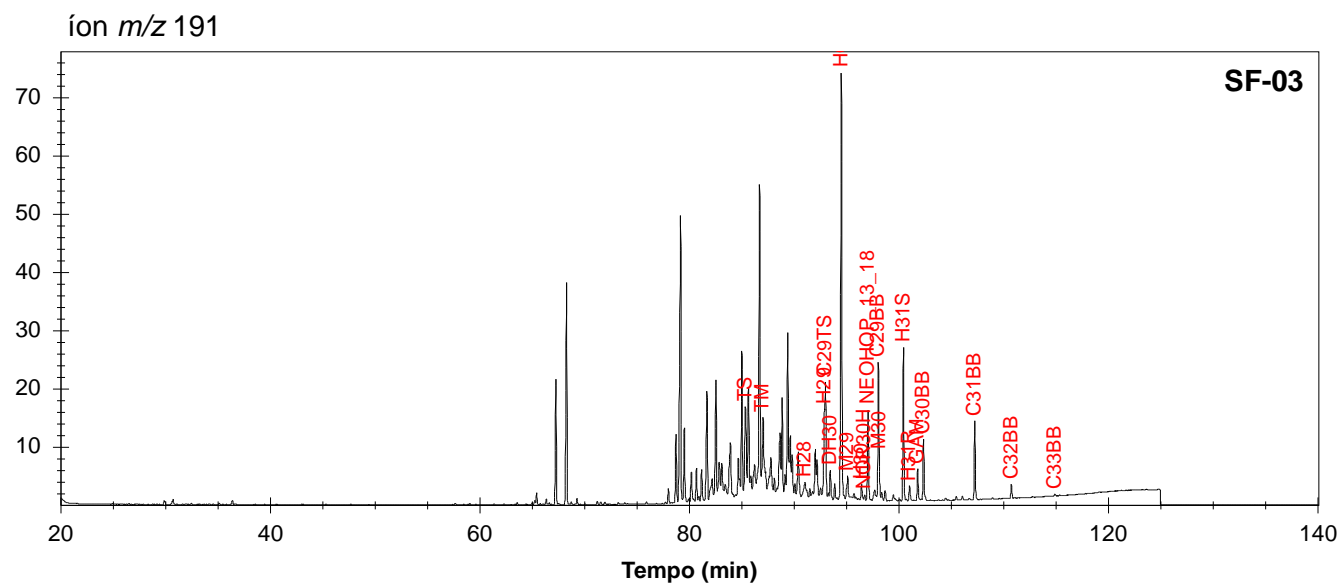
Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-12 e SF-13.



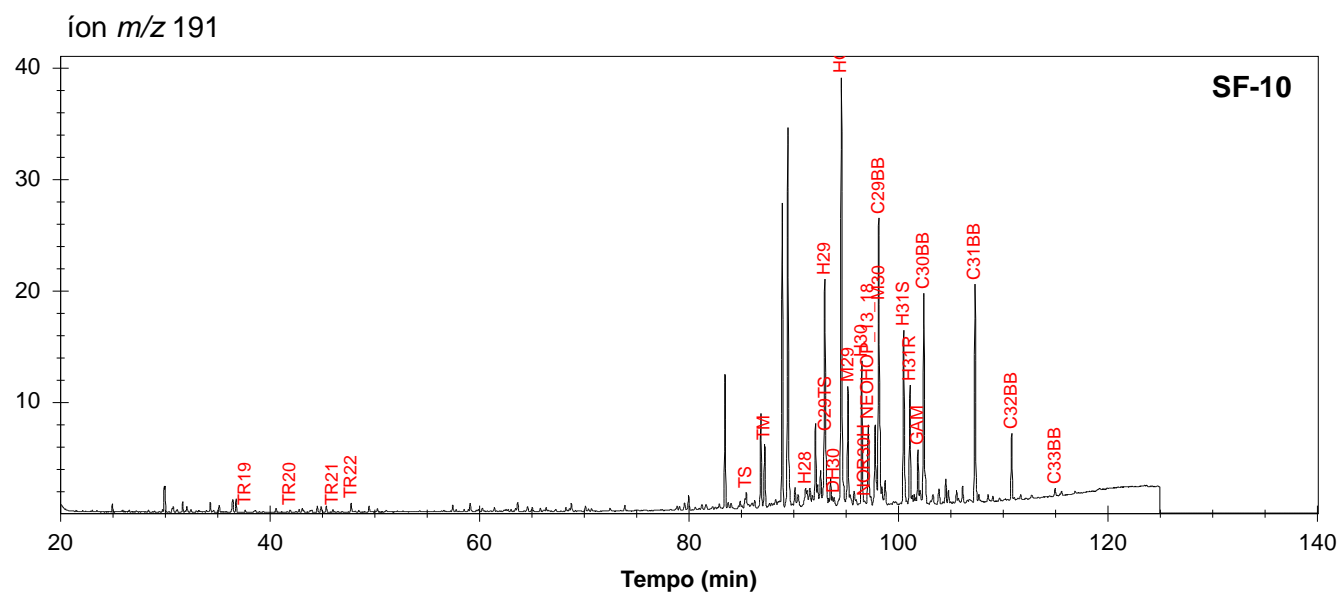
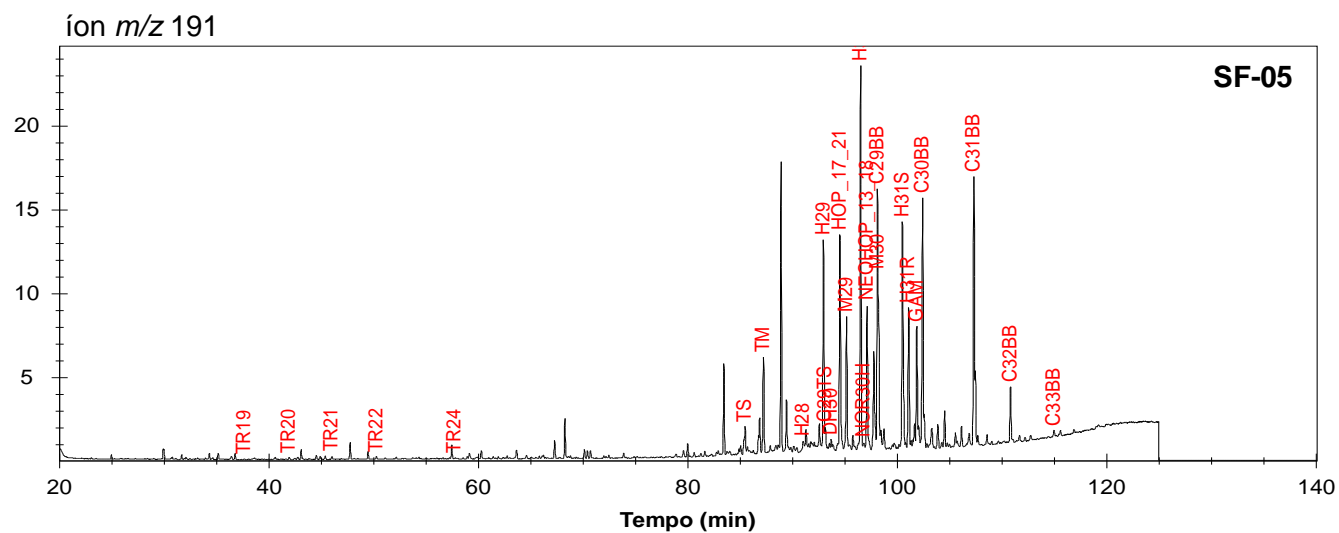
Cromatogramas íon m/z 85 das amostras SF-14.



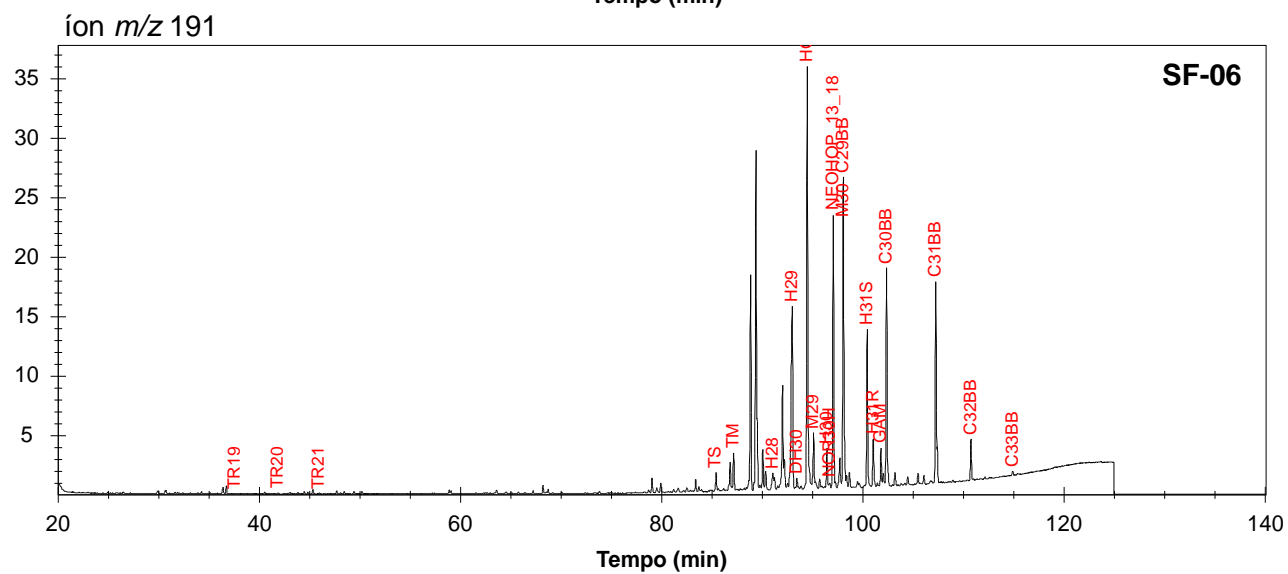
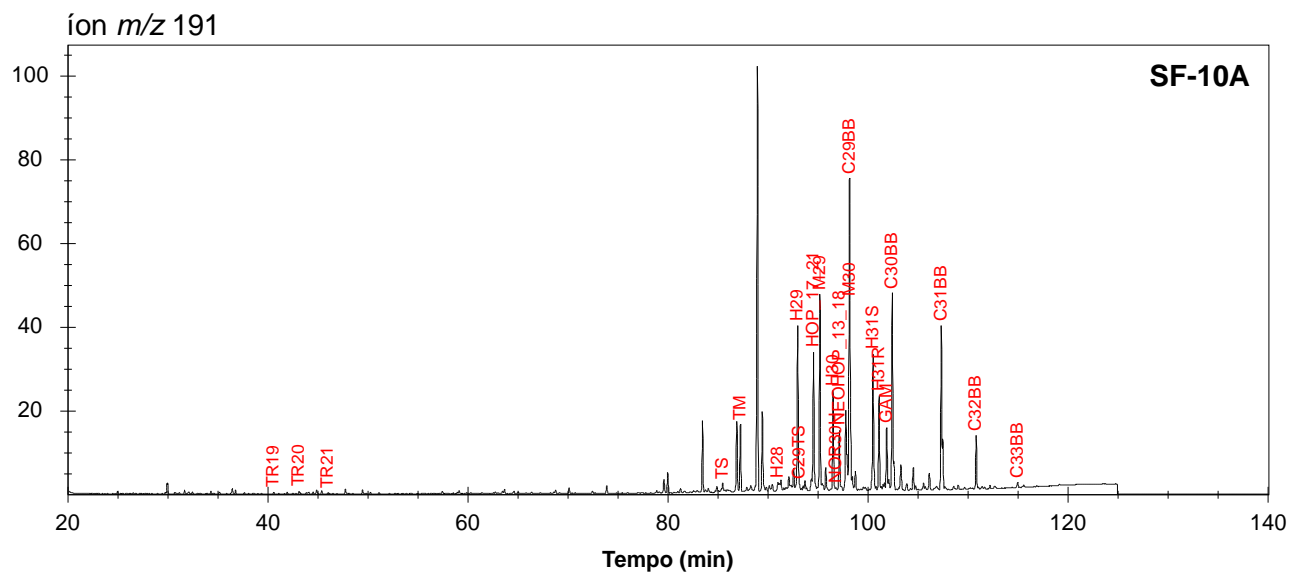
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-01 e SF-02.



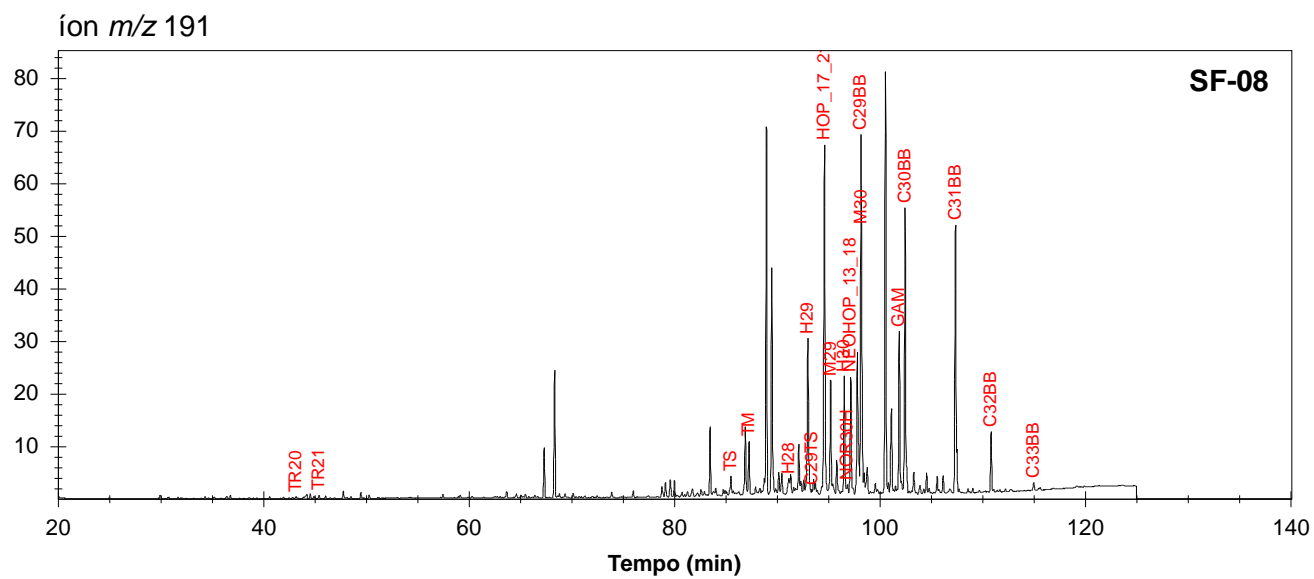
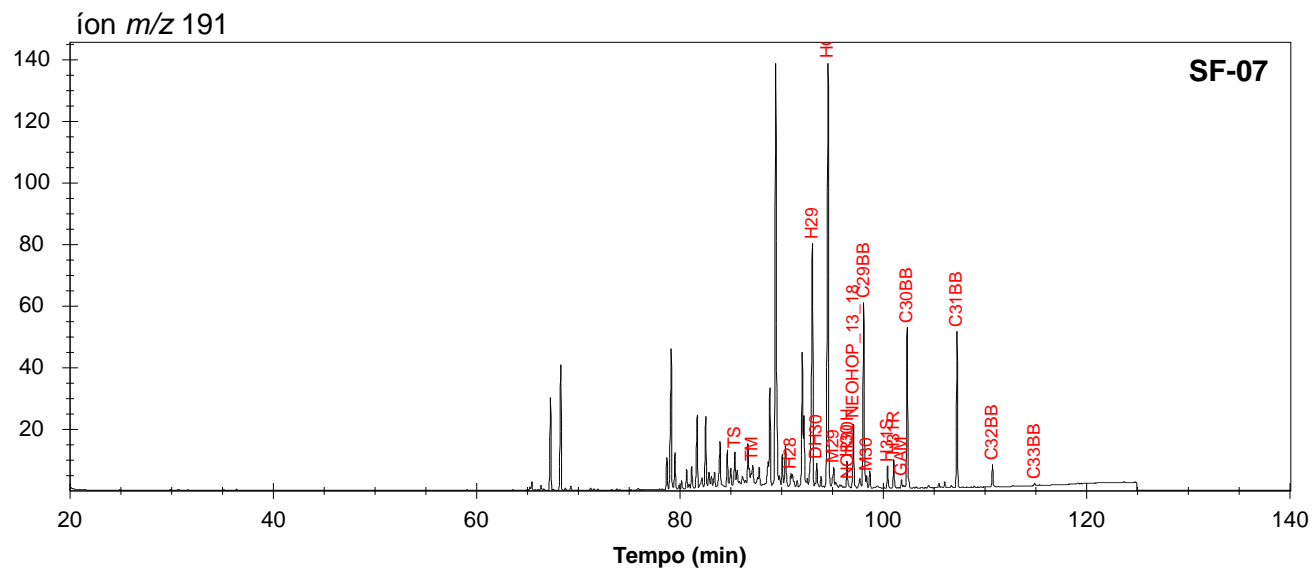
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-03 e SF-04.



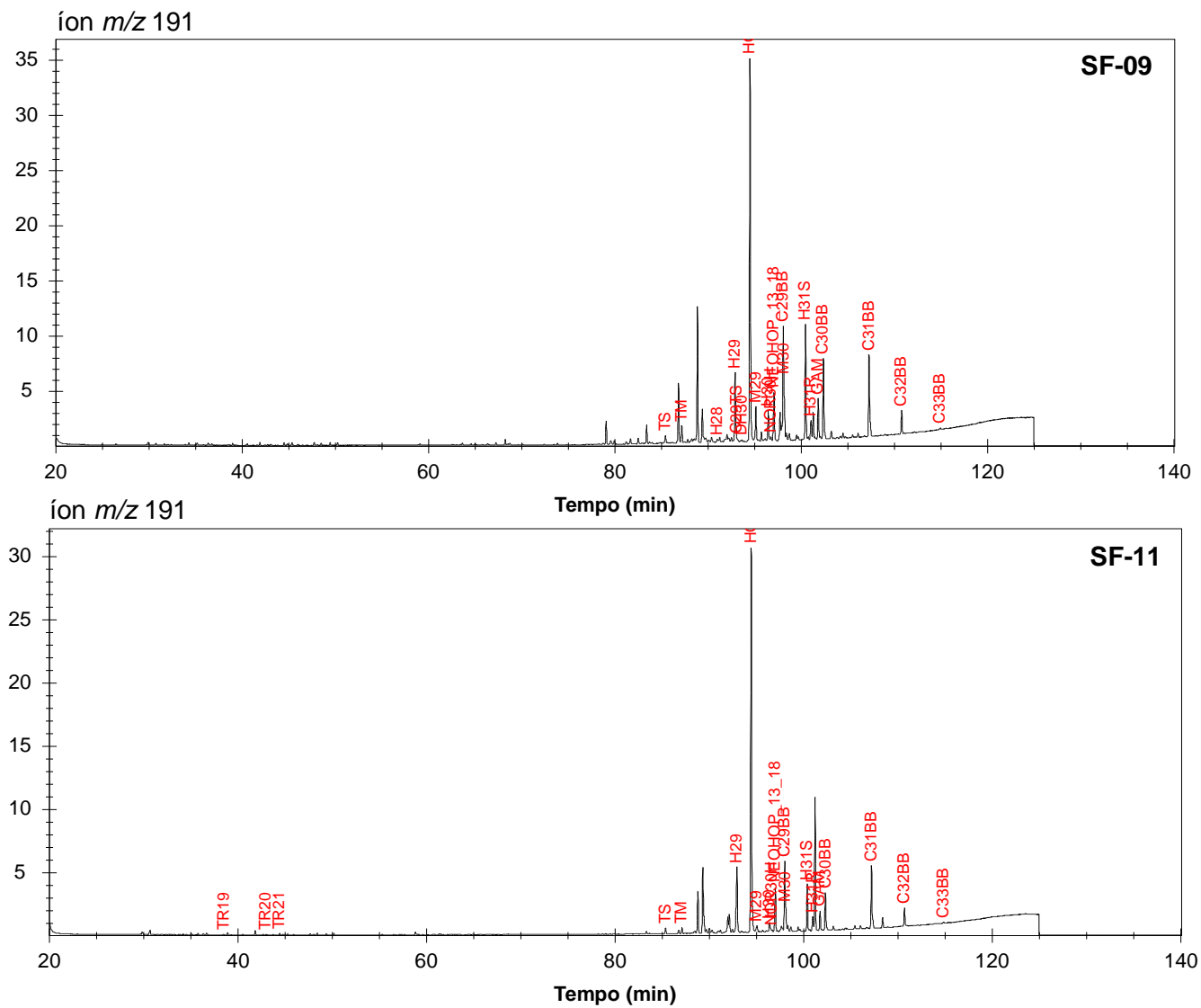
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-05 e SF-10.

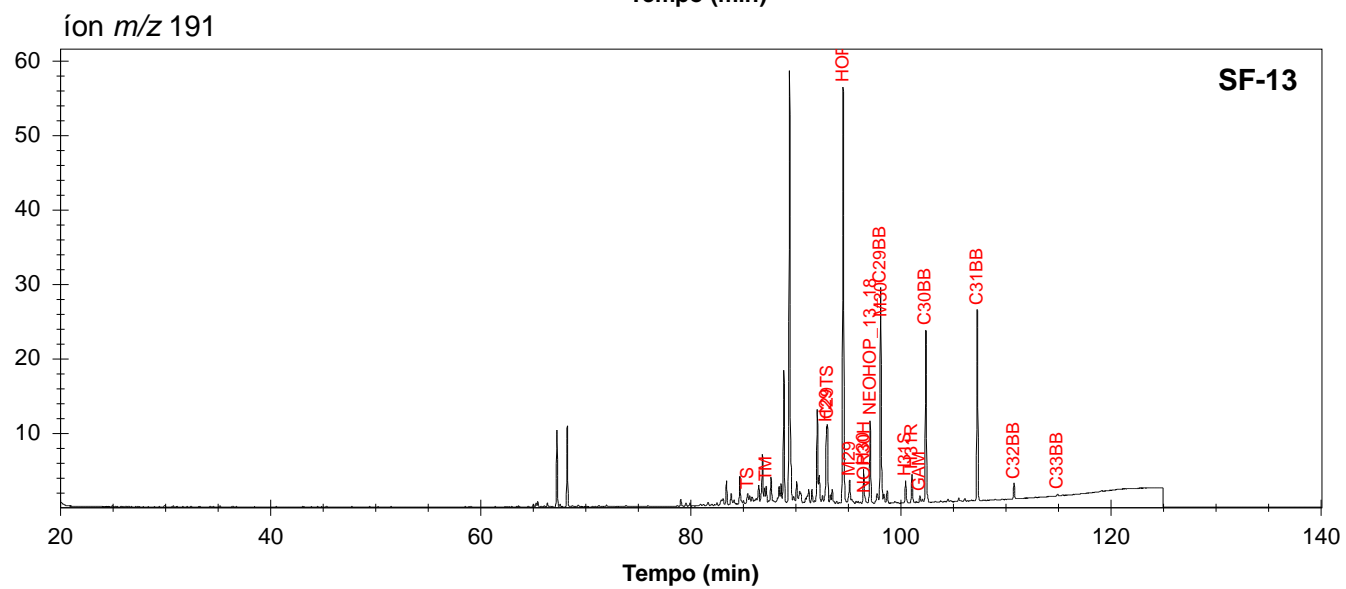
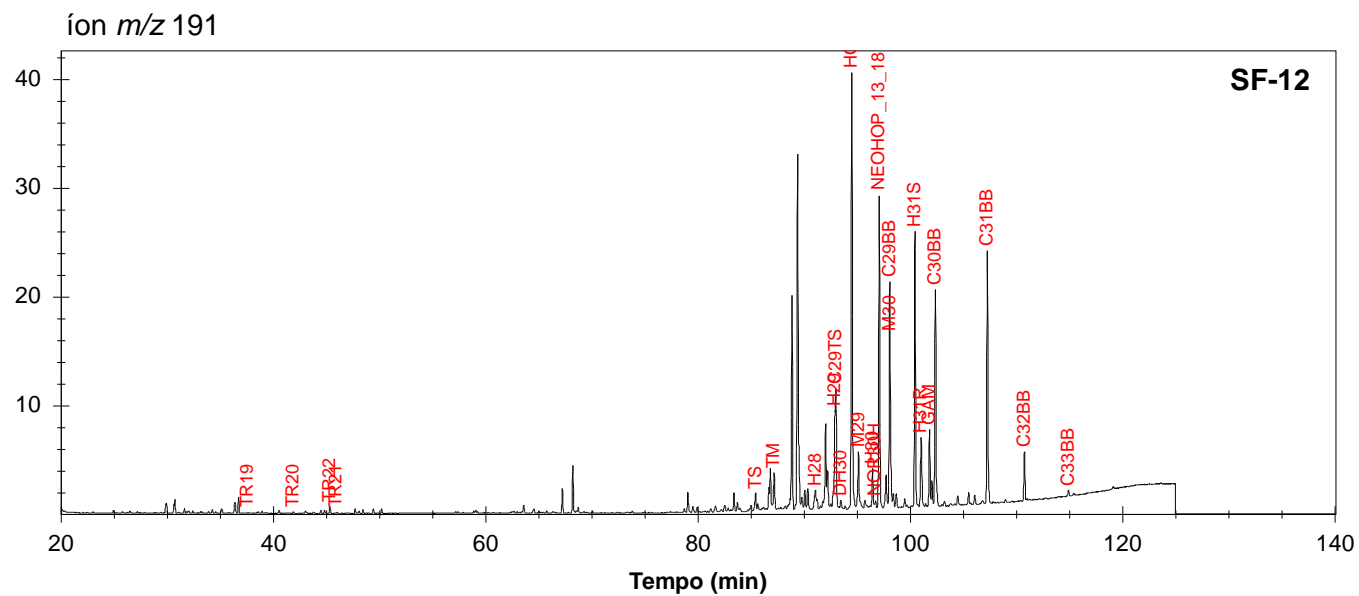


Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-10A e SF-06.

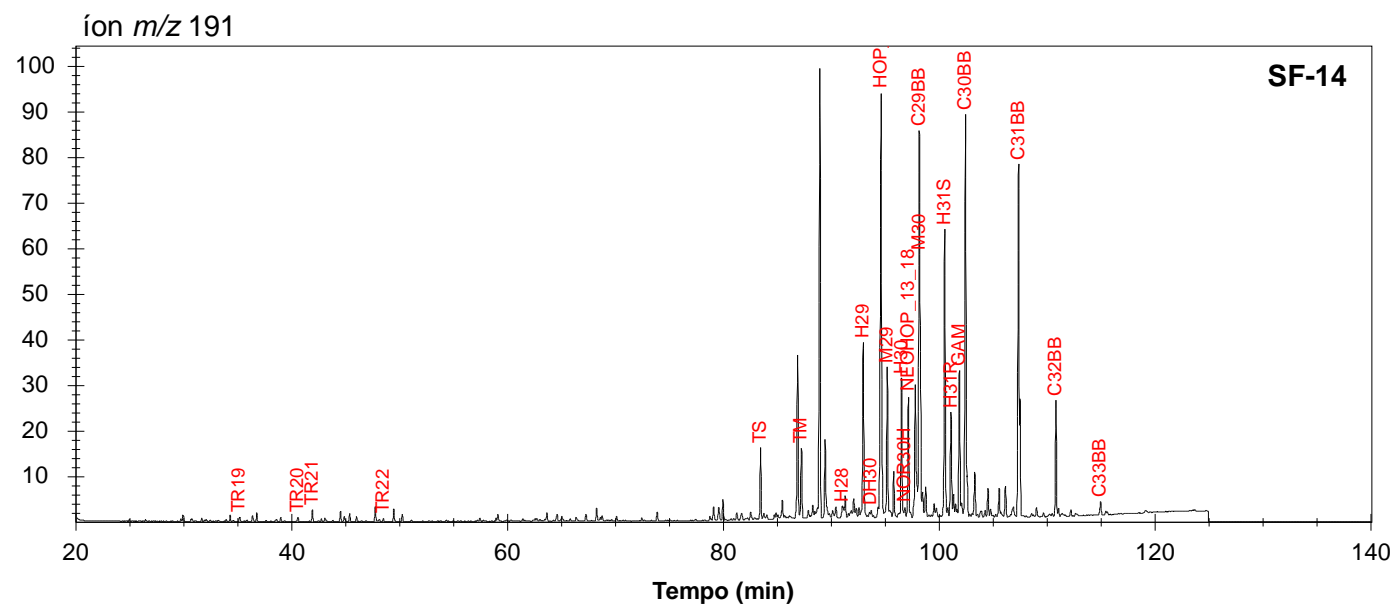


Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-07 e SF-08.

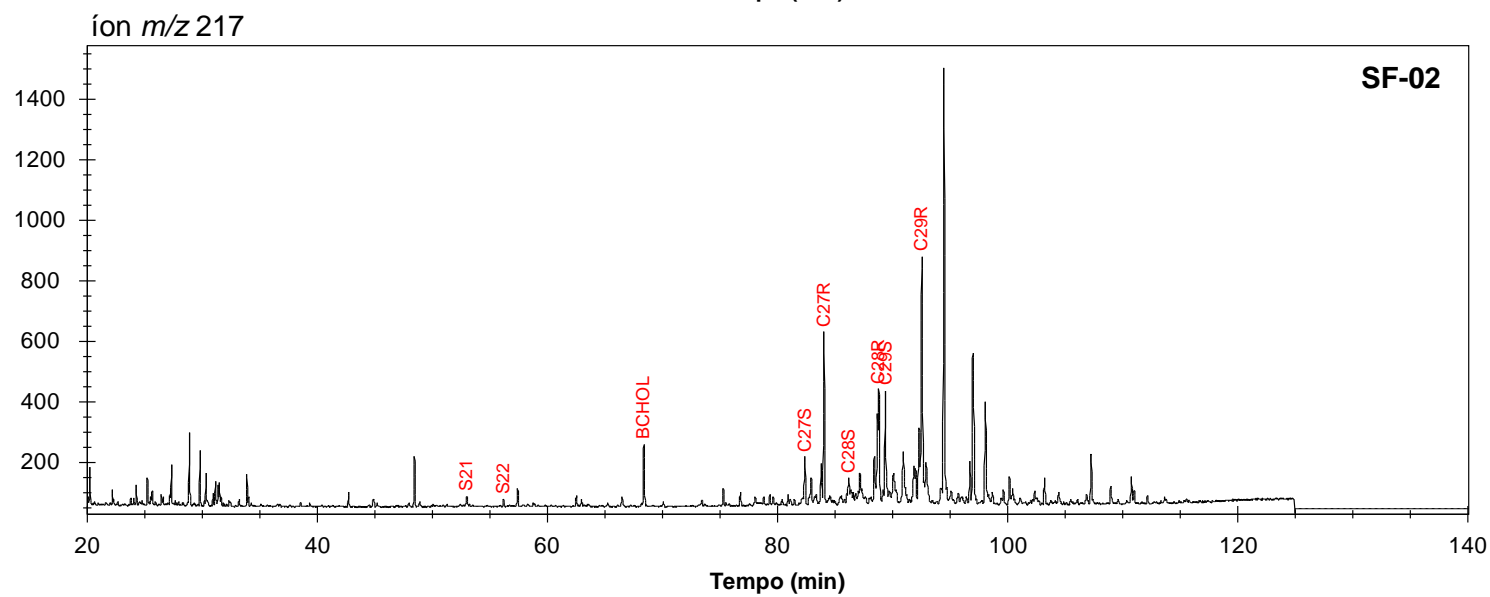
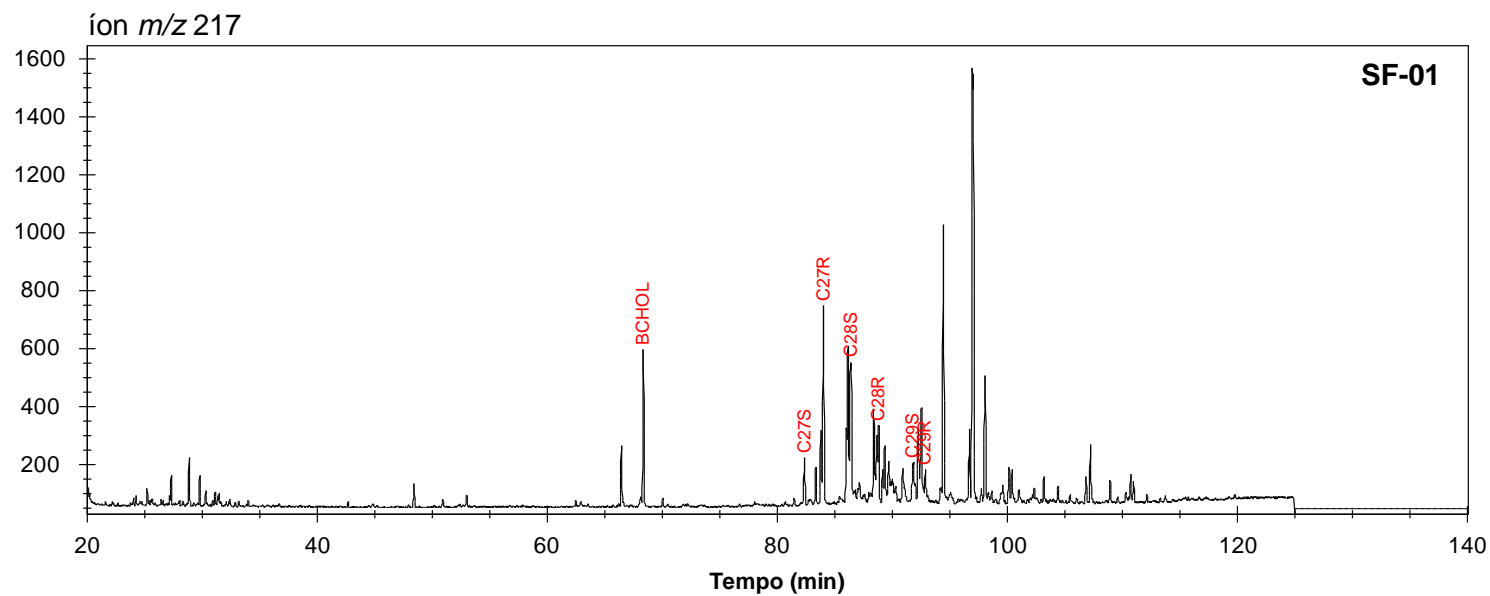
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-09 e SF-11.



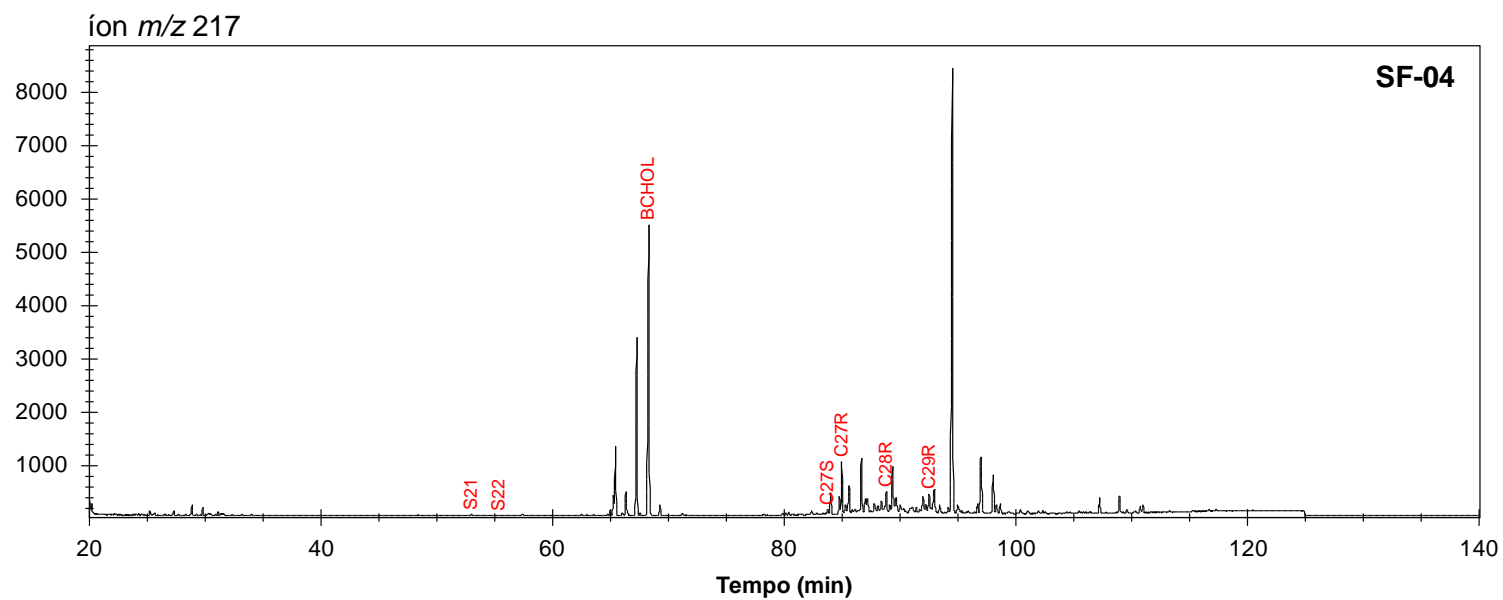
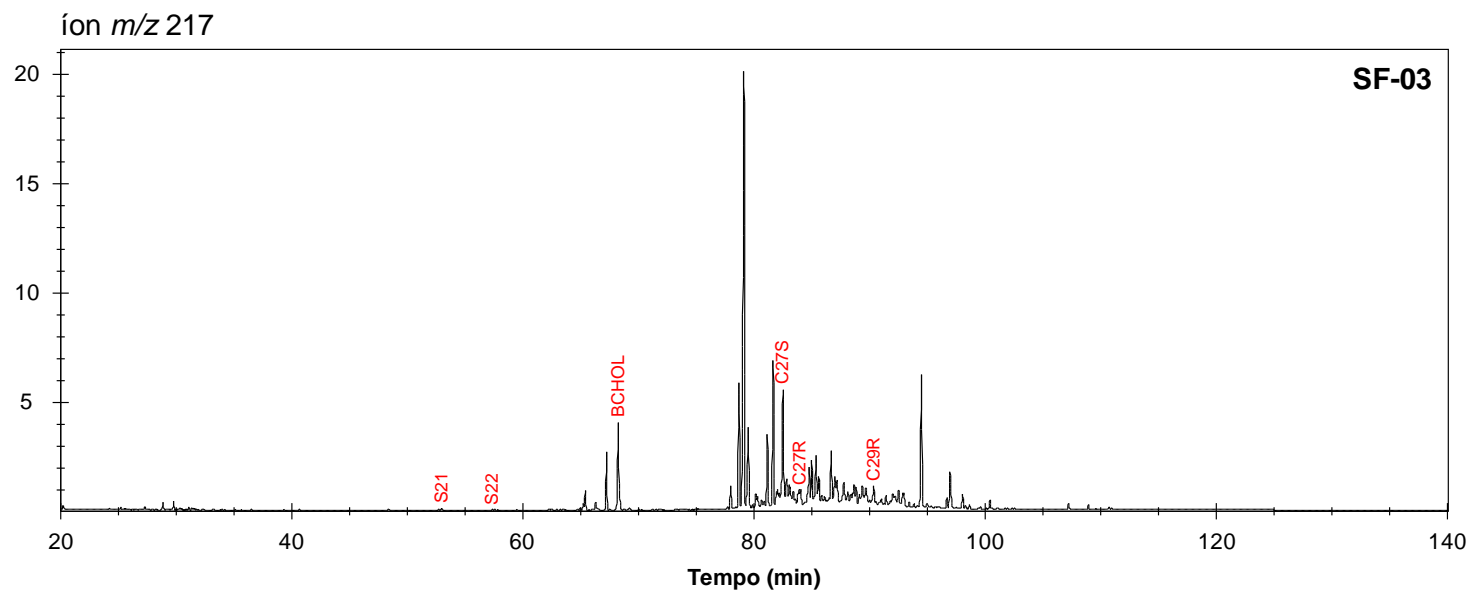
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) das amostras SF-12 e SF-13.



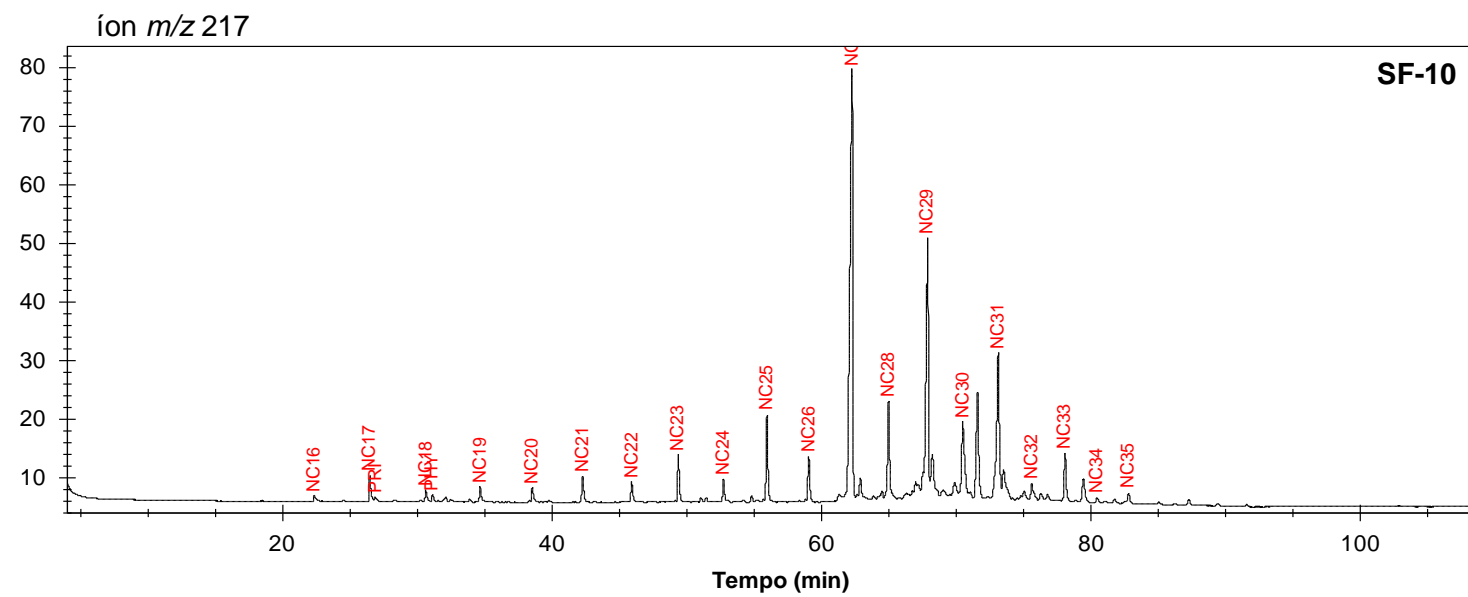
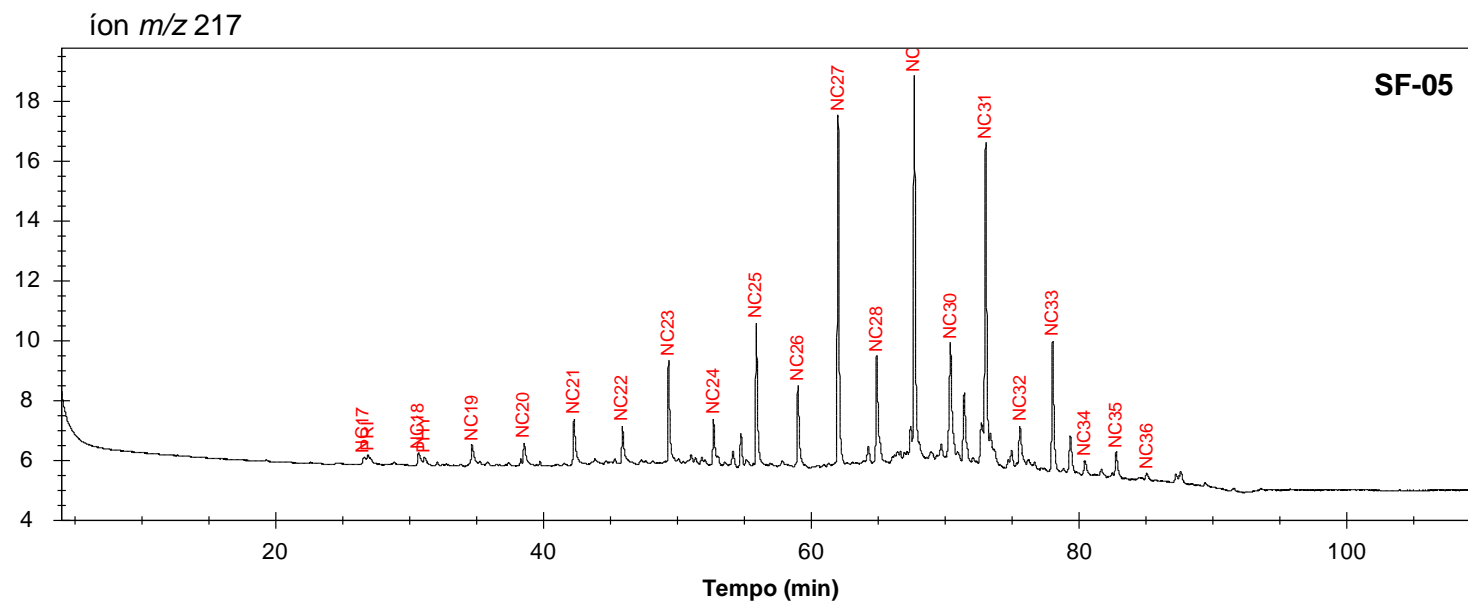
Fragmentogramas íon m/z 191 (terpanos) da amostra SF-14.



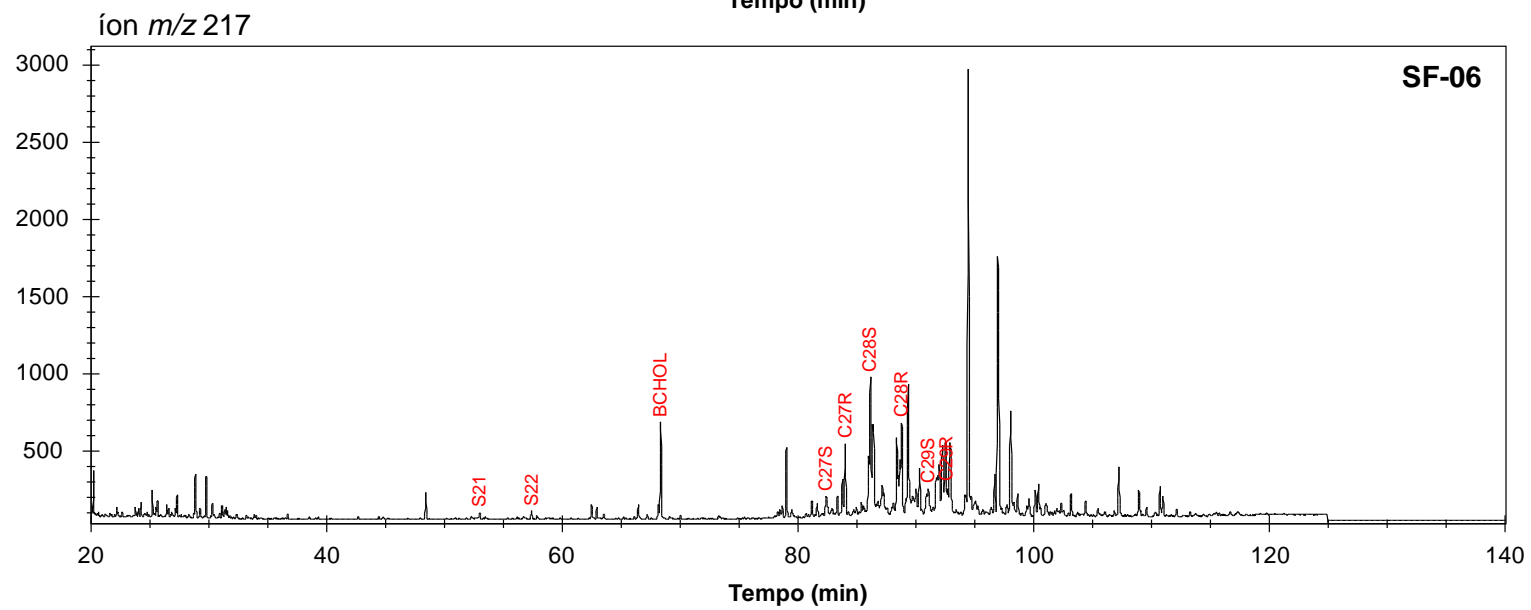
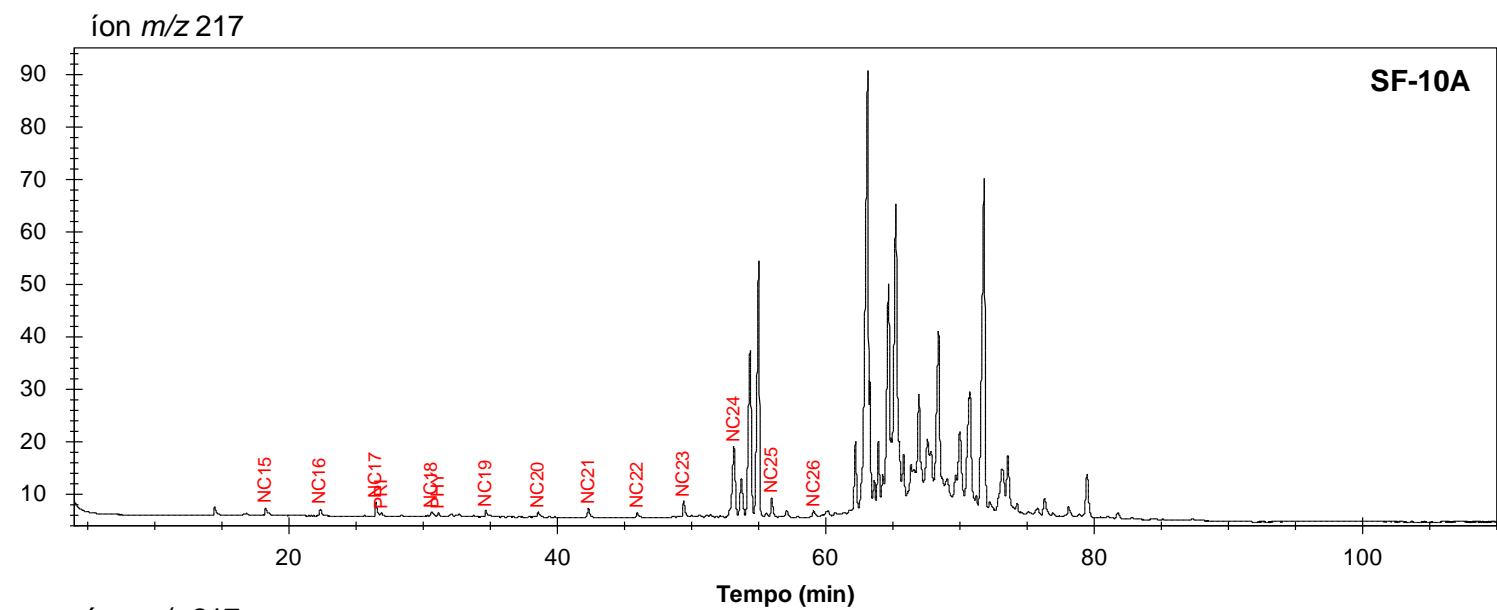
Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-01 e SF-02.



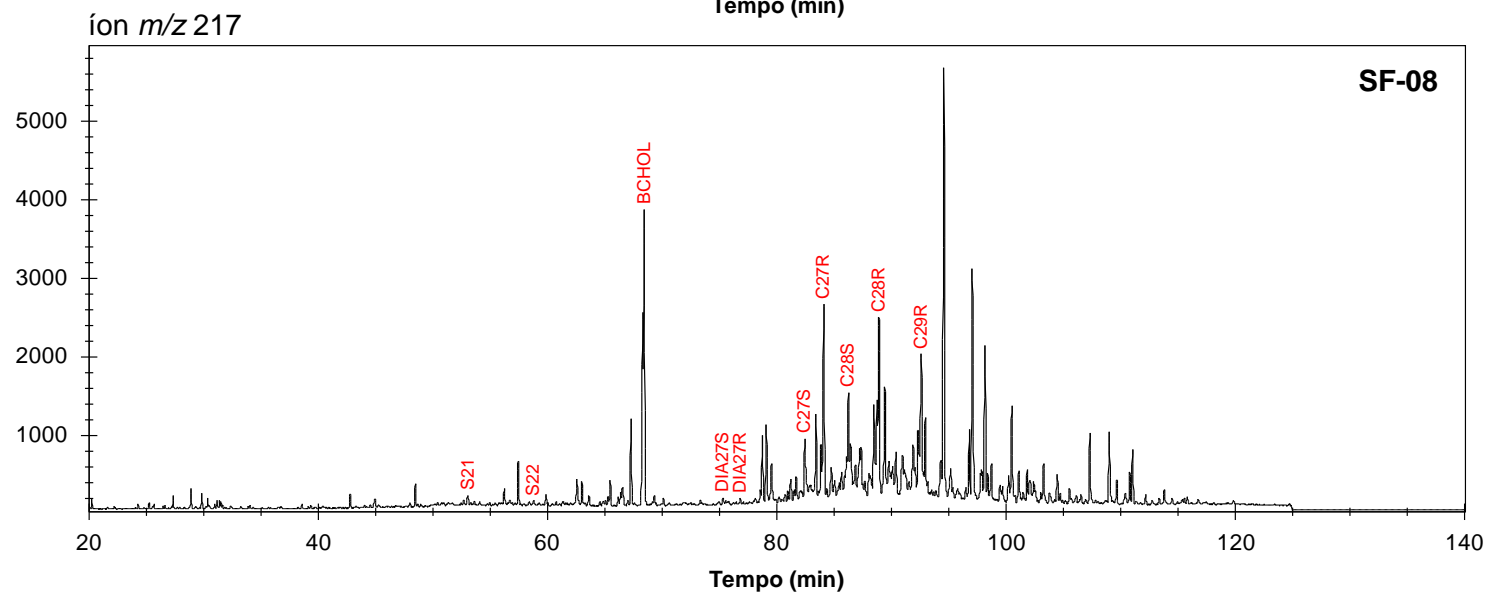
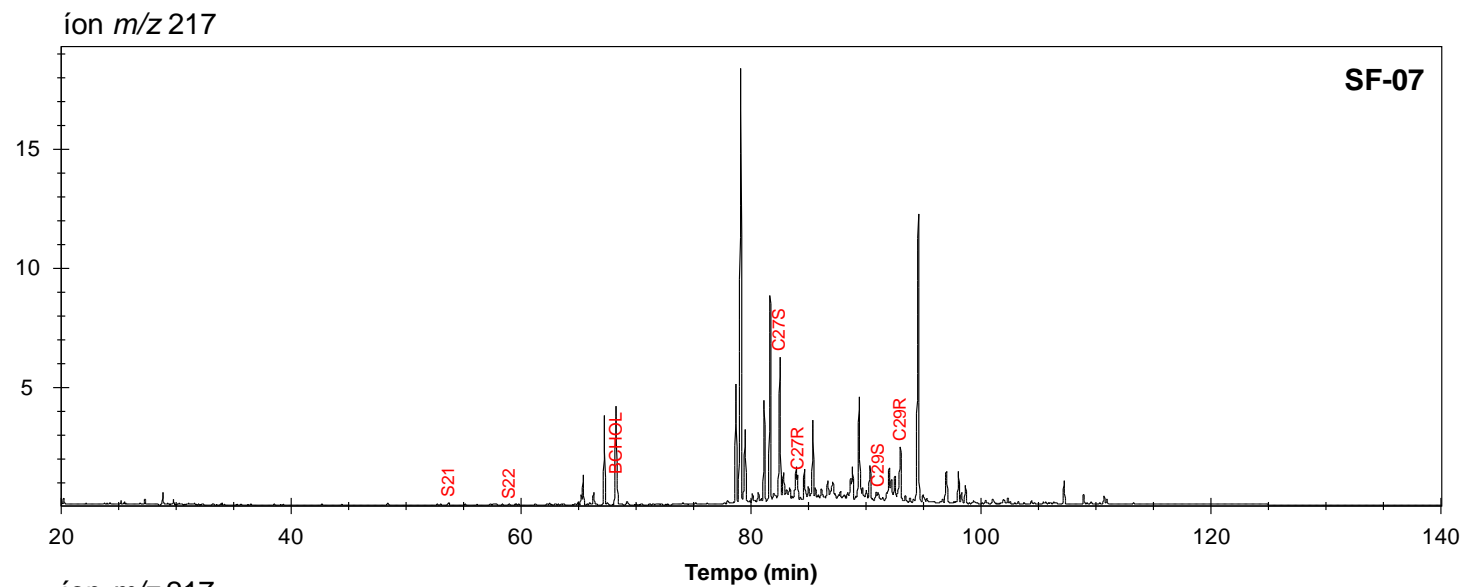
Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-03 e SF-04.



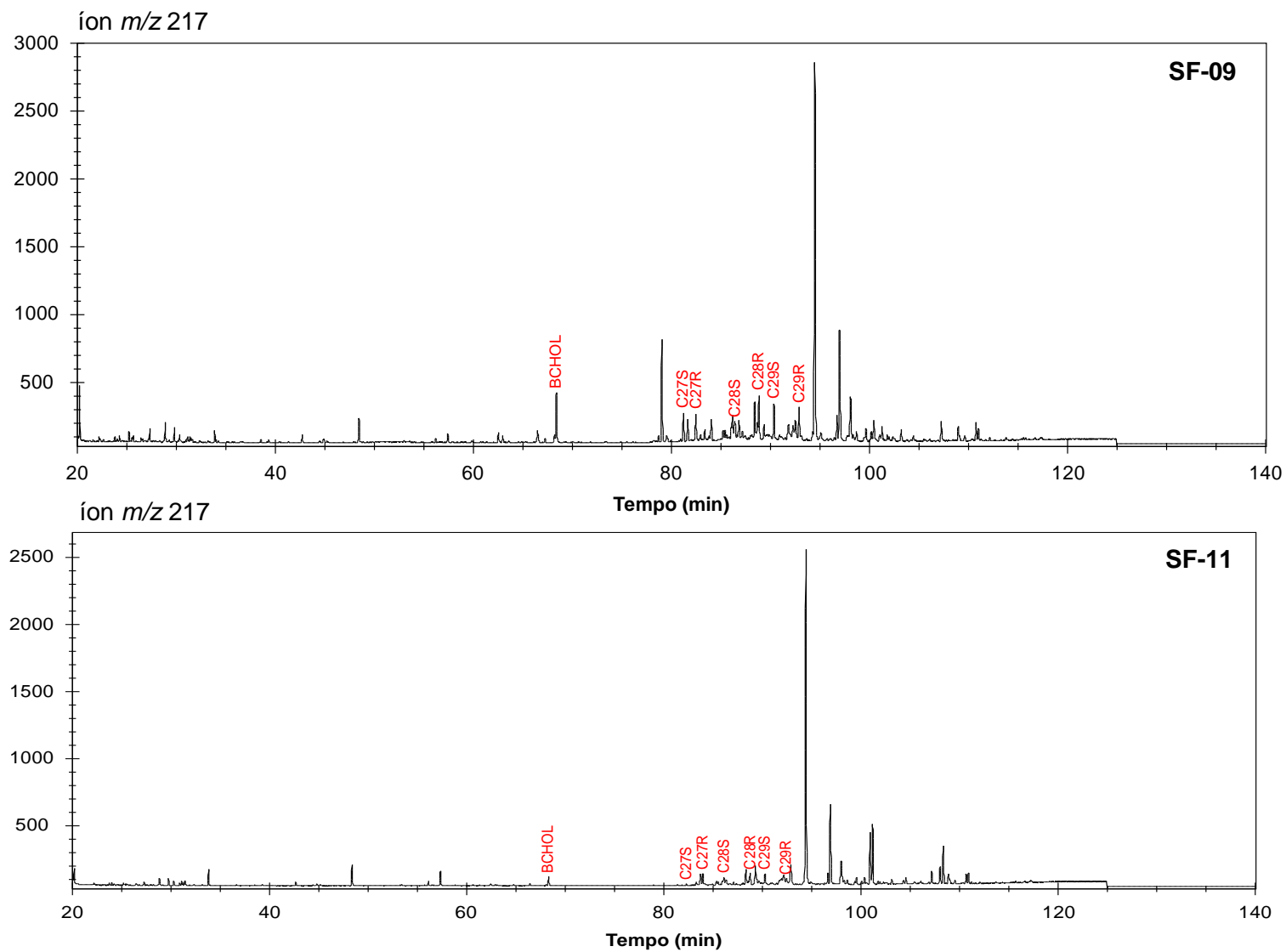
Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-05 e SF-10.



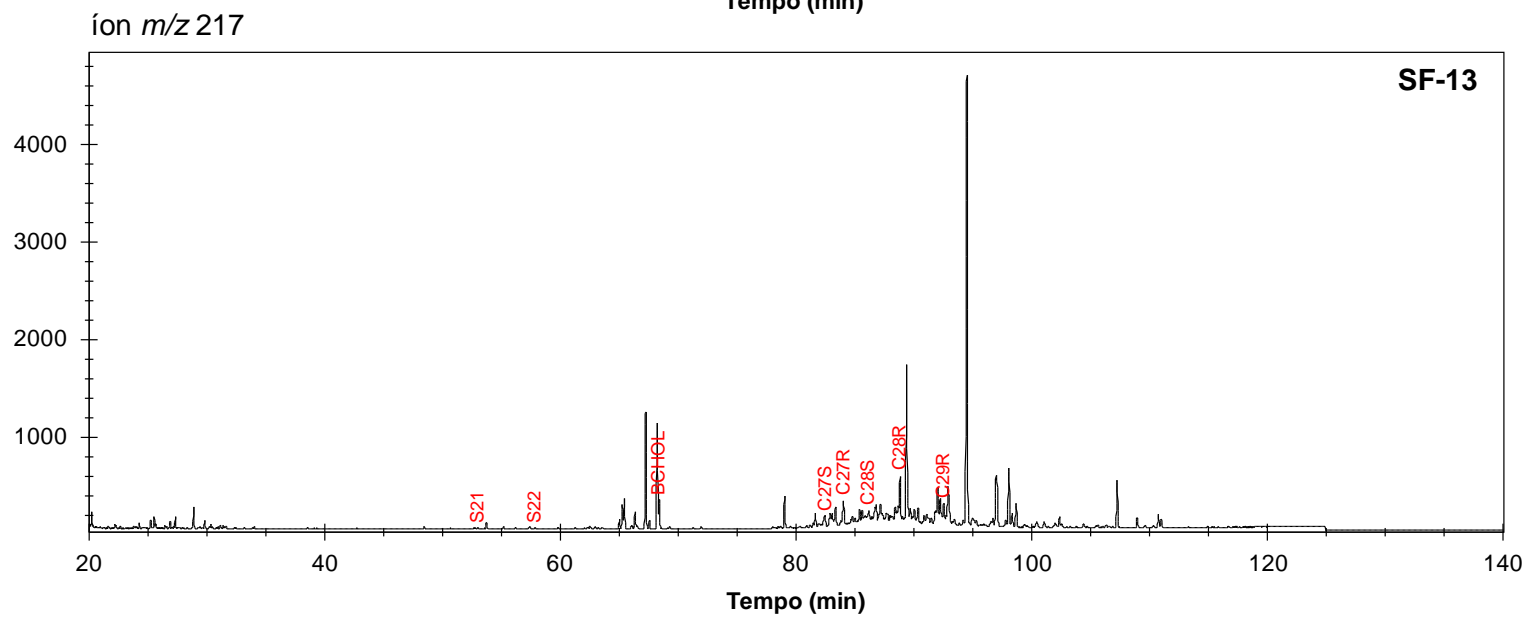
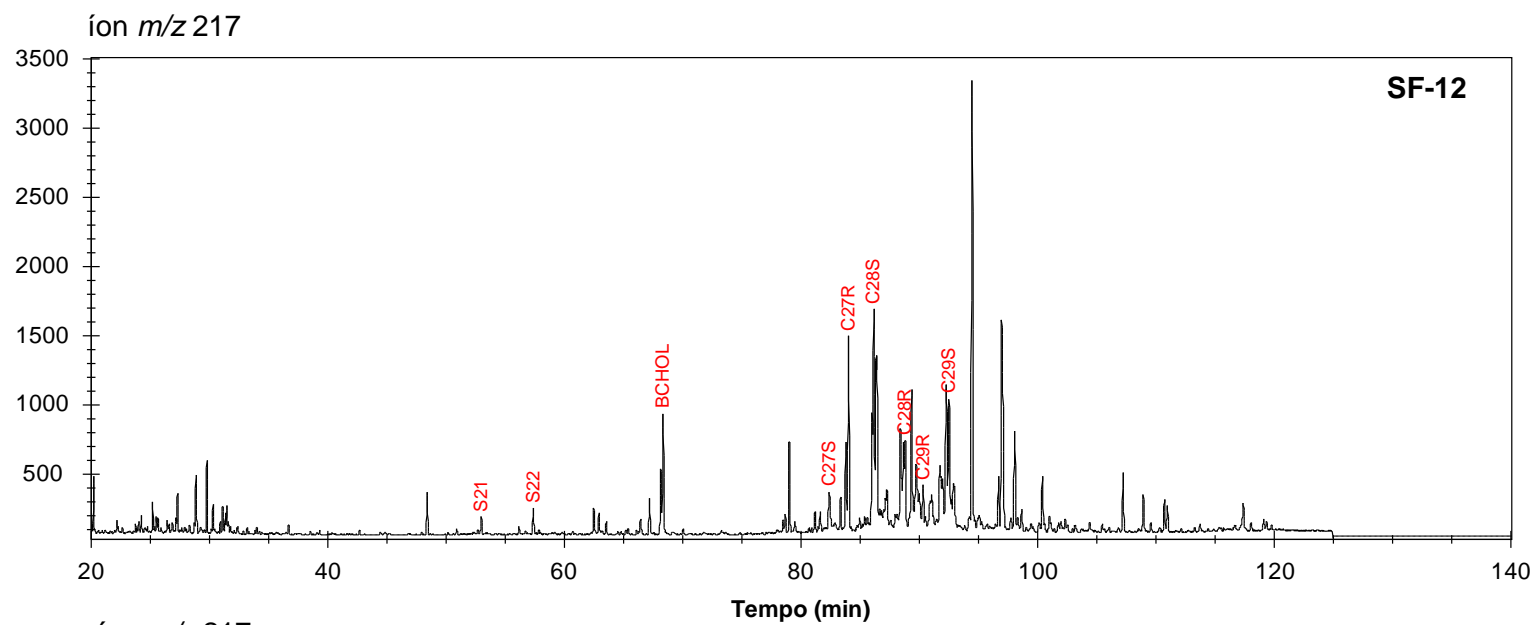
Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-10A e SF-06.



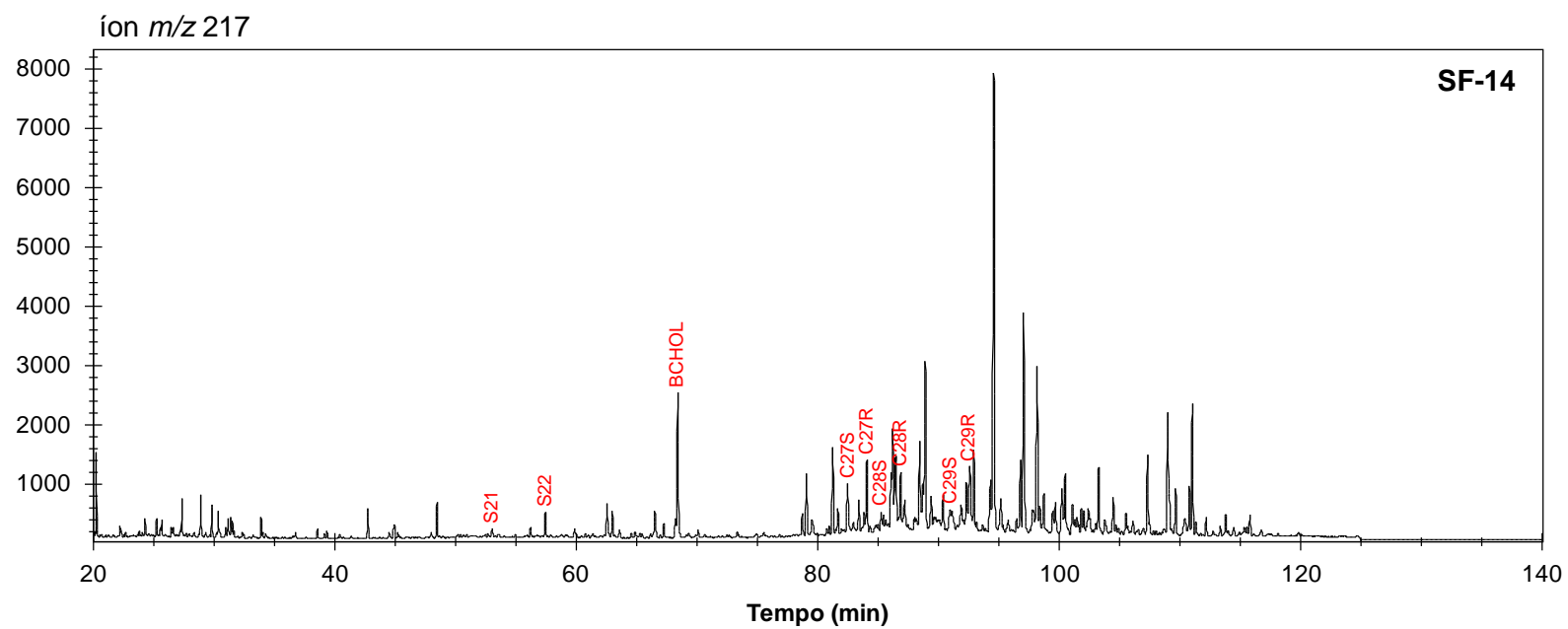
Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-07 e SF-08.



Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-09 e SF-11.



Fragmentogramas íon m/z 217 (esteranos) das amostras SF-12 e SF-13.



Fragmentograma íon m/z 217 (esteranos) da amostra SF-14.