

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**



**TRABALHO FINAL DE CURSO**

**ESTUDO GEOQUÍMICO DE SEÇÕES SEDIMENTARES DA  
BACIA DO ARARIPE: FORMAÇÕES BARBALHA E  
SANTANA**

**Rafael Oliveira Reis dos Santos**

**Orientador:**

Dr. João Graciano Mendonça Filho

**SETEMBRO/2014**

*Dedico este trabalho à minha família*

## RESUMO

A Bacia do Araripe é a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil em que a sedimentação é tipicamente continental. A sequência pós-rifte I neoaptiano-eoalbiano é definida por um ciclo transgressivo-regressivo, composta pelas Formações Barbalha e Santana, sendo a primeira constituída por depósitos fluvio-lacustres e a segunda de depósitos lacustres na sua porção inferior, costeiros na porção média e plataformais na porção superior (Assine, 1994, 2007). Esta sequência teve como principais mecanismos geradores de espaço de acomodação à subsidência térmica e eventos de variações eustáticas globais. Evidências de uma ingressão marinha na Bacia do Araripe durante o eoalbiano são confirmadas apenas na seção superior do Membro Romualdo pertencente à Formação Santana, por meio de concreções fossilíferas com paleoictiofauna marinha.

A Análise de biomarcadores dos extratos coletados nas Formações Barbalha e Santana pode contribuir para interpretações mais robustas de possíveis incursões marinhas e sua influência na sedimentação da sequência pós-rifte I. Os resultados obtidos a partir das análises de geoquímica orgânica de rochas, evidenciaram que essas duas Formações possuem alguns horizontes estratigráficos bastante ricos em matéria orgânica e enxofre, 6,43% COT e 16,54% ST para a Formação Barbalha e 9,81% COT e 0,33% ST para a Formação Santana. É possível ainda identificar pelos resultados dos fragmentogramas iônicos para cada Formação, que a matéria orgânica é derivada principalmente de bactérias e vegetais superiores depositada em ambientes anóxicos, este último evidenciado pelos dados de Pr/Fi, Pr/nC<sub>17</sub>, Fi/nC<sub>18</sub>.

## ABSTRACT

The Araripe Basin is the more extensive inland Basin of the northeast of Brazil which the sedimentation is typically continental. The neoaptian-eoalbian pós-rifte I sequence is composed of Barbalha and Santana Formations and represents a incomplete transgressive-regressive cycle on the top. This phase can be a reflect of thermal subsidence and global eustatic events of rising sea level that created accommodation space for deposition and preservation of marine deposits in northeast. Evidence of marine ingressión in Araripe Basin during the eoalbian is confirmed only by the superior section of Romualdo Member belonging to Santana Formation by fossiliferous concretions with marine paleoichthyofauna.

The biomarker's analyses of Barbalha and Santana Formations contribute to a better understanding of marine influence as well as if only the superior stratus of pós-rifte I sequence had marine influence. The organic geochemistry analyses showed for both Formations some organic and sulfur rich stratigraphic horizons pointing out, 6,43% COT and 16,54% TS to Barbalha Formation and 9,81% COT and 0,33% TS to Santana Formation. It was also possible identify from the ionic fragmentograms results the presence of organic matter derived from bacteria and higher plants deposited under oxic-suboxic conditions, the last evidenced by Pr/Fi, Pr/nC17, Fi/nC18, homohopanes H<sub>31</sub> data.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me guiar com sabedoria neste longa e incansável jornada.

Ao meu irmão Rennan que é imprescindível na minha vida e foi fundamental para que eu chegasse até este ponto na graduação de Geologia. Dele, sempre vieram palavras de incentivo e conhecimento em Geologia, bem como a apresentação dessa incrível profissão. Acima de você apenas Deus.

Aos meus Pais Walgenor e Cleide que sempre estiveram ao meu lado em todas as situações de minha vida, sempre me apoiando. Todos seus ensinamentos de vida foram determinantes para que eu chegasse até este ponto.

À minha namorada Mariana que sempre me incentivou nos momentos difíceis durante a realização deste trabalho. Sua paciência, amor e carinho foram fundamentais.

Ao meu orientador, Dr. João Graciano, que me fez após suas aulas de geoquímica orgânica conhecer esse ramo fantástico da Geologia, sendo isso fundamental para minha escolha em trabalhar com geoquímica. A oportunidade de trabalhar no laboratório LAFO e garantir toda a infraestrutura necessária para a realização do meu trabalho foi incrível.

À Dr. Taís Freitas, sempre com muita paciência ao transmitir o conhecimento sobre geoquímica orgânica e ajudar com os outros vários problemas durante a realização do trabalho. MUITO OBRIGADO!

Todos com quem trabalhei no LAFO, principalmente Guilherme, Loyane e Milton que sempre estiveram à disposição em ajudar com muita boa vontade.

À todos os professores do curso de Geologia, em especial ao Professor André Ribeiro ao qual considero um grande amigo e que admiro muito. MUITO OBRIGADO por todos seus ensinamentos e incentivos durante o curso.

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| RESUMO .....  | v    |
| ABSTRACT .....  | vi   |
| AGRADECIMENTOS .....  | vii  |
| SUMÁRIO .....   | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | ix   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....   | x    |
| 1 Introdução.....   | 1    |
| 2 Objetivo .....  | 2    |
| 3 Localização Geográfica.....   | 2    |
| 4 Contexto Geológico.....   | 3    |
| 5 Materiais e Métodos .....   | 8    |
| 5.1 Amostras.....   | 8    |
| 5.2 Carbono Orgânico Total – COT.....                                     | 9    |
| 5.3 Obtenção do Extrato Orgânico .....                                    | 10   |
| 5.4 Fracionamento do Extrato Orgânico .....                               | 11   |
| 5.5 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)..... | 11   |
| 6 Resultados e Discussões.....  | 13   |
| 6.1 Carbono Orgânico Total.....   | 13   |
| 6.2 <i>N</i> -alcanos.....  | 16   |
| 6.3 Terpanos .....  | 21   |
| 6.4 Esteranos .....   | 25   |
| 7 Conclusão .....   | 28   |
| 8 Referências .....   | 30   |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |     |
|---|-----|
| Figura 1. Mapa geológico simplificado da Província Borborema e bacias sedimentares do Nordeste Brasileiro (Castro et al., 1998 ; Jardim de Sá, 1994). .....   | 2   |
| Figura 2. Mapa Geológico da Bacia do Araripe (Assine, 1990, 2007). .....  | 6   |
| Figura 3. Estratigrafia da Bacia do Araripe (Assine, 2007). .....   | 7   |
| Figura 4. A - Extrator ASE (Accelerated Solvent Extractor); B – Esquema do Funcionamento do ASE. ....   | 10  |
| Figura 5. A - Fracionamento do Extrato Orgânico por Cromatografia líquida; B – obtenção da fração do Hidrocarbonetos. ....  | 11  |
| Figura 6. Diagrama esquemático de um sistema GC-MS. Adaptado de Waples (1981). .....  | 12  |
| Figura 7. Conteúdo de Carbono (% C) e Enxofre (% S) das amostras de rochas das Formações Barbalha e Santana, Bacia do Araripe. ....   | 14  |
| Figura 8. Gráfico Fitano/ $nC_{18}$ Vs Pristano/ $nC_{17}$ mostrando oxidação, Biodegradação, Maturação e prováveis fontes para as amostras das Formações Barbalha e Santana (Adaptado de Alizadeh <i>et al.</i> , 2007). ....  | 18  |
| Figura 9. Fragmentograma de massas do iôn $m/z$ 85 para análise de n-alcenos das amostras da Formação Barbalha. Pr = Pristano; Fi = Fitano. ....  | 17  |
| Figura 10. Fragmentograma de massas do iôn $m/z$ 85 para análise de n-alcenos das amostras da Formação Santana. Pr = Pristano; Fi = Fitano. ....  | 18  |
| Figura 11. Correlação entre os resultados obtidos para as amostras das Formações Barbalha e Santana. ....   | 19  |
| Figura 12. Fragmentograma de massas do íon $m/z$ 191 para análise de terpanos das amostras da Formação Barbalha. 1 = 30 - Norneohop-13-(18)-eno; 2 = 30-Norhop-17-(21)-eno; 3 = C30hop-17-(21)-eno; 4 = C30Neohop-13-(18)-eno; tm = 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; TNH = 17 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; M29 = Moretano C29; H30 = 17 $\alpha$ (H)-Hopano C30; $\beta\beta$ -H30 = 17 $\beta$ (H)-Hopano C30; H31R = 17 $\alpha$ (H)-Homohopano C31; $\beta\beta$ -H31 = 17 $\beta$ (H)-Homohopano C31. ....                | 22  |
| Figura 13. Fragmentograma de massas do íon $m/z$ 191 para análise de terpanos das amostras da Formação Santana. 1 = 30 - Norneohop-13-(18)-eno; 2 = 30-Norhop-17-(21)-eno; 3 = C30hop-17-(21)-eno; 4 = C30Neohop-13-(18)-eno; G = Gamacerano; tm = 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; TNH = 17 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; M29 = Moretano C29; H30 = 17 $\alpha$ (H)-Hopano C30; $\beta\beta$ -H30 = 17 $\beta$ (H)-Hopano C30; H31R = 17 $\alpha$ (H)-Homohopano C31; $\beta\beta$ -H31 = 17 $\beta$ (H)-Homohopano C31. .... | 243 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 14. Fragmentograma de massas do íon m/z 217 para análise de esteranos das amostras da Formação Barbalha..... | 25 |
| Figura 15. Fragmentograma de massas do íon m/z 217 para análise de esteranos das amostras da Formação Santana. .... | 26 |

### ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas. ....   | 8  |
| Tabela 2. Teores de carbono, enxofre e carbonato nas amostras estudadas e parâmetros geoquímicos calculados a partir das análises de biomarcadores..... | 15 |







## 1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Araripe é caracterizada por uma sedimentação tipicamente continental em que evidências de uma ingressão marinha na Região Nordeste durante o eoalbio é confirmada por concreções fossilíferas com paleoictiofauna considerada marinha por Silva Santos e Valença (1968). A presença de uma camada de coquinas com moluscos marinhos e equinóides (Beurlen, 1966), na seção superior do Membro Romualdo da Formação Santana da fase pós-rifte I de Assine (2007) confirma as condições marinhas francas. O nível de coquinas define a superfície de inundação máxima, correspondendo à máxima transgressão marinha e o momento em que o mar mais avançou continente adentro (Assine 2007), originando a oeste da bacia condições de supra-maré com deposição de jazidas de gipsita sobre o embasamento cristalino pré-cambriano (Assine, 1994).

A sequência pós-rifte I neoaptiano-eoalbio é composta pelas Formações Barbalha e Santana e representa um ciclo transgressivo-regressivo incompleto no topo, sendo esta fase um reflexo de subsidência térmica e eventos eustáticos globais de elevação do nível do mar que criaram espaço de acomodação para a deposição e preservação de depósitos marinhos no Nordeste (Assine 1992, 1994, 2007).

Biomarcadores são compostos orgânicos complexos contendo carbono, hidrogênio e outros elementos, denominado moléculas fósseis por serem originados em organismos vivos (Peters *et al.*, 2005; Eglinton *et al.*, 1964; Eglinton & Calvin, 1967). Estão presentes em sedimentos, rochas e óleos crus mostrando pouca ou nenhuma mudança na sua estrutura oriunda das moléculas orgânicas dos organismos (Peters *et al.*, 2005). Em particular, o esqueleto carbônico dos hidrocarbonetos e dos lipídios é preservado, fornecendo assim informações sobre os organismos precursores da matéria orgânica e seu paleoambiente (Mendonça Filho e Menezes, 2001). Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Peters *et al.*, 2005; Seifert, 1975).

A utilização de análises de biomarcadores na fase pós-rifte I da Bacia do Araripe podem contribuir para melhores compreensões da influência marinha na Região Nordeste, bem como confirmar a existência de organismos previamente identificados pela palinologia ou identificar novos precursores para a matéria orgânica que ainda não foram muito bem identificados. Com isso será possível revelar se a transgressão marinha é anterior ao

eoalbio, e se realmente apenas a seção superior da Formação Santana tem influência da mesma.

## 2 OBJETIVO

O trabalho tem como objetivo a análise dos biomarcadores presentes nos extratos de rochas das Formações Barbalha e Santana, a fim de se investigar a influência marinha nesses estratos através da caracterização dos diferentes compostos químicos e utilização de parâmetros geoquímicos.

## 3 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

A Bacia do Araripe (Figura 1) abrange partes dos Estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, estando limitada aproximadamente pelas coordenadas  $38^{\circ}35'-40^{\circ}50'W$  e  $07^{\circ}04'-07^{\circ}50'S$ , possuindo uma orientação geral Leste-Oeste.

Ocupa uma área aproximada de 12.200 Km<sup>2</sup> com extensão máxima aproximada de 250 Km na direção Leste-Oeste e 68 Km Norte-Sul.

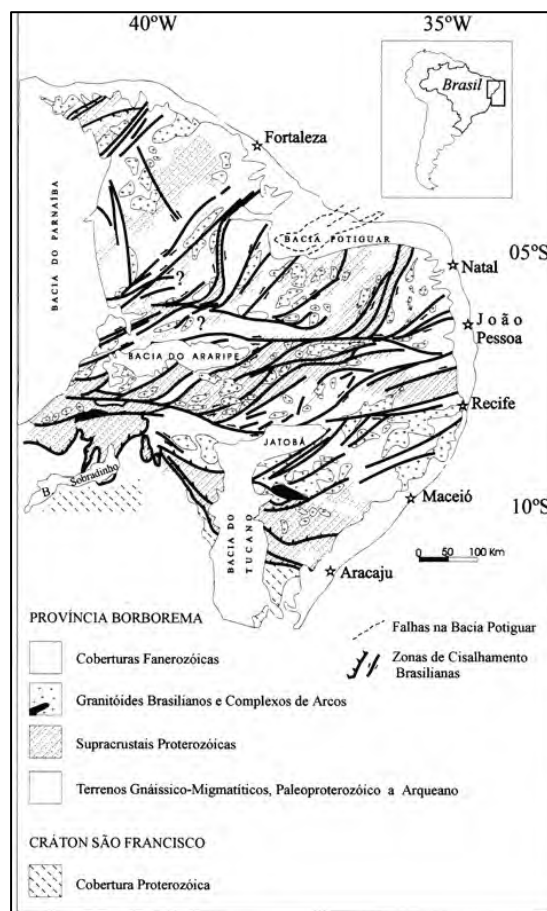


Figura 1. Mapa geológico simplificado da Província Borborema e bacias sedimentares do Nordeste Brasileiro (Castro et al., 1998 ; Jardim de Sá, 1994).

#### 4 CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Araripe é a mais extensa das bacias interiores do Nordeste do Brasil (Assine, 1990, 1992, 1994, 2007), implantada em terrenos pré-cambrianos da Zona Transversal da Província Borborema (Assine, 2007; Brito Neves *et al.* 2000), tem sua gênese relacionada aos eventos associados ao rifteamento de Gondwana e à abertura do Atlântico sul (Morais Neto *et al.*, 2005; Assine, 2007).

A província estrutural Borborema (Fig. 1) é marcada por diversos falhamentos presentes no embasamento pré-cambriano, com orientação predominante Nordeste-Sudoeste e subordinada Noroeste-Sudeste (Rios-Netto *et al.*, 2012; Ponte & Ponte Filho, 1996; Matos, 1992). Essa herança originou uma configuração em altos (*horsts*) e baixos (*grabens*) estruturais, os quais caracterizam sua arquitetura. Uma das manifestações dessa herança estrutural é a compartimentação da Bacia do Araripe em duas sub-bacias, separadas pelo *horst* Dom Leme: a de Feitoria, a Oeste dessa estrutura, e do Cariri, ao Leste (Rios-Netto *et al.*, 2012) (Fig. 2).

Assine (2007) destaca a Chapada do Araripe (Fig. 2) como uma importante feição geomorfológica da Bacia do Araripe e da Região Nordeste, sendo sua topografia atribuída a um período de soerguimento relacionado ou imediatamente posterior ao evento de resfriamento do Neocretáceo (Morais Neto *et al.* 2005). Alongada na direção E-W e topo plano mergulhante suavemente para oeste, é formada por unidades das sequências pós-rifte que recobrem em discordância angular unidades das sequências mais antigas ou como na porção oeste encontram-se diretamente no embasamento cristalino.

A Bacia estende-se para leste, para além dos limites da chapada, ocupando a depressão do Vale do Cariri (Sub-bacia do Cariri), onde afloram unidades das sequências paleozóica, pré-rifte e rifte (Assine, 2007).

A estratigrafia da Bacia do Araripe (Fig. 3) pode ser descrita por sequências paleozóica, pré-rifte, rifte e pós-rifte limitadas por discordâncias regionais, onde cada uma das sequências foram formadas em contextos tectônicos e paleogeográficos distintos (Assine, 1990, 1992, 1994, 2007).

A sequência paleozóica é composta por arenitos imaturos interpretados como fácies de sistemas fluviais entrelaçados e definidos por Beurlen (1962) como Formação Cariri ou Formação Mauriti por Gasparly e Anjos (1964).

Uma sequência pré-rifte de idade neo-jurássica resultado de um período de estiramento visco-elástico com incipiente tectonismo rúptil (Assine, 1994; Chang *et al.* 1988), responsável pela formação da Depressão Afro-Brasileira (Assine, 1994; Ponte, 1972), composta de folhelhos e lamitos vermelhos de sedimentação lacustre e por arenitos quartzosos interpretados como planícies fluviais de sistemas entrelaçados foram definidos por Beurlen (1962) pelas formações Brejo Santo e Missão velha, respectivamente.

Assine (1992, 2007) definiu como sequência rifte neocomiana a Formação Abaiara com grande variação lateral e vertical caracterizada por folhelhos sílticos e siltitos vermelhos, com intercalações lateralmente descontínuas de camadas decimétricas de arenitos fino predominando na base da seção, ao passo que arenitos finos predominam na parte superior. Lentas de arenitos quartzosos com níveis conglomeráticos ocorrem intercaladas na seção.

Uma sequência pós-rifte I neoaptiana-eoalbiana compreende as formações Barbalha e Santana. A Formação Barbalha consiste de arenitos finos a médios intercalados com folhelhos avermelhados e de níveis delgados de conglomerados, resultado de dois ciclos fluviais com granodecrescência ascendente onde no topo de cada ciclo encontra-se uma sequência pelítico-carbonático-lacustre (Assine, 2007). Ao final do primeiro ciclo fluvial ocorre um intervalo de folhelhos betuminosos pretos, ricos em lâminas carbonáticas de origem algálica, coprólitos, *ostracodes*, restos de peixes (*Dastilbe elongatus*) e fragmentos vegetais carbonificados, em meio a qual ocorrem camadas decimétricas de calcário de aspecto brechóide mineralizadas em sulfetos (Assine 1992,1994, 2007). O intervalo tem idade neoaptiana atribuída por Lima e Perinotto (1984) através do conteúdo palinológico, sendo confirmada posteriormente por Hashimoto *et al.* (1987) que atribuíram a denominação “Camadas Batateira”.

A Formação Santana compreende na sua porção inferior o Membro Crato com calcários micríticos laminados interdigitados lateralmente com folhelhos verdes (Assine 1992, 1994, 2007), ambos com diversificada associação fossilífera, caracterizada pela ausência de formas marinhas, indicando ambientes de sedimentação lacustre (Assine, 2007; Neumann, 1999;). Sobre os calcários ocorrem camadas descontínuas de gipsita intercaladas com folhelhos verdes e pretos interpretados como de ambiente costeiro denominadas de Camadas Ipubi (Assine 2007). Em direção ao topo da Formação Santana, em discordância erosiva às Camadas Ipubi ocorre o Membro Romualdo com arenitos interestratificados com folhelhos em sua parte inferior, e que em direção ao topo os arenitos costeiros passam a folhelhos com colorações cada vez mais escuros culminando em um folhelho cinza escuro rico em matéria

orgânica (Assine 1992, 2007) com concreções fósseas considerada por Silva Santos e Valença (1968) como marinhas. Alguns metros acima destaca-se uma camada de coquinas com moluscos marinhos e equinóides (Beurlen, 1966) representando esse intervalo o registro da superfície de inundação máxima na sequência (Assine 1994, 2007), onde no final da mesma voltam a ocorrer siltitos e arenitos de água doce (Beurlen, 1966) caracterizando condições regressivas.

A sequência pós-rifte II é composta na porção inferior pela Formação Araripina de idade mesoalbiana sendo caracterizada por ritmitos de arenitos e lamitos com intercalações de corpos lenticulares de arenitos interpretada como de planícies de leques aluviais, e na porção superior arenitos fluviais com fácies pelíticas ocasionalmente intercaladas da Formação Exu recobrem em discordância erosiva a Formação Araripina.

Dados de fissão em apatita obtidos por Moraes Neto *et al.* (2005) mostram dois períodos de resfriamento na região relacionado a eventos de soerguimento. O primeiro no Neocretáceo, entre 100-90 Ma, está associada a atual topografia da Chapada do Araripe e que provavelmente interrompeu a evolução térmica de potenciais rochas geradoras do Neocretáceo. Já o segundo do Cenozóico, entre 30-0 Ma, é relacionado a processos de denudação que conformam a atual geomorfologia da região Nordeste do Brasil, sendo a Chapada do Araripe um relevo residual e um registro original da grande extensão da superfície sul-americana (Assine, 2007).

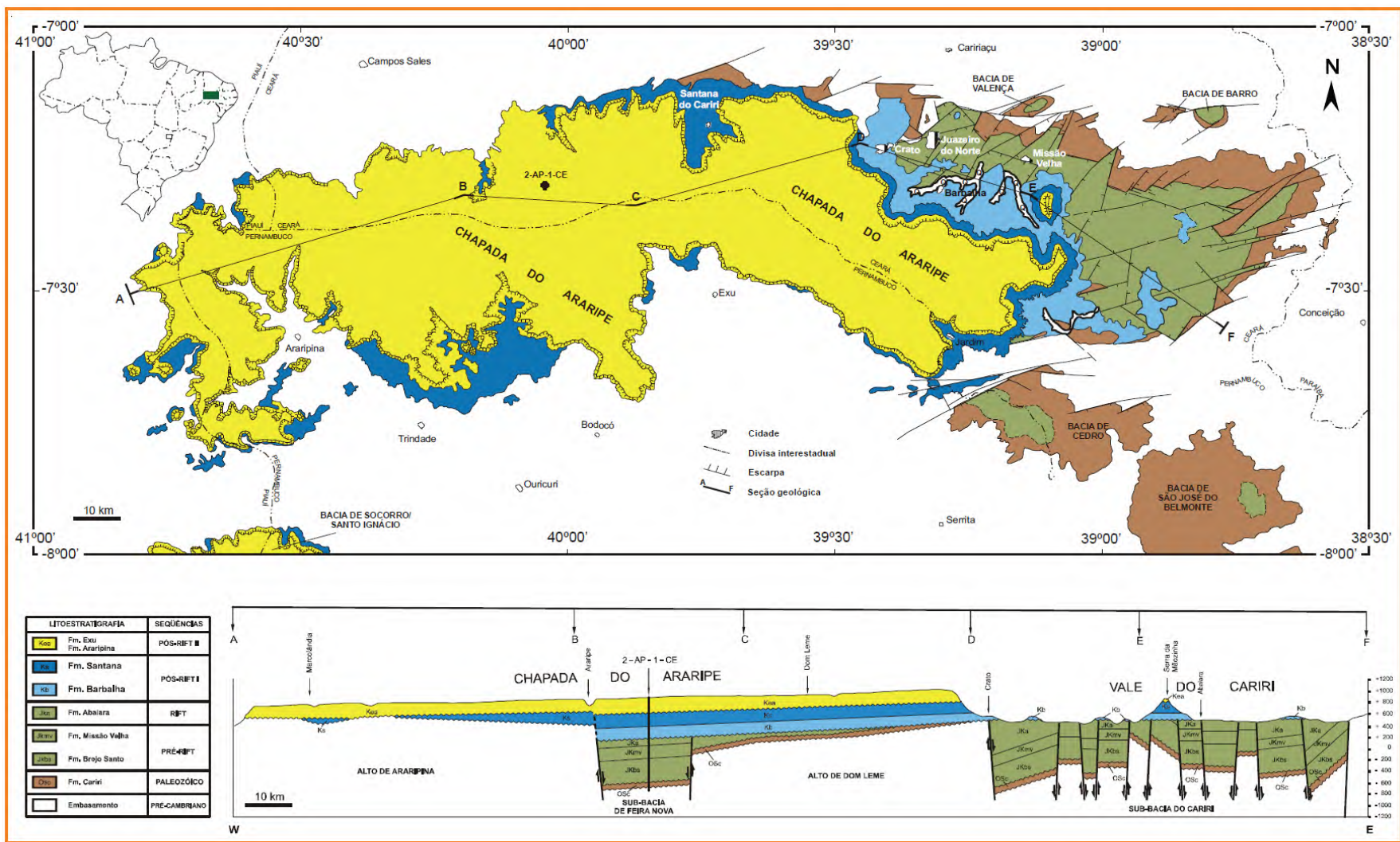


Figura 2. Mapa Geológico da Bacia do Araripe (Assine, 1990, 2007).



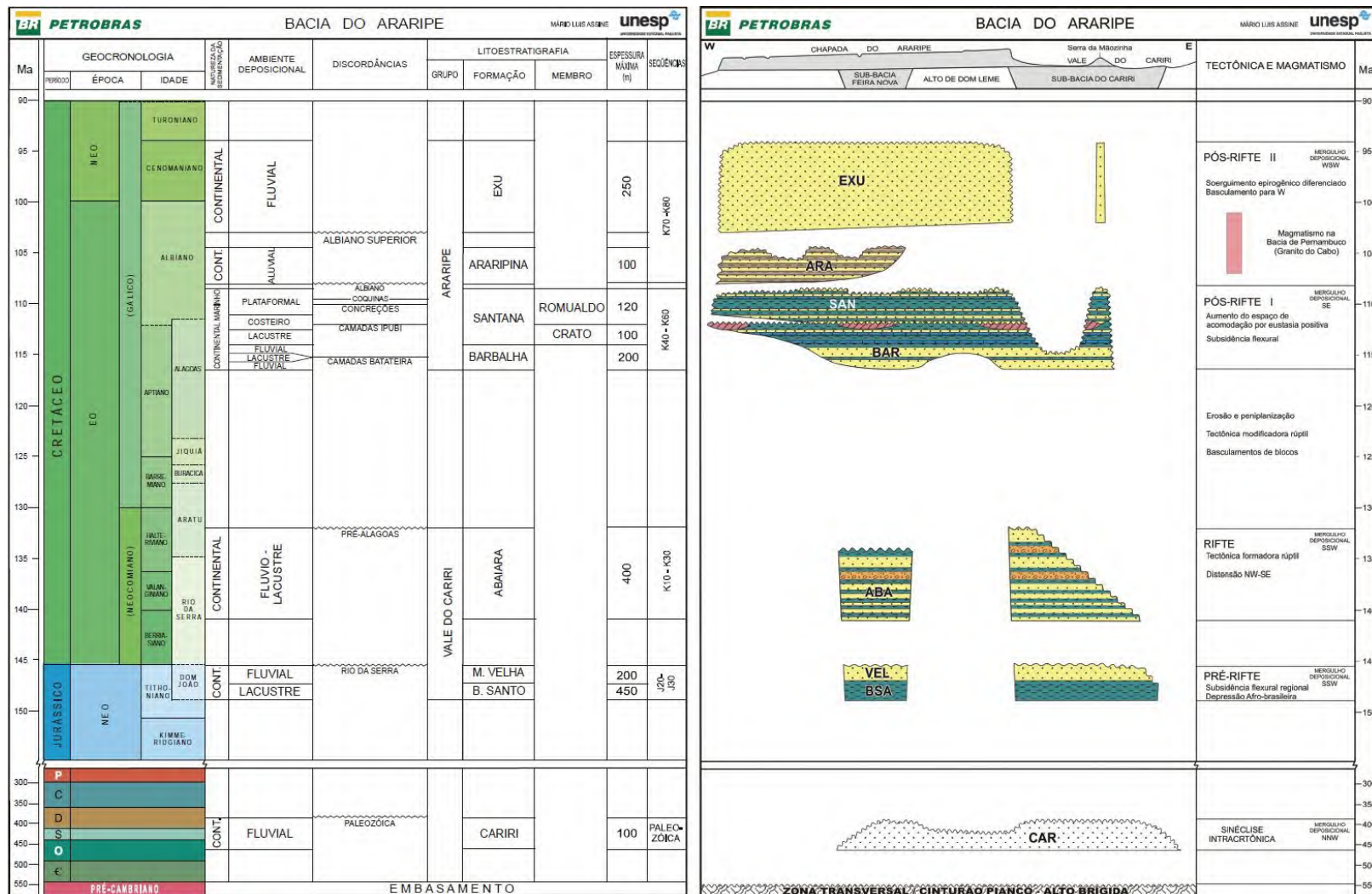


Figura 3. Estratigrafia da Bacia do Araripe (Assine, 2007).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Amostras

Foram utilizadas 10 amostras (Tabela 1) de afloramento, das quais 5 amostras pertencem à Formação Barbalha e 5 amostras à Formação Santana. Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT), Extração do Betume, e análise de biomarcadores por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas. As amostras de menor numeração possuem menores cotas altimétricas.

As descrições das amostras foram retiradas do perfil estratigráfico da seção colunar Rio da Batateira realizado pelo Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP) no projeto Análise Estratigráfica do Andar Alagoas nas Bacias do Araripe, Tucano/Jatobá, Parnaíba e Sanfranciscana proposto em maio de 2013.

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas.

| Formação | Amostra | Descrição (correspondente ao intervalo onde a amostra está contida)   |
|----------|---------|---|
| Santana  | RB 023  | Folhelho/argilito cinza escuro, com intercalações lentes-camadas delgadas de calcário branco em acamamento ondulado ( <i>wavy</i> )   |
|          | RB 022  | Folhelho/argilito cinza-escuro, com intercalações lentes-camadas delgadas de calcário branco em acamamento ondulado ( <i>wavy</i> )   |
|          | RB 021  | Folhelho preto.   |
|          | RB 020  | Lamito cinza-escuro.  |
|          | RB 017  | Calcário margoso, cinza, laminado, fossilífero, intercalado com folhelho cinza escuro/preto.  |
| Barbalha | RB 011  | Lamito argiloso cinza escuro, laminado e lamito arenoso cinza com laminação cruzada, micáceo, carbonático. Intercalação de lentes de arenito cinza a creme, muito fino-fino, muito calcífero. Provável ocorrência de restos vegetais. |
|          | RB 009  | Arenito creme esbranquiçado, fino a médio, quartzoso, sem matriz, calcífero, com estratificação cruzada acanalada.  |
|          | RB 007  | Lamito cinza escuro-esverdeado, calcífero, laminado, intercalado com lentes (0,3-0,8 m x 10 m) de arenito creme esbranquiçado, fino a médio, quartzoso, sem matriz, calcífero, com estratificação cruzada                             |

|  |        |   |
|--|--------|---|
|  |        | acanalada e clastos de argila na base dos sets. Intervalo deformado por sobrecarga (marcas de sola, estrutura em chama e bolas/almofadas).  |
|  | RB 006 | Lamito cinza escuro-esverdeado, maciço, com slikenside, pouco carbonático, intercalado com bancos de 0,3 a 0,7 m de arenito cinza esverdeado, de muito fino na base do intervalo a grosso/médio no topo do intervalo, micáceo, calcífero, com estratificação cruzada acanalada. Clastos de argila cinza esverdeada dispersos. Bioturbação (tubos) e feições de fluidificação. Em parte, com gretas de contração nas porções mais silto-argilosas. |
|  | RB 004 | Calcário, laminado nodular, intercalado com filmes de argilito preto.   |

## 5.2 Carbono Orgânico Total – COT

Tissot & Welte (1984) propõem que o conteúdo de matéria orgânica presente nos sedimentos seja expressa através do carbono orgânico total, o qual inclui o querogênio e betume.

As amostras foram pulverizadas e peneiradas a 0,177 mm (80 mesh) e posteriormente acidificadas com ácido clorídrico (HCl) a quente, para eliminação completa dos carbonatos. Após essa fase as amostras foram lavadas com água quente por pelo menos 4 horas para eliminação total dos cloretos, sendo depois secas em estufa. Após o processo analítico de preparação, as amostras foram levadas ao forno de indução para a queima em presença de O<sub>2</sub>, sendo a quantidade de carbono e enxofre presente nas amostras expresso em percentagem, quantificados em simultâneo por um analisador LECO® SC-144DR.

A fração da amostra não eliminada pelo tratamento ácido é chamado de Resíduo Insolúvel (%RI), sendo este parâmetro igual a  $(PI/PA) \times 100$ , onde PI é o peso do insolúvel e PA o peso da amostra (inicial). A Porcentagem de carbonato é igual a  $100 - RI$ .

### 5.3 Obtenção do Extrato Orgânico

Para obtenção do extrato orgânico (betume) as amostras foram submetidas à extração acelerada com solvente (ASE, Fig. 4A). O procedimento inicia com célula de extração no forno, onde o solvente orgânico (Diclorometano) é introduzido na célula e a temperatura elevada para que a solubilidade do solvente aumente e extraia o máximo de extrato orgânico presente na amostra (Fig. 4B). Durante o procedimento, a pressão é aumentada com uso do gás nitrogênio para garantir que o solvente não evapore durante todos os ciclos. Essas particularidades da temperatura e pressão no processo de extração acelerada com solvente aceleram o processo de extração e aumentam sua eficiência.

As amostras foram submetidas à extração acelerada com solvente (ASE 300: *Accelerated Solvent Extractor*, Dionex) com diclorometano (temperatura de 60°C e uma pressão de 1500 psi) para a retirada do extrato orgânico (betume).

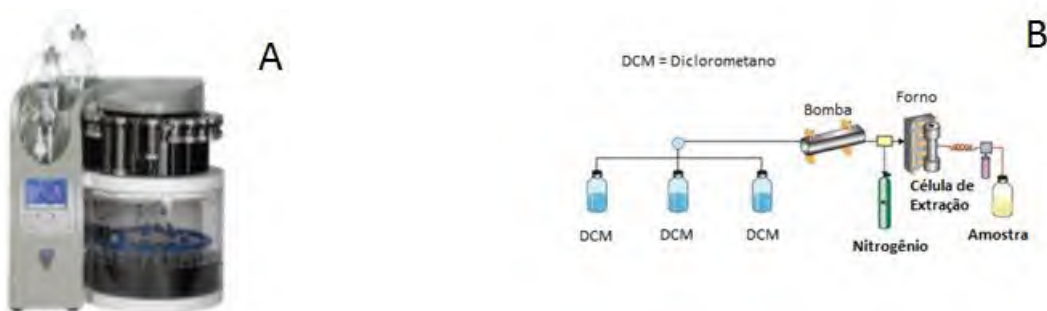


Figura 4. A - Extrator ASE (Accelerated Solvent Extractor); B – Esquema do Funcionamento do ASE.

## 5.4 Fracionamento do Extrato Orgânico

O fracionamento por cromatografia líquida em coluna do extrato orgânico (Fig. 5) é utilizada para separação dos hidrocarbonetos presentes no betume, de acordo com a polaridade.



Figura 5. A - Fracionamento do Extrato Orgânico por Cromatografia líquida; B – obtenção da fração do Hidrocarbonetos.

O extrato orgânico é adicionado no topo de uma coluna recheada com sílica ativada. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de hexano; a fração dos hidrocarbonetos aromáticos com hexano/diclorometano (8:2) e os compostos polares com uma solução de DCM/MeOH (9:1). Cada fração foi recolhida em um balão e concentrada sob fluxo de nitrogênio, com exceção da fração dos hidrocarbonetos saturados, que foi deixada em repouso na capela até evaporação completa do solvente em temperatura ambiente. Após evaporação, foram transferidas para frascos de 250 uL suportados em frascos de 2 mL previamente pesados.

## 5.5 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A fração de hidrocarbonetos saturados de cada amostra foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para identificação dos biomarcadores presentes através dos fragmentogramas de massas do íon  $m/z$  85, 191 e 217. O sistema GC-EM (Fig. 6) consiste de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, ambos conectados a um computador.

Foi utilizado o cromatógrafo a gás (CG) Agilent® 7890 com amostrador automático Agilent®7683, acoplado à espectrômetro de massa triplo quadrupolar (EM). O injetor foi programado para uma temperatura constante de 280°C, com injeção de 1µL sem divisão de fluxo, sob fluxo constante. O GC foi programado com temperatura inicial do forno da coluna a 70°C, em seguida programada para aumentar para 170°C a 20°C/min e por último a 310°C a 2°C/min (10 min), onde a temperatura linha de transferência era de 300°C.

O Espectrômetro de massa (EM) foi operado com temperatura da fonte iônica de 280°C, temperatura da interface de 300°C, temperatura dos quadrupolos de 150°C e voltagem de ionização de 70 eV.

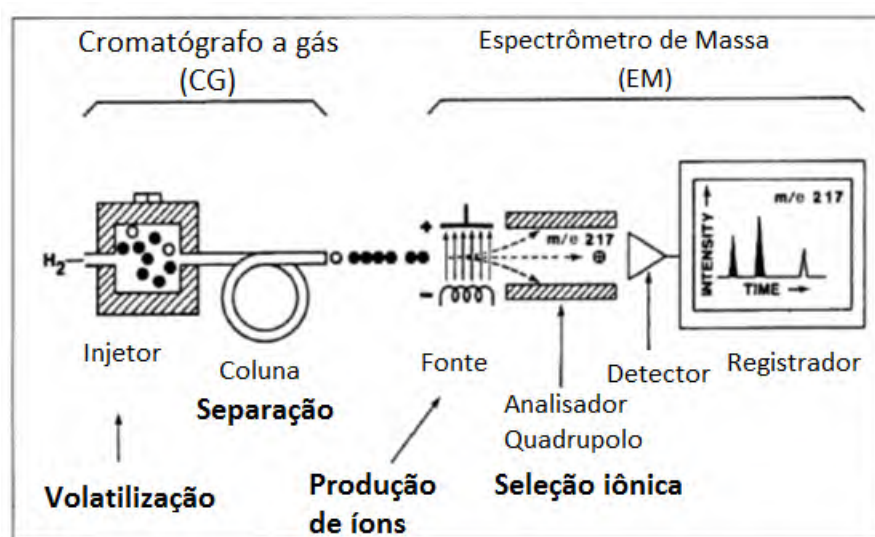


Figura 6. Diagrama esquemático de um sistema GC-MS. Adaptado de Waples (1981).

Os compostos presentes na fração de hidrocarbonetos saturados são separados na coluna cromatográfica, entrando no espectrômetro de massas sequencialmente.

No espectrômetro de massas as moléculas são ionizadas na câmara de ionização pelo bombardeamento de elétrons com uma energia de 70eV, originando fragmentos iônicos menores com cargas semelhantes (+1) e massas diferentes. Essa diferença massa/carga ( $m/z$ ) permite que os íons sejam separados por um campo magnético ou quadrupolo, em que as proporções relativas da massa de cada íon são registradas sequencialmente em um detector.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.1 Carbono Orgânico Total**

A Tabela 2 apresenta os resultados de carbono orgânico e teor de enxofre, em percentual, para todas as amostras estudadas.

O teor de Carbono Orgânico Total e enxofre (COT % e ST%, Tabela 2) presente nas amostras da formação Barbalha variam de 0,27 – 6,43% e 0,06 – 16,54%, respectivamente, sendo que a amostra RB 004 foi a única que apresentou valores acima de 1% para COT e TS.

Para as amostras da Formação Santana foram observados valores na faixa de 1,13 – 9,81% e 0,09 – 0,54% para COT e ST, respectivamente.

Através do gráfico do conteúdo de carbono e enxofre para amostras das Formações Barbalha e Santana (Fig. 7), verifica-se um padrão distinto para cada Formação com a amostra 004 divergindo das demais devido ao seu alto teor de enxofre.

A amostra 004 está contida em um intervalo da seção feita no Rio da Batateira pertencente provavelmente às Camadas Batateira, que constituiu o primeiro registro de um amplo sistema lacustre anóxico com fixação de íons metálicos como Pb, Zn, Cu, sob a forma de sulfetos, em que a sua precipitação foi favorecida pela alta porosidade das brechas carbonáticas (Assine, 1990; 1992; 1994; 2007; Farina, 1974). Não existe qualquer evidência de fase magmática associada às sequências sedimentares da Bacia do Araripe, portanto as mineralizações sulfetadas das Camadas Batateira estão relacionadas a uma gênese exclusivamente sedimentar e diagenética, em que um caráter singenético é evidenciado em trabalhos de campo (Farina, 1974). Os aspectos bioquímicos são muito importantes na geração de sulfetos singenéticos, uma vez que a redução de sulfetos por microrganismos é capaz de gerar volumosos depósitos minerais (Farina, 1974; Temple, 1964; Richard, 1973) em ambiente redutor e rochas de granulometria fina com altas concentrações de carbono orgânico (Farina, 1974; Richard, 1973).

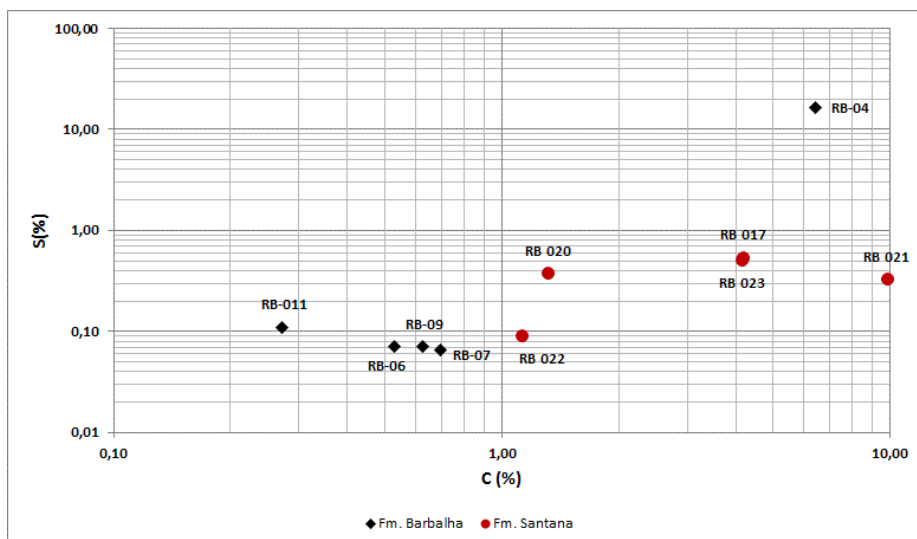


Figura 7. Conteúdo de Carbono (% C) e Enxofre (% S) das amostras de rochas das Formações Barbalha e Santana, Bacia do Araripe.

Na Formação Barbalha predominam arenitos fluviais com intercalações de folhelhos de colorações avermelhadas e de níveis delgados de conglomerados (Assine, 2007). O baixo teor de COT para as amostras (com exceção da amostra 004) dessa Formação observado na Figura 7 provavelmente está relacionado a um nível de oxigênio e energia do ambiente inadequado à preservação de matéria orgânica.

As amostras da Formação Santana apresentam um teor de COT mais elevados que as amostras da Formação Barbalha (Fig. 7), pois nessa fase a sedimentação da Bacia passa a ser mais lacustre, costeira e no final marinha (Assine, 1992; 2007) que pode ter contribuído para níveis de oxigênio e energia de deposição adequados para uma maior preservação da matéria orgânica.



Tabela 2. Teores de carbono, enxofre e carbonato nas amostras estudadas e parâmetros geoquímicos calculados a partir das análises de biomarcadores

| Formação | Amostras | COT (%) | TS (%) | CaCO <sub>3</sub> (%) | Betume (mg/g Rocha) | Pr/Fi | Pr/nC <sub>17</sub> | Fi/nC <sub>18</sub> | G/H <sub>30</sub> | H <sub>31</sub> R/H <sub>30</sub> | IPC  | Esterano C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> |
|----------|----------|---------|--------|-----------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|------|---|
| Santana  | 023      | 4,17    | 0,51   | 75                    | 0,94                | 0,41  | 0,88                | 4,13                | 0,15              | 0,48                              | 2,58 | —   |
|          | 022      | 1,13    | 0,09   | 20                    | 0,25                | 0,46  | 1,37                | 4,35                | 0,45              | 0,54                              | 4,12 | 0,64                                      |
|          | 021      | 9,81    | 0,33   | 16                    | 1,85                | 0,43  | 0,20                | 4,97                | 0,64              | 0,32                              | 6,17 | 1,51                                      |
|          | 020      | 1,32    | 0,38   | 31                    | 0,25                | 0,15  | 0,96                | 7,28                | 0,00              | 0,97                              | 5,12 | 1,75                                      |
|          | 017      | 4,18    | 0,54   | 27                    | 1,97                | 0,13  | 0,46                | 14,58               | 0,46              | 0,13                              | 4,66 | 1,77                                      |
| Barbalha | 011      | 0,27    | 0,11   | 15                    | 0,02                | 0,30  | 0,43                | 1,30                | 0,00              | 1,32                              | 1,76 | —   |
|          | 009      | 0,63    | 0,07   | 14                    | 0,08                | 0,60  | 0,52                | 0,70                | 0,00              | 0,98                              | 2,45 | —   |
|          | 007      | 0,70    | 0,06   | 22                    | 0,12                | 0,35  | 0,68                | 2,34                | 0,00              | 0,69                              | 2,25 | —   |
|          | 006      | 0,53    | 0,07   | 21                    | 0,07                | 0,55  | 0,57                | 1,31                | 0,00              | 0,80                              | 2,70 | 1,16                                      |
|          | 004      | 6,43    | 16,54  | 58                    | 4,96                | 0,31  | 1,32                | 6,26                | 0,00              | 0,14                              | 0,91 | —   |

Pr/Fi=Pristano/Fitano;

Hopano/Esterano=Hopano C<sub>30</sub>/(Esterano C<sub>27</sub>αααS + Esterano C<sub>27</sub>αααR)

G/H<sub>30</sub>=Gamacerano/Hopano C<sub>30</sub>;

IPC=(2\*(nC<sub>23</sub>+nC<sub>25</sub>+nC<sub>27</sub>+nC<sub>29</sub>))/(nC<sub>22</sub>+(2\*(nC<sub>24</sub>+nC<sub>26</sub>+nC<sub>28</sub>)+nC<sub>30</sub>))

Esterano C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub>= C<sub>27</sub>αααR/C<sub>29</sub>αααR

## 6.2 N-alcenos

De acordo com os resultados dos fragmentogramas de massas do íon  $m/z$  85 para análise de  $n$ -alcenos das amostras das Formações Barbalha (Fig. 9) e Santana (Fig. 10) é possível identificar que elas apresentam concentrações elevadas de  $n$ -alcenos de médio peso molecular predominância de  $nC_{15}$ - $nC_{17}$  e  $n$ -alcenos de alto peso molecular com predominância de  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$  e  $nC_{31}$ .

Altas concentrações de  $n$ -alcenos de médio peso molecular ( $n$ - $C_{15}$ - $n$ - $C_{20}$ ) pode indicar uma contribuição fitoplanctônica e/ou podem ser relacionadas à contribuição bacteriana (Tissot & Welte, 1984; Mendonça Filho & Menezes, 2001).

O índice de preferência de carbono (IPC) dos  $n$ -alcenos de todas as amostras foi estimado a partir das áreas dos picos gerados com o fragmentograma de massas  $m/z$  85, característico dos hidrocarbonetos lineares (Tabela 2). Para todas as amostras estudadas foram observados uma predominância de carbono ímpar sobre par nos  $n$ -alcenos de massa mais elevada com valores de IPC variando de 0,91 – 2,70 nas amostras da Formação Barbalha e de 2,58 – 6,17 nas amostras da Formação Santana (Tabela 2 e Fig. 10). Altas concentrações dos  $n$ -alcenos de alto peso molecular (maiores que  $n$ - $C_{20}$ ) com preferência de número de carbono ímpar sobre par são indicativos de um aporte sedimentar terrestre, compreendendo argilominerais ou silte e material orgânico derivado de vegetais superiores (Tissot & Welte, 1984).

Além disso todas as amostras apresentam razões pristano/fitano  $< 1$  (Fig. 11) o que indica um ambiente mais redutor durante o processo de deposição da matéria orgânica (Peters *et al.*, 2005) e pristano/ $n$ - $C_{17}$  menores que um e fitano/ $n$ - $C_{18}$  maiores que um, com exceção da amostra 004 e 022 que apresentam razões pristano/ $n$ - $C_{17} > 1$  (Fig. 8 e 11) e amostra 009 que apresenta razão fitano/ $n$ - $C_{18}$  menor que um (Fig. 8). A razão pristano/ $n$ - $C_{17}$  maior que um indica um ambiente deposicional pantanoso, enquanto razões menores que um indica um ambiente deposicional de alternância entre pantanoso e água exposta (Mendonça Filho 2001, Dydik *et al.*, 1978; Lijmbach, 1975). Além disso as razões pristano/ $n$ - $C_{17} > 1$  e fitano/ $n$ - $C_{18} > 1$  são indicativos de biodegradação, pois durante este processo os  $n$ -alcenos são os primeiros compostos a serem eliminados, resultando em um aumento relativo de pristano e fitano com relação aos  $n$ -alcenos (Hunt, 1996, Killips & Killips, 2005).

Através da figura 8, é possível identificar que as amostras da Formação Santana foram depositadas em ambientes mais redutores que as amostras da Formação Barbalha. Além disso, é possível ainda estabelecer uma relação com os prováveis tipos de querogênios para algumas das amostras, com as amostras da Formação Barbalha (exceção da amostra 4) e 22 da Formação Santana no campo do querogênio tipo II que usualmente está relacionada a sedimentos marinhos com matéria orgânica autóctone composta de uma mistura de fitoplâncton, zooplâncton e microorganismos (bactéria) depositados em ambientes redutores (Tissot & Welte, 1984). Uma combinação com estudos palinológicos devem ser feitos para confirmar tal suposição.

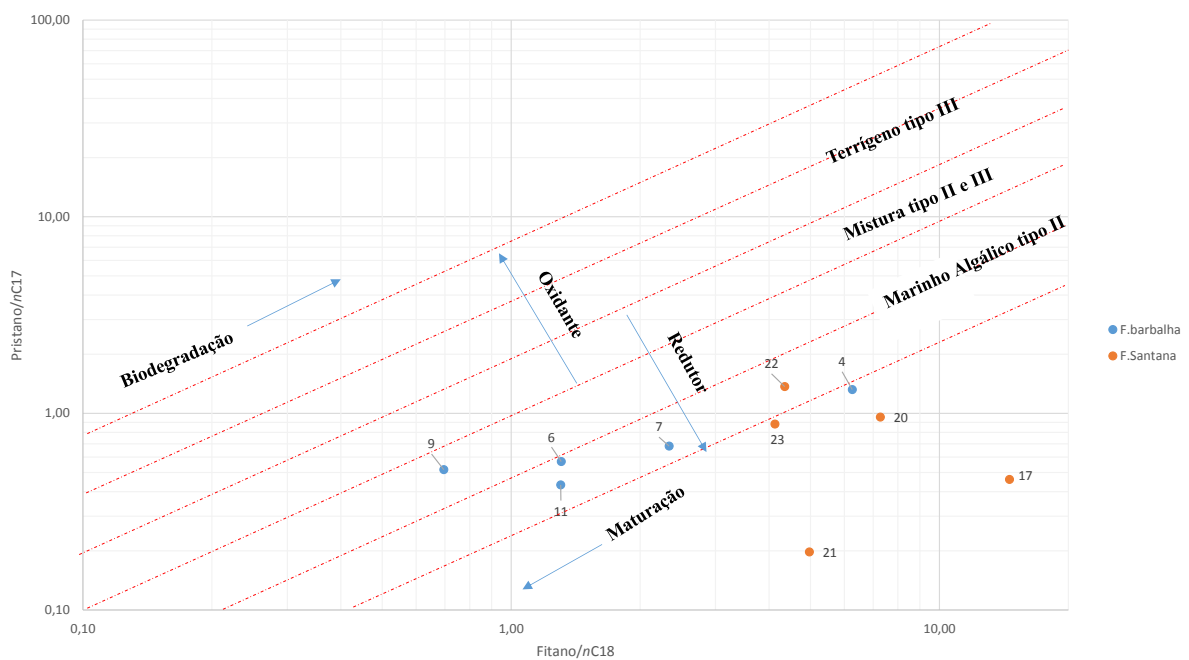


Figura 8 – Gráfico Fitano/nC<sub>18</sub> Vs Pristano/nC<sub>17</sub> mostrando oxidação, Biodegradação, Maturação e prováveis fontes para os Querogênios das amostras das Formações Barbalha e Santana (Adaptado de Peters *et al.*, 1999a; Peters *et al.*, 2005).

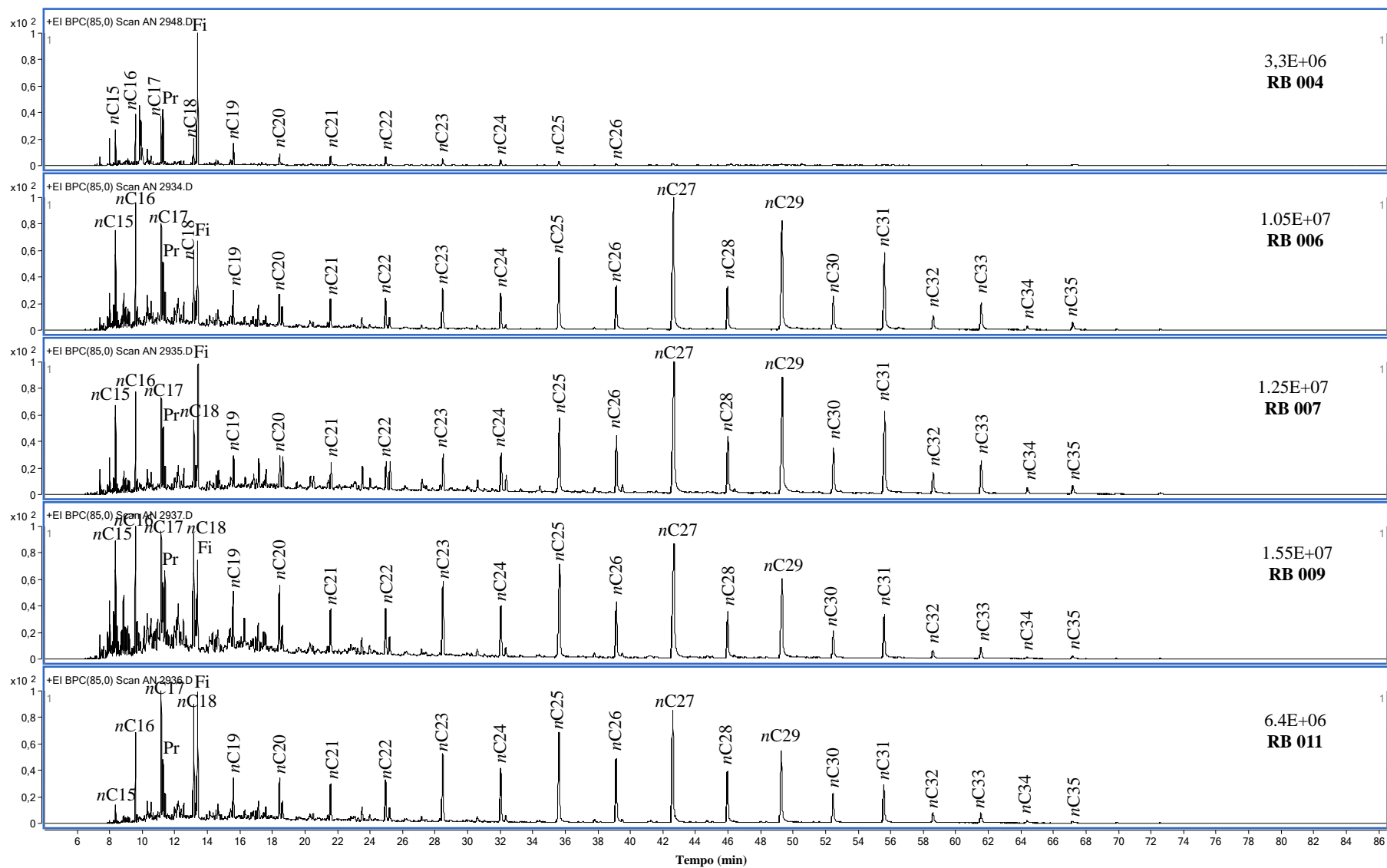


Figura 9. Fragmentograma de massas do i n  $m/z$  85 para análise de n-alcenos das amostras da Forma o Barbalha. Pr = Pristano; Fi = Fitano

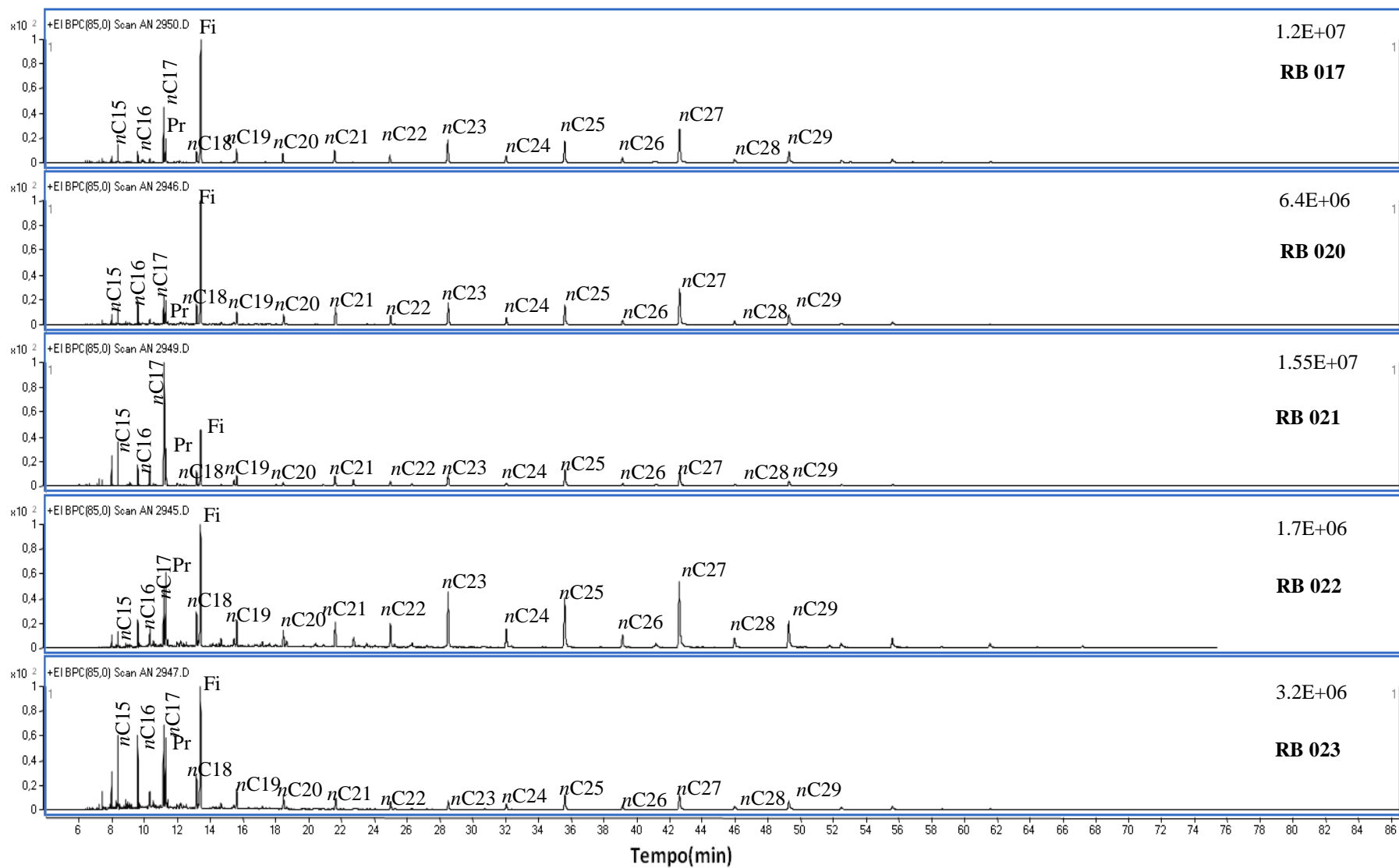


Figura 10. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  85 para análise de n-alcacos das amostras da Formação Santana. Pr = Pristano; Fi = Fitano

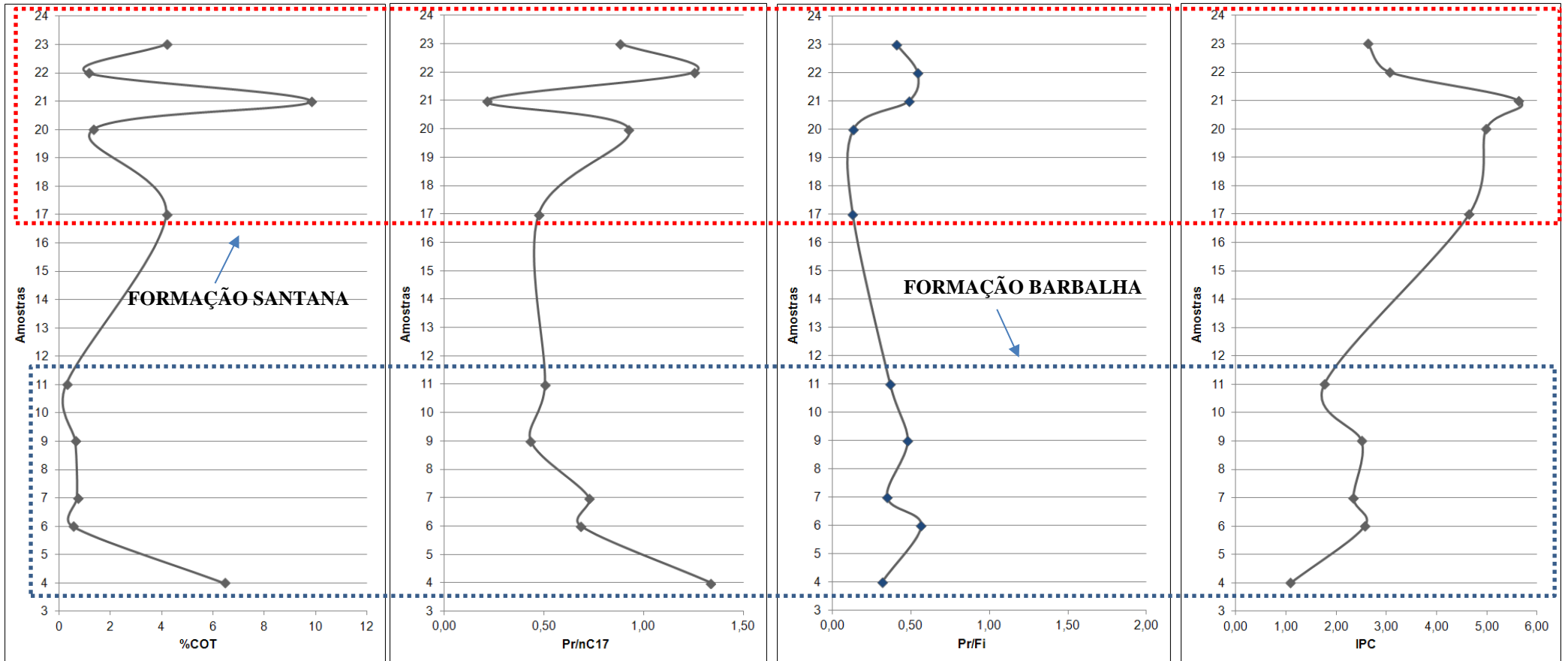


Figura 11. Correlação entre os resultados obtidos para as amostras das Formações Barbalha e Santana.

### 6.3 Terpanos

De acordo com os fragmentogramas de massas do íon  $m/z$  191 para análise dos terpanos das amostras da Formação Barbalha (Fig. 12) é possível identificar predominância de compostos insaturados 30-Norneohop-13-(18)-eno(1) e  $C_{30}$ Neohop-13-(18)-eno(4), abundância de hopanos  $H_{30}$  e homohopanos  $H_{31}$  com as configurações biológicas  $17\beta(H),21\beta(H)$  e ausência de hopanos estendidos ( $>H_{32}$ ) com configuração  $17\beta(H),21\beta(H)$ .

As amostras da Formação Santana (Fig. 13) apresentam abundância dos hopanos  $H_{30}$  e homohopanos  $H_{31}$ . Os compostos 30-Norneohop-13-(18)-eno (1) e  $C_{30}$ Neohop-13-(18)-eno (4) também estão presentes, mas em menor abundância que as amostras da Fm. Barbalha. Apenas a amostra RB 017 não tem presença dos compostos insaturados.

A presença de vários compostos insaturados e elevadas concentrações de configurações biológicas  $17\beta(H)-21\beta(H)-22R$  ( $\beta\beta$ ) de hopanos e homohopanos nos fragmentogramas das amostras são características típicas de imaturidade térmica (Peters *et al.*, 2005, v. 1; Kolaczowska *et al.*, 1990). Durante a diagênese as estruturas  $\beta\beta$  são convertidas em  $\alpha\beta$  (hopanos) e  $\beta\alpha$  (moretanos) (Peters *et al.*, 2005, v. 1; Seifert & Moldowan, 1980).

O composto neohop-13-(18)-eno é o provável precursor dos terpanos rearranjados  $18\alpha$ -neohopanos (Farrimond & Telnaes, 1996) que pode ter sido formado a partir do rearranjo argila-catalisada de diplopteno derivado de batérias (Hop-22-(29)-eno) ou de ferenos encontrados em bactérias fotossintéticas anaeróbicas (Farrimond & Telnaes, 1996; Ageta *et al.*, 1987; Moldowan *et al.*, 1991; Howard, 1980).

Os hopanos são triterpanos pentacíclicos originados de precursores como o bacteriohopanotetrol e bacteriohopanos (Peters *et al.*, 2005, v. 1) em membranas de bactérias procariontes (Waples & Machihara, 1991; Ourisson *et al.*, 1979).

As amostras apresentam  $C_{31}$  homohopanos com configuração  $17\beta(H)-21\beta(H)$  bastante elevadas. Os  $C_{31}$  homohopanos são derivados do  $C_{35}$  bacteriohopanotetrol presente em bactérias (Peters & Moldowan, 1991). A abundância do  $C_{31}$  homohopano nas amostras estudadas pode indicar que as condições do ambiente durante a deposição da matéria orgânica era óxico ou subóxico, uma vez que na presença de oxigênio livre o  $C_{35}$  bacteriohopanotetrol se oxida para um ácido  $C_{32}$  seguido da perda de um grupo carboxila para formar o  $C_{31}$  homohopano (Peters & Moldowan, 1990).

O gamacerano é um hidrocarboneto saturado triterpenóide derivado do tetrahymanol (Peters *et al.*, 2005, v. 2; Venkatesan, 1989; Ten Haven *et al.*, 1989), presente em protozoários do gênero *Tetrahymena* (Ten Haven *et al.*, 1989; Mallory *et al.*, 1963; Holz & Conner, 1973), embora outras fontes possam existir. Existe uma relação inversa entre o gamacerano e a razão pristano/fitano e que a sua abundância provavelmente depende do conteúdo de oxigênio e/ou salinidade, portanto altas concentrações de gamacerano podem indicar condições redutoras e/ou hipersalinas (Peters *et al.*, 2005, v. 2; Mann *et al.*, 1987). Esse biomarcador ainda pode indicar um ambiente deposicional com coluna d'água estratificada, resultante de hipersalinidade em profundidade (Peters *et al.*, 2005, v. 2; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).

Gamacerano só foi identificado nas amostras da Formação Santana com valores da razão G/H30 variando de 0,15 à 0,64 (Tabela 2), o que indica condições mais redutoras de deposição, com alta preservação da matéria orgânica como é observado pelos valores de COT.



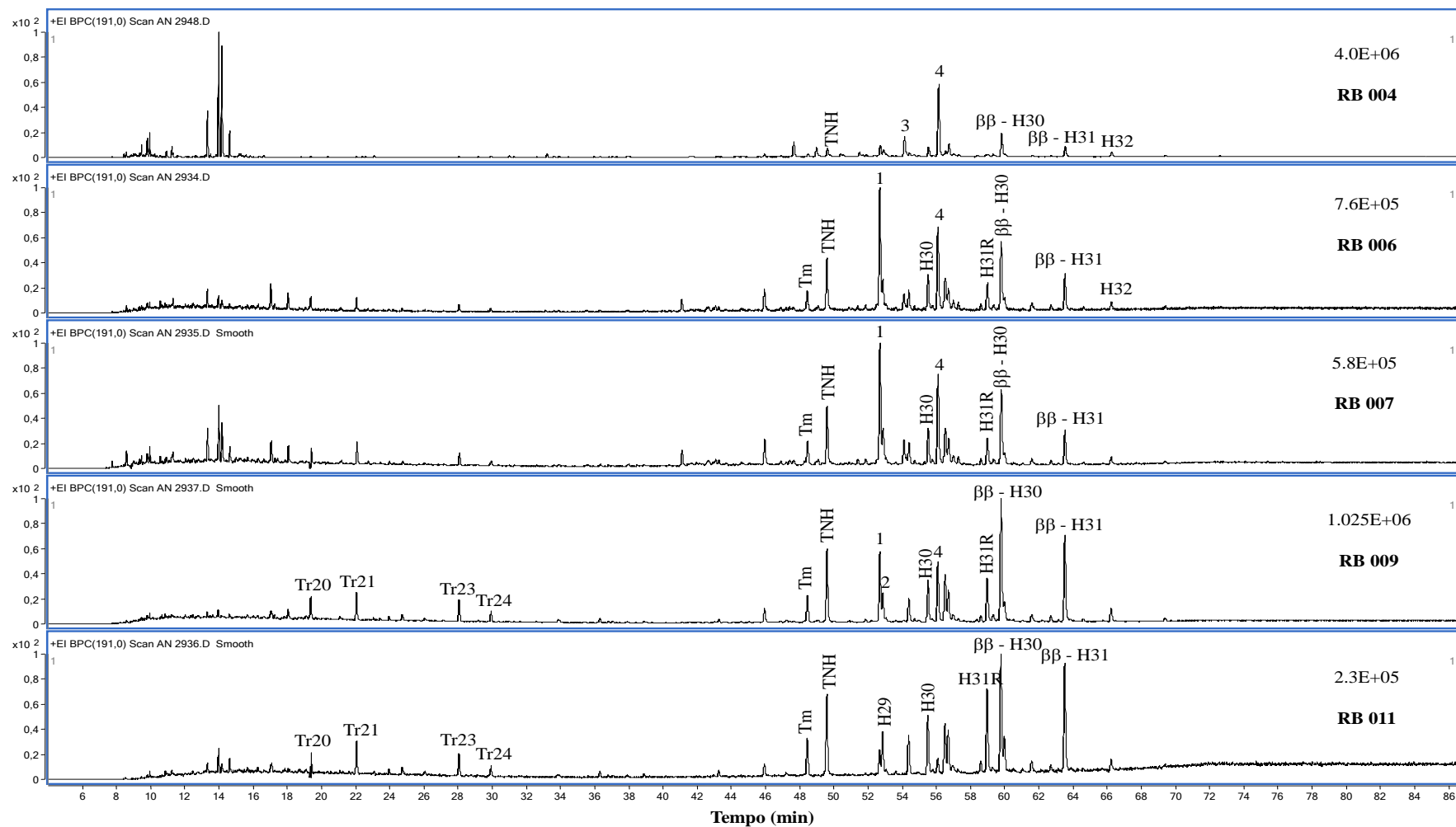


Figura 12. Fragmentograma de massas do íon m/z 191 para análise de terpanos das amostras da Formação Barbalha. 1 = 30 - Norneohop-13-(18)-eno; 2 = 30-Norhop-17-(21)-eno; 3 = C30hop-17-(21)-eno; 4 = C30Neohop-13-(18)-eno; tm = 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; TNH = 17 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; M29 = Moretano C29; H30 = 17 $\alpha$ (H)-Hopano C30;  $\beta\beta$ -H30 = 17 $\beta$ (H)-Hopano C30; H31R = 17 $\alpha$ (H)-Homohopano C31;  $\beta\beta$ -H31 = 17 $\beta$ (H)-Homohopano C31.

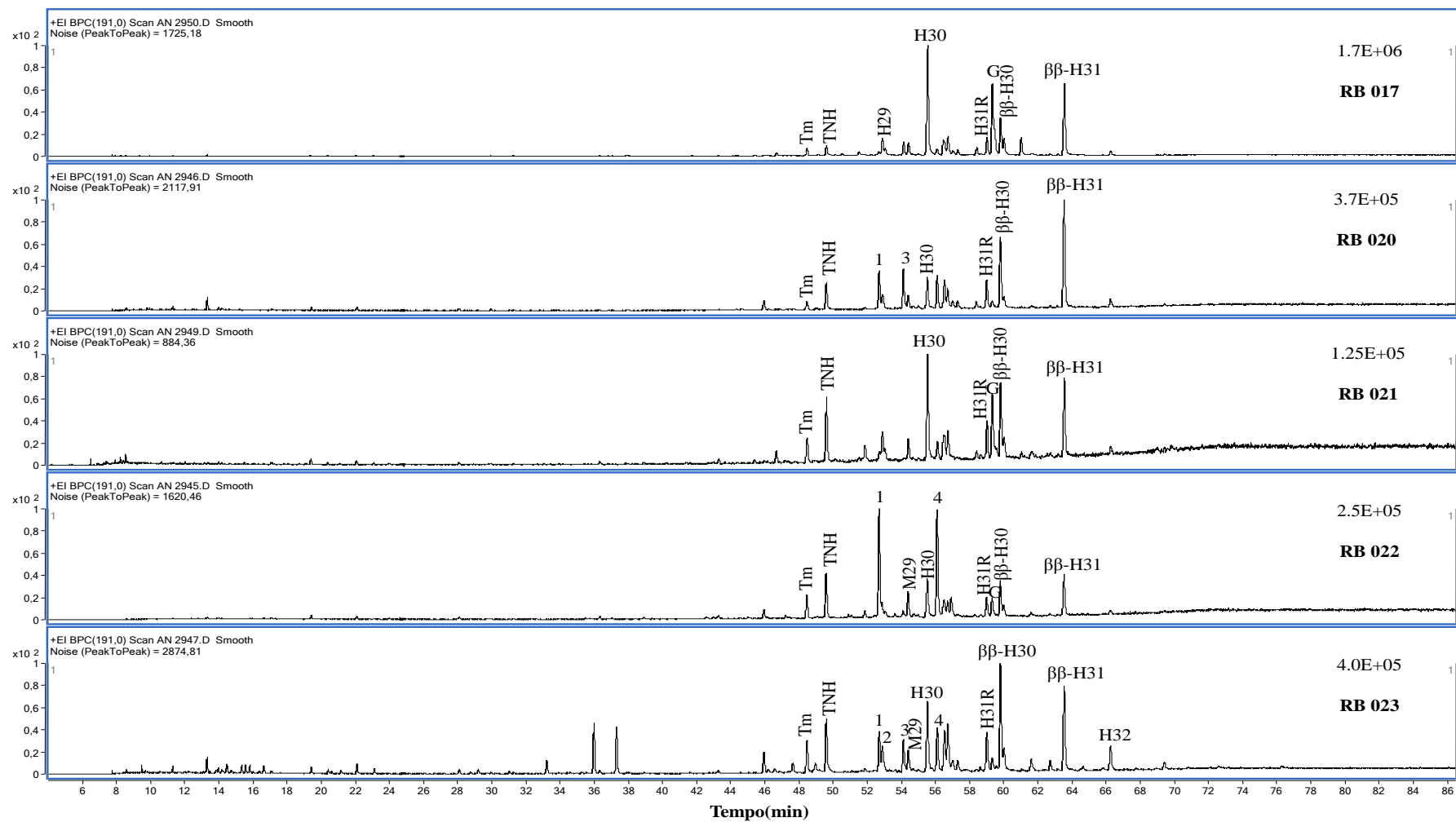


Figura 13. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  191 para análise de terpanos das amostras da Formação Santana. 1 = 30 - Norneohop-13-(18)-eno; 2 = 30-Norhop-17-(21)-eno; 3 = C30hop-17-(21)-eno; 4 = C30Neohop-13-(18)-eno; G = Gamacerano; tm =  $17\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; TNH =  $17\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano; M29 = Moretano C29; H30 =  $17\alpha$ (H)-Hopano C30;  $\beta$ -H30 =  $17\beta$ (H)-Hopano C30; H31R =  $17\alpha$ (H)-Homohopano C31;  $\beta$ -H31 =  $17\beta$ (H)-Homohopano C31.

## 6.4 Esteranos

Os fragmentogramas de massas do íon  $m/z$  217 para análise dos esteranos das amostras da Formação Barbalha (Fig. 14) mostram uma distribuição dos biomarcadores com predominância dos esteranos  $C_{27}$  e  $C_{29}$ , com exceção da amostra RB 004 que apresenta os esteranos  $C_{28}$  bem proeminentes e uma contribuição dos esteranos  $C_{27}$ . Para as amostras da Formação Santana, os fragmentogramas (Fig. 15) revelam um predomínio dos esteranos  $C_{27}$  sobre os  $C_{29}$  e baixa concentração dos esteranos  $C_{28}$ . As únicas exceções são as amostras RB 022 que apresenta altas concentrações dos esteranos  $C_{28}$  e uma predominância dos esteranos  $C_{29}$  sobre os  $C_{27}$  e a amostra 023 que possui apenas altas concentrações dos esteranos  $C_{27}$ .

Os esteranos são derivados de esteróis presentes nas células de vegetais superiores e algas, sendo raros nos organismos procariontes (Waples & Machihara, 1991; Volkman, 1986, 1988). Esses organismos dão origem aos epímeros 20R da configuração  $5\alpha(H)$ - $14\alpha(H)$ - $17\alpha(H)$  ( $\alpha\alpha\alpha$ ) dos esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  e  $C_{30}$  (Waples & Machihara, 1991).

De acordo com Huang & Meinschein (1979), uma dominância dos esteranos  $C_{27}$  indicariam influência de fitoplâncton marinho, enquanto os esteranos  $C_{29}$  indicariam influência de vegetais terrestres. Já os esteranos  $C_{28}$  são relacionados a fortes contribuições de algas lacustres. Alguns cuidados devem ser tomados na interpretação dos esteranos, pois Volkman propõe que deve haver outras fontes para os esteranos  $C_{29}$ , como em cianobactérias sugerido por Matsumoto *et al.* (1982) e Fowler & Douglas (1984, 1987) e em diatomáceas (Waples & Machihara, 1991; Nichols *et al.*, 1990).

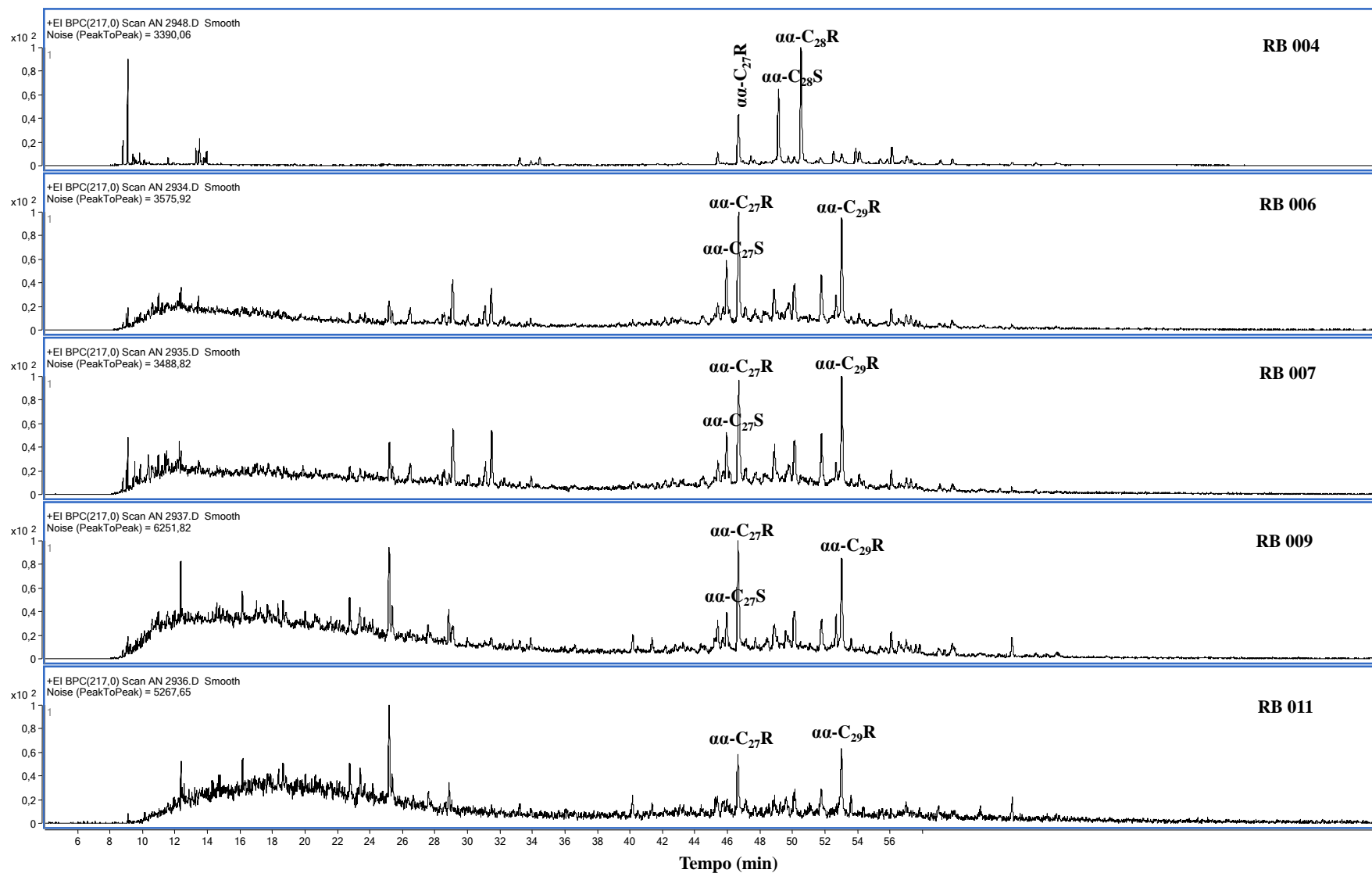


Figura 14. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 para análise de esteranos das amostras da Formação Barbalha.

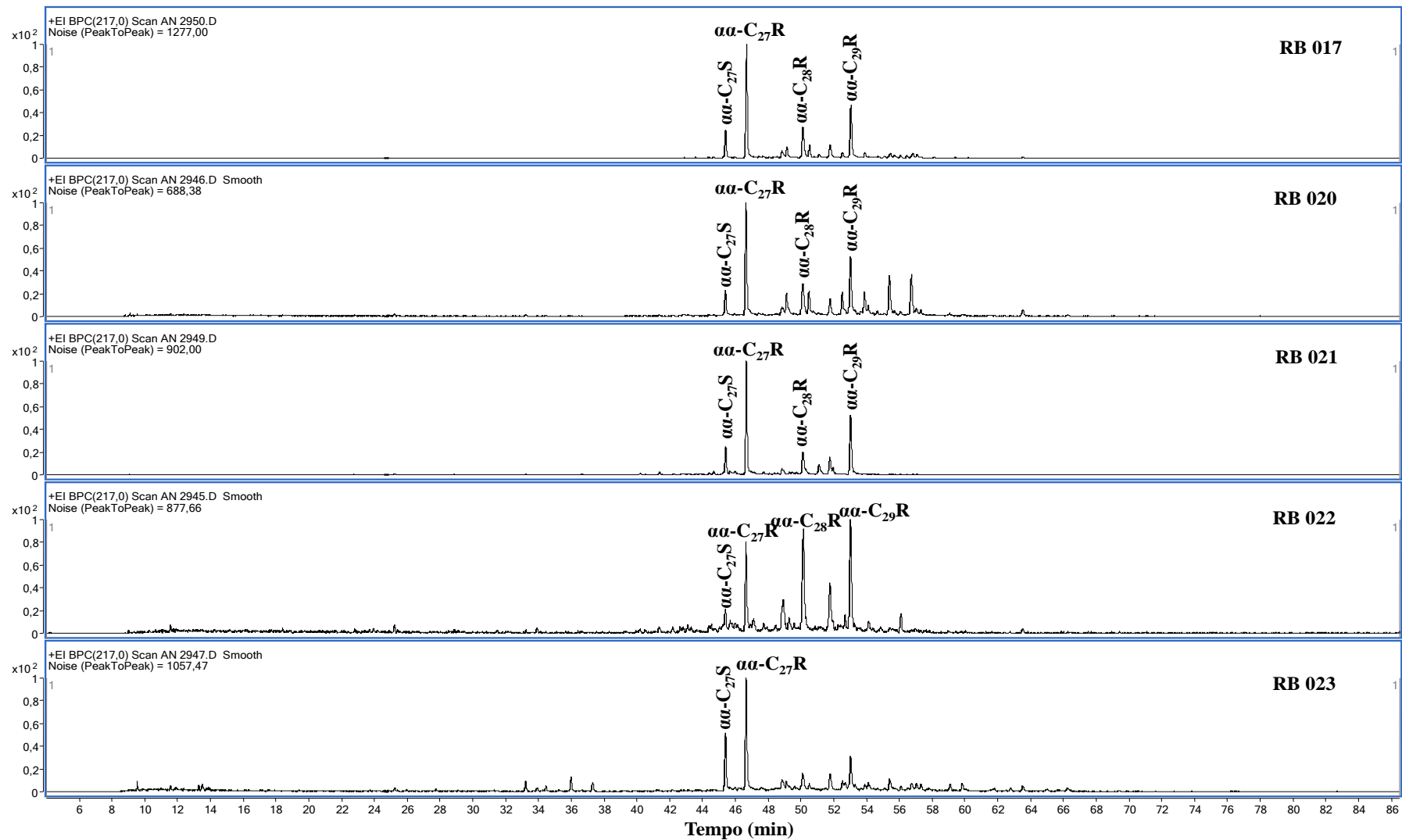


Figura 15. Fragmentograma de massas do íon  $m/z$  217 para análise de esteranos das amostras da Formação Santana.

## 7 CONCLUSÃO

A análise geoquímica das amostras coletadas nas Formações Barbalha e Santana sugerem baixa evolução térmica, tendo em vista as elevadas concentrações observadas de terpanos com configurações biológicas 17 $\beta$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R ( $\beta\beta$ ) (hopanos e homohopanos), e esteranos com configurações 5 $\alpha$ (H)-14 $\alpha$ (H)-17 $\alpha$ (H)-20R ( $\alpha\alpha\alpha$ R), além do elevado conteúdo de compostos insaturados. É possível também identificar que elas foram depositadas em ambientes mais redutores, como evidenciado pelos fragmentogramas dos *n*-alcanos (figuras 9 e 10), Conteúdo de Carbono (% C) e Enxofre (% S) (figura 7) gráfico Fitano/*n*C18 Vs Pristano/*n*C17 (figura 8), e razões pristano/fitano, pristano/*n*C<sub>17</sub> e fitano/*n*C<sub>18</sub> (tabela 2).

A Formação Barbalha apresenta uma contribuição maior dos *n*-alcanos de médio peso molecular (*n*C<sub>15</sub>-*n*C<sub>20</sub>) e alto peso molecular (> *n*C<sub>20</sub>) se comparada com a Formação Santana, com exceção da amostra 004 (baixo *n*-alcanos de alto peso molecular), característicos de uma maior contribuição fitoplactônica e/ou bacteriana e vegetais superiores, respectivamente. Ambas as Formações possuem distribuições de terpanos parecidas, com altas concentrações de hopanos e homohopanos H<sub>31</sub>, com exceção da amostra 004 que apresenta alta proporção do instaurado C<sub>30</sub>Neohop-13-(18)-eno(4), que pode ser atribuído a bactérias procariontes (Waples & Machihara, 1991; Ourisson *et al.*, 1979). Uma diferença notável entre as duas Formações seria a presença de Gamacerano na Formação Santana, onde altas concentrações (amostras RB 017 e RB 021) poderiam indicar condições redutoras e/ou hipersalinas (Peters *et al.*, 2005, v. 2; Mann *et al.*, 1987) e coluna d'água estratificada, resultante de hipersalinidade em profundidade (Peters *et al.*, 2005, v. 2; Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Já para os esteranos, a Formação Santana possui alta concentração do esterano C<sub>27</sub> de contribuição fitoplactônica (Huang & Meinschein, 1979), C<sub>28</sub> de algas lacustres (em grandes proporções apenas na amostra RB 022) e alta proporção do esterano C<sub>29</sub> de vegetais superiores (Huang & Meinschein, 1979), diferentemente das amostras da Formação Barbalha que apresentam altas concentrações dos esteranos C<sub>27</sub> e C<sub>29</sub>, com apenas a amostra RB 004 com alta proporção dos esteranos C<sub>28</sub>.

A partir de todos os resultados obtidos para as amostras das formações Barbalha e Santana é possível identificar que esta última apresenta condições mais redutoras de deposição, como evidenciado nos teores de % COT (Tabela 2, figuras 7, 8 e 11) e componente fitano bem mais proeminentes que o pristano (Tabela 2, figuras 8 e 10), que pode ser reflexo das condições dos ambientes sedimentares (menor energia de fluxo, taxa de sedimentação, menor oxigenação) dessa Formação que sofreram influência da transgressão

marinha do Neoptiano superior-Eoalbiana, resultante da subsidência flexural térmica da Bacia e eventos eustáticos globais de elevação do nível do mar (Assine, 2007). Para as amostras da Formação Barbalha evidencia-se uma menor contribuição de fitoplâncton marinho e uma grande contribuição de matéria orgânica derivada de vegetais superiores e bactérias como evidenciado nos fragmentogramas para os *n*-alcanos (Figuras 9), terpanos (Figuras 12) e esteranos (Figuras 14), depositadas em ambientes fluviais, com exceção da amostra RB 004 pertencente às Camadas Batateira que apresenta características mais lacustres como identificados nos fragmentogramas para os esteranos (Figuras 14). As amostras da Formação Santana possuem grande contribuição de matéria orgânica derivada de bactérias, algas lacustres (proeminente na amostra RB 022), significativa contribuição de vegetais superiores e uma maior contribuição de fitoplâncton marinho que pode indicar ambientes deposicionais costeiros, evidenciados nos fragmentogramas para os *n*-alcanos (Figuras 10), terpanos (Figuras 13) e esteranos (Figuras 15). A presença de Gamacerano em altas proporções nas amostras RB 017 e RB 021 desta Formação podem indicar hipersalinidade do ambiente, com pouca circulação de águas oxigenadas induzindo maior anoxia e consequentemente maiores preservações de matéria orgânica.

A falta de compostos derivados de organismos estritamente marinhos (4-metilesteranos) para as amostras das duas Formações não permite concluir assertivamente que houve uma influência marinha para esses estratos. Porém é possível identificar através apenas dos biomarcadores uma maior tendência da Formação Santana a ambientes deposicionais costeiros. Para se confirmar tal suposição, uma integração entre os dados deste trabalho e oriundos da palinofácies deve ser feita.

## 8 REFERÊNCIAS

- AGETA H., SHIOJIMA K. AND ARAI Y. (1987) Acid-induced rearrangement of triterpenoid hydrocarbons belonging to the hopane and migrated hopane series. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 35: 2705-2716.
- ASSINE, M. L. 1990. *Sedimentação e tectônica da Bacia do Araripe (Nordeste do Brasil)*. Programa de pós-graduação da Universidade Estadual Paulista, Dissertação de Mestrado, 124p.
- ASSINE, M. L. 1992. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 22(3): 289-300.
- ASSINE, M. L. 1994. Paleocorrentes e paleogeografia na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 24(4): 1-10.
- ASSINE, M. L. 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, 15(2): 371-389.
- BEURLEN, K. A. 1962. geologia da Chapada do Araripe. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 34(3): 365-370.
- BEURLEN, K. 1966. Novos equinóides no Cretáceo do Nordeste do Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, 389: 455-464.
- BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E. J.; VAN SCHMUS, W. R. 2000. Tectonic history of the Borborema Province, Northeastern Brazil. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Ed.) *Tectonic Evolution of South America*, Rio de Janeiro, 2000, *International Geological Congress*, 31, Rio de Janeiro, 2000, p. 151-182.
- CASTRO D. L., MEDEIROS W. E., JARDIM DE SÁ E. F., MOREIRA J. A. M. 1998. Gravity map of part of Northeast Brazil and adjacent continental margin and its interpretation based on the hypothesis of isostasy. *Revista Brasileira de Geofísica*, 16(2-3).
- CHANG, H.K.; KOWSMANN, R.O. & FIGUEIREDO, A.M.F. 1988. New concepts on the development of east Brazilian marginal basins. *Episodes*, 11(3): 194-202.



- DIDYK, B M.; SIMONEIT, B. R. T. ; BRASSELL, S. C. ; EGLINTON, G. 1978. Organic Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation. *In: Nature*, 272: 216-222.
- EGLINTON, G. AND CALVIN, M. 1967. Chemical fossils. *Scientific American*, 216: 32-43.
- EGLINTON, G., SCOTT, P. M., BESKY, T., BURLINGAME, A. L. AND CALVIN, M. 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, 145: 263-4.
- FARINA, M. 1974. Seqüência plumbífera do Araripe - mineralização sulfetada no Cretáceo sedimentar brasileiro. *In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA*, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais da Sociedade Brasileira de Geologia*, Porto Alegre, 6: 61-77.
- FARRIMOND P. AND TELNAES N. 1996. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Organic Geochemistry*, 25: 165-177.
- FOWLER, M. G. & DOUGLAS, A. G. 1984. Distribution and structure of hydrocarbons in four-organic rich Ordovician rocks. *Organic Geochemistry*, 6: 105-114.
- FOWLER, M. G. & DOUGLAS, A. G. 1987. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from eastern Siberia. *Organic Geochemistry*, 10: 815-823.
- GASPARY, J.; ANJOS, N. F. R. 1964. *Estudo hidrogeológico de Juazeiro do Norte: Ceará*. Recife, SUDENE, p. 25 (Hidrogeologia, 3).
- HASHIMOTO, A. T.; APPI, C. J.; SOLDAN, A. L.; CERQUEIRA, J. R. 1987. O neo-Alagoas nas bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): caracterização estratigráfica e paleoambiental. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 17(2): 118-122.
- HOLZ G. G., JR. and CONNER R. L. 1973. The composition, metabolism and roles of lipids in Tetrahymena. *In: ELLIOT A. M. (ed.) Biology of Tetrahymena*. Publisher Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg. p. 99-122.
- HOWARD D. L. 1980. *Polycyclic triterpenes of the anaerobic photosynthetic bacterium Rhodospirillum rubrum*. Ph.D. Thesis, University of California, California, LA.
- KOLACZKOWSKA, E., SLOUGUI, N.-E., WATT, D. S., MARCURA, R. E. AND MOLDOWAN, J. M. 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated,

- and rearranged 17 $\alpha$ - and 17 $\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, 16: 1033–8.
- HUANG, W.Y. & MEINSCHNEIN, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *In: Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 43, p. 739-745.
- HUNT. (1996) *Petroleum Geochemistry & Geology*, Oxford, UK, 2nd ed.
- JARDIM DE SÁ, E.F. 1994. *A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na Cadeia Brasileira/Pan-Africana*. Programa de pós-graduação em Geologia, Universidade de Brasília, Tese de Doutorado, 804p.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2nd ed.
- LIJMBACH, G. W. M. 1975. On the Origin of Petroleum. *In: Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*. 2, 1975. Applied Science, London, p. 357-369.
- LIMA, M. R.; PERINOTTO, J. A. J. 1984. Palinologia de sedimentos da parte superior da Formação Missão Velha, Bacia do Araripe. *Revista Geociências*, São Paulo, 3: 67-76.
- MALLORY, F. B., GORDON J. T., CONNER R. L. 1963. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. *Journal of the American Chemical Society*, 85: 1362- 1363.
- MANN, A. L., GOODWIN, N. S., LOWE, S. 1987. Chemical characteristics of lacustrine source rocks: a combined palynological/ molecular study of a Tertiary from offshore China. *In: Proceedings of the Indonesian Petroleum Association*, 16, Indonesia, 1987. *Indonesian Petroleum Association*, Jakarta, Indonesia, 241-58p.
- MATOS R.M.D. 1992. The Northeast Brazilian rift system. *Tectonics*, 11(4): 766-791.
- MATSUMOTO, G., TORII T., HANYA T. 1982a. High abundance of algal 24-ethylcholesterol in Antarctic lake sediment. *In: Nature*, 299: 52-54.
- MENDONÇA FILHO, J.G., MENEZES, T.R. 2001. *Curso de Palinofácies e Fácies Orgânica* (Não publicado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 114p.

- MOLDOWAN J. M., FAGO F. J., CARLSON R. M. K., YOUNG D. C. VAN DUYNE G., CLARDY J., SCHOELL M., PILLINGER C. T. AND WATT D. S. 1991. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3333-3353.
- MORAIS NETO, J. M.; HEGARTY, K.; KARNER, G. D. 2006. Abordagem preliminar sobre paleotemperatura e evolução do relevo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, a partir da análise de traços de fissão em apatita. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, 14(1): 113-119, em nov. 2005/maio 2006.
- NEUMANN, V. H. M. L. 1999. Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagénesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de lá Cuenca de Araripe (Nororeste do Brasil). 1999. Programa de pos-graduação em Geologia, Universitat de Barcelona, Tese de doutorado.
- NICHOLS, F.H., THOMPSON, J.K., SCHEMEL, L.E. 1990. Remarkable invasion of San Francisco Bay (California, USA) by the Asian clam *Potamocorbula amurensis*. II. Displacement of a former community. *Marine Ecology Program Series*, 66: 95-101.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1979. Hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51: 709–729.
- PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M. 1990. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17(1): 47-51, 1991.
- PETERS, K. E. AND MOLDOWAN, J. M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17: 47–61.
- PETERS, K. E., FRASER, T. H., AMRIS, W., RUSTANTO, B. AND HERMANTO, E. 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83: 1927–42.
- PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., 2005. *The Biomarker guide*, 2nd Ed, vol.1, Biomarkers and isotopes in the Environment and Human History – 2nd ed. Cambridge University Press.

- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. 2005. *The Biomarker Guide*, 2nd Ed, vol 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, Cambridge University Press, 1155 p.
- PONTE, F.C. 1972. *Análise comparativa da paleogeologia dos litorais atlânticos brasileiro e africano*. Salvador, Petrobrás/SETUPBA, 20p. (CEG-IV).
- PONTE F.C., PONTE-FILHO F.C. 1996. *Estrutura Geológica e Evolução Tectônica da Bacia do Araripe*. Departamento Nacional de Produção Mineral/MME, Rio de Janeiro, Brasil, 68 p.
- RICHARD. D. T. 1973. Limiting conditions for synsedimentary sulfide ore formations. *Economic Geology*. Lancaster, 88(5): 605-17.
- RIOS-NETTO, A. M., PAULA-FREITAS A. B. L., CARVALHO I. S., REGALI M. S. P., BORGUI L., FREITAS F. I. 2012. Formalização estratigráfica do Membro Fundão, Formação Rio da Batateira, Cretáceo Inferior da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(2): 281-292.
- SEIFERT, W. K. 1975. Carboxylic acids in petroleum in sediments. *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, 32: 1–49. Seifert, W. K., Moldowan, J. M. and Jones, R. W. 1980. Application of biological marker chemistry to petroleum exploration. *In: Proceedings of the Tenth World Petroleum Congress*, Heyden & Son, Inc., Philadelphia, PA. p. 425–40.
- SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M. AND JONES, R. W. 1980. Application of biological marker chemistry to petroleum exploration. *In: Proceedings of the Tenth World Petroleum Congress*, Heyden & Son, Inc., Philadelphia, PA. p. 425–40.
- SILVA SANTOS, R.; VALENÇA, J. G. 1968. A Formação Santana e sua paleoictiofauna. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, 40(3): 339-360.
- SINNINGHE-DAMSTÉ, J.S., KENIG, F., KOOPMANS, M.P., KOSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M. & DE LEEUW, J.W. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *In: Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1895-1900.
- TEMPLE. K. L. - 1964 - Syngeneses of sulfide ores: an evaluation of biochemical aspects. *Economic Geology*, Lancaster, 69: 1473-91.

- TEN HAVEN H. L., ROHMER M., RULLKOTTER J., BISSERET P. 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *In: Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3073-3079.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (Second revised edition), Springer-Verlag, Berlin, 699p.
- VENKATESAN, M.I. 1989. Tetrahymanol: Its widespread occurrence and geochemical significance. *In: Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3095-3101.
- VOLKMAN, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9: 83-99.
- VOLKMAN, J. K. 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. *In: Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A. J. Fleet, K. Kelts and M. R. Talbot, eds.), Blackwell, London, p. 103–22.
- WAPLES, D.W., MACHIYARA, T., 1991. *Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. AAPG Methods in Exploration, 9: 91.