



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE – POSPETRO**

URÂNIA CATARINA FREIRE FAGUNDES DE BRITO

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO NOVO SISTEMA PETROLÍFERO SANTA
BRÍGIDA-SERGI (?) PARA A SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE
JATOBÁ, BRASIL**

Salvador
2019

URÂNIA CATARINA FREIRE FAGUNDES DE BRITO

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO NOVO SISTEMA PETROLÍFERO SANTA
BRÍGIDA-SERGI (?) PARA A SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE
JATOBÁ, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora: Prof.^a. Dra. Olívia Maria C. de Oliveira

Salvador

2019

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO NOVO SISTEMA
PETROLÍFERO SANTA BRÍGIDA-SERGI (?) PARA A SUB-BACIA
DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ, BRASIL**

por

Urânia Catarina Freire Fagundes de Brito Conceição

(Geóloga – Universidade Federal da Bahia– UFBA - 2016, Salvador - BA)

Orientadora: Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

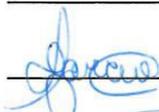
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL**

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO







BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira (IGEO/UFBA)

Profa. Dra. Karina Santos Garcia (NEA/IGEO/UFBA)

Prof. Dr. Rodolfo Dino (UERJ)

Data da Defesa Pública: 05/07/2019

SALVADOR-BAHIA

JULHO/2019

Aos meus pais Ademilson e Carmem,
que dignamente me apresentaram a importância
da família e o caminho da honestidade e persistência.
Às minhas irmãs pela força e apoio emocional.

Ao meu amor Allison pelo apoio incondicional
em todos os momentos, principalmente nos de incerteza,
muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos.

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação revelou-se um grande desafio do ponto de vista científico, superando todas as minhas expectativas. Tal fato não seria possível sem um conjunto de pessoas, ao qual aproveito para deixar umas palavras de sinceros agradecimentos.

Primeiramente a Deus por ter me dado saúde e forças para superar todas as dificuldades, contratempos e chegar até aqui.

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Olívia Maria Cordeiro de Oliveira, por ter dado a oportunidade de realizar esta dissertação sob a sua orientação e as condições de trabalho que me proporcionou, todo o tempo de acompanhamento e de esclarecimento das minhas dúvidas

Aos professores Professor Doutor Manoel Lemos de Souza e Professora Doutora Cristina Rodrigues pelo acolhimento no meu espetacular intercâmbio com a Universidade Fernando Pessoa em Porto-Portugal, que contribui grandiosamente para o enriquecimento dessa dissertação, aliados ao perfeccionismo no trabalho, contribuíram de forma determinante para a minha evolução científica.

Agradeço também, ao Professor Dr. Antônio Fernando Queiroz e a família NEA/LEPETRO, equipe de investigação com quem tive a oportunidade de trabalhar. Todo o apoio, dedicação e auxílio prestados, foram essenciais para ultrapassar as tarefas. Não posso deixar de agradecer também, a Dra. Karina Garcia por sua amizade e disposição no dia a dia, facilitando a minha integração e um ótimo ambiente de trabalho.

Aos Laboratórios: LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo), USP (Universidade de São Paulo), UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro), LNEG (Laboratório Nacional de Geologia) - Portugal e UALG (Universidade do Algarve) – Portugal, pelo apoio na realização das análises.

A todos os professores pelos conhecimentos, cada um do seu jeito particular, mostrando que vale muito a pena cada desafio, cada noite, cada dia em campo. Em especial ao Professor Doutor Hélio Severiano, por todas as aulas em campo e pela riqueza de contribuições nesta Dissertação; Professor Doutor José Roberto Cerqueira, pelas suas valiosas correções; e Professor Cícero Paixão por toda sua dedicação e compromisso com a geologia.

Quero agradecer a todos os meus amigos e família pelas palavras de motivação. Deixo uma palavra especial de agradecimento aos meus pais e irmãos, incansáveis no apoio e investimento que me têm proporcionada ao longo da vida

Agradeço à Shell/BG Brasil pelo apoio financeiro através do “Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento” com a ANP, no âmbito do Programa GEOQPETROL.

BRITO, Urânia Catarina Freire Fagundes de. **Caracterização Geoquímica do Novo Sistema Petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) para a Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá, Brasil**. 110f 2019. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

RESUMO

A Formação Santa Brígida (Permiano) ocorre na base da coluna estratigráfica da Sub-Bacia do Tucano Norte e da Bacia de Jatobá, juntamente com outras unidades do paleozoico. Tal unidade aflora no Graben de Santa Brígida, localizado ao redor da cidade homônima, a leste da Sub-Bacia de Tucano Norte. O Membro Ingá da Formação Santa Brígida é constituído por fácies pelíticas, as quais nesse trabalho foram avaliadas quanto ao seu potencial gerador para petróleo. Na Bacia de Jatobá, próximo à cidade de Ibimirim/PE, foi constatada uma ocorrência de arenitos juro-cretáceos com exsudação de óleo em fraturas, cujo extrato oleoso foi analisado geoquimicamente, buscando investigar a possível rocha geradora dessa exsudação. Sendo assim, foram coletadas amostras dos pelitos do Membro Ingá na localidade conhecida como Fazenda Barriga, alguns dos quais apresentaram teores de Carbono Orgânico Total (COT) variando de 1,89% a 6,7%, o que permitiu classificar essas amostras com teores de alto a muito alto. A pirólise (Rock-Eval) dessas amostras mostram um excelente potencial gerador (S2 de até 46 kg/ton) e querogênio do tipo I, predominantemente, e do tipo II. Entretanto, tais amostras encontram-se imaturas (Tmax ~ 420°C). As evidências sedimentológicas e palinológicas indicam que o paleoambiente predominante durante a deposição era quente e seco. Essas amostras apresentam, em maioria, componentes autóctones representados por material orgânico amorfo globoso (~90%) subordinados por grãos de pólen bissacados-taeniados afins às coníferas, esporos e raros fragmentos de algas do gênero *Botryococcus*. Os extratos orgânicos e oleosos apresentam *fingerprint* com ausência dos *n*-alcanos de baixo e alto peso molecular, evidenciando que essas frações do óleo foram biodegradadas. A comparação entre os cromatogramas de massa (m/z 191 e 217), bem como de algumas razões de biomarcadores saturados, do extrato orgânico dos pelitos do Membro Ingá e do extrato oleoso dos arenitos juro-cretáceos, indicam origem da matéria orgânica e condições paleoambientais, correlacionáveis. Constata-se, portanto, que na Sub-bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá, os resultados analíticos indicam a provável existência de uma rocha geradora de muito boa qualidade nos sedimentos pérmicos, configurando a possibilidade de existência de um sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?). Entretanto, a Sub-Bacia de Tucano Norte tem uma espessura sedimentar de cerca de apenas 3.000m, a qual, a princípio, seria insuficiente para a geração de óleo através do calor resultante da subsidência térmica. Desta forma, interpreta-se que parte do *overburden* necessário para a geração de óleo nesta bacia tenha sido removido por erosão durante o Andar Alagoas (Aptiano).

Palavras-chave: Sistema Petrolífero Santa Brígida-Sergi (?), Sub-Bacia do Tucano Norte, Bacia de Jatobá, Formação Santa Brígida.

ABSTRACT

The Santa Brígida Formation (Permian) occurs at the base of the stratigraphic column of the Tucano Norte Sub-Basin and the Jatobá Basin, along with other Paleozoic units. This unit appears in the Santa Brígida Graben, located around its homonymous city, east of the Tucano Norte Sub-Basin. The Ingá Member of the Santa Brígida Formation consists of pelitic facies, which were evaluated for their potential for oil. In the Jatobá Basin, near the city of Ibimirim/PE, there is an occurrence of Jurassic-Cretaceous sandstones with oil exudation in fractures, whose oil extract was analyzed geochemically, seeking to investigate the possible rock generating this exudation. Therefore, samples of the pellets of the Ingá Member were collected in the locality known as Fazenda Barriga, some of which presented Total Organic Carbon (TOC) levels varying from 1.89% to 6.7%, which allowed to classify these samples with levels of high to very high. Rock-Eval pyrolysis showed an excellent generating potential (S2 up to 46 kg / ton). Some samples are characteristically constituted by type I kerogen and others type II. However, such samples are immature (Tmax ~ 420°C). The sedimentological and palynological evidences indicate that the paleoenvironment predominant during the deposition was hot and dry. These samples predominantly present autochthonous components represented by globose amorphous organic matter (~ 90%), subordinated by pollen grains of bissacados-taenias, similar to conifers, spores and rare fragments of algae of the genus *Botryococcus*. The organic and oily extracts present fingerprint with absence of the low and high molecular weight n-alkanes, showing that these fractions of the oil were biodegraded. The comparison between the mass chromatograms (m / z 191 and 217), as well as some saturated biomarkers, the organic extract of the pellets of the Ingá Member and the oily extract of the Jurassic-Cretaceous sandstones, indicative of the origin of the organic matter and conditions paleoenvironmental, show some correlation between both, allowing to interpret that the Ingá Member of the Santa Brígida Formation like the probable source rock of the oil exudation present in the Jurassic-Cretaceous sandstones in the Jatobá Basin. In the North Tucano Sub-basin, the analytical results indicate the probable existence of a very good source rock in the Permian sediments, configuring the possibility of a petroleum system Santa Brígida-Sergi (?). However, the North Tucano Sub-Basin has a sedimentary thickness of about only 3,000 m, which, at first, would be insufficient for the generation of oil only by the heat of thermal subsidence. In this way, it is interpreted that part of the overburden necessary for the generation of oil in this basin has been removed by erosion during the Alagoas (Aptiano).

Keywords: Petroleum System Santa Brígida-Sergi (?), Tucano Norte Sub-Basin, Jatobá Basin Santa Brígida Formation.

SUMÁRIO

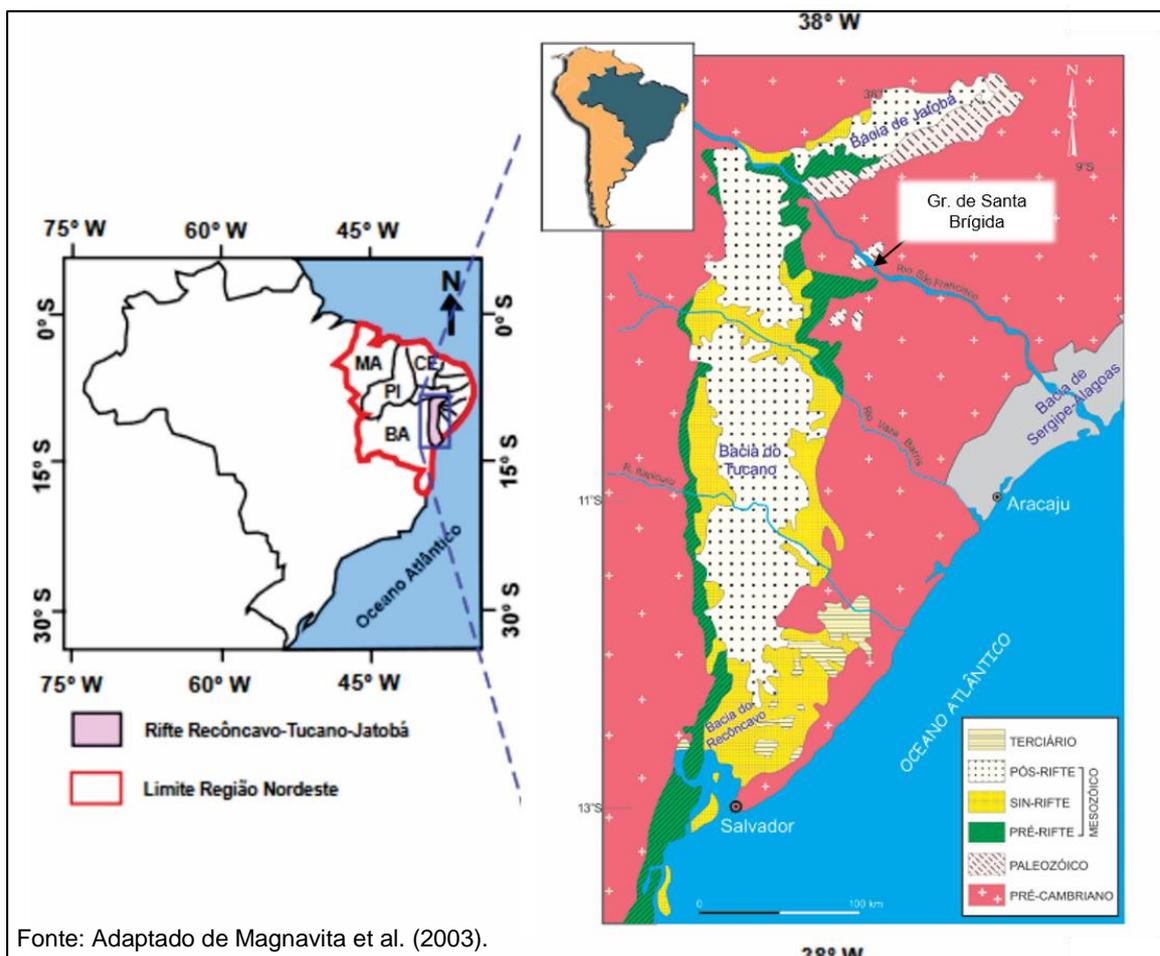
1	INTRODUÇÃO	12
1.1	SUMÁRIO GEOLÓGICO DA SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ.....	14
2	HIPÓTESE	19
3	OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3.1	OBJETIVO GERAL.....	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	MÉTODOS DE TRABALHO DE CAMPO.....	21
4.2	AMOSTRAGEM.....	25
4.3	TRABALHO DE LABORATÓRIO.....	26
4.3.1	Preparação das Amostras	26
4.4	APRESENTAÇÃO DE TEXTO CIENTÍFICO.....	27
5	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO NOVO SISTEMA PETROLÍFERO SANTA BRÍGIDA-SERGI (?) PARA A SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ, BRASIL	28
5.1	INTRODUÇÃO.....	30
5.2	ÁREA DE ESTUDO.....	31
5.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
5.4	RESULTADOS.....	35
5.4.1	Geoquímica Orgânica	35
5.4.1.1	Análise de carbono orgânico total e pirólise (Rock-Eval).....	35
5.4.1.2	Análise de isótopos estáveis de carbono	41
5.4.1.3	Análise de cromatografia gasosa/espectrometria de massa.....	43
5.4.1	Palinoestratigrafia	54
5.5	SISTEMA PETROLÍFERO SANTA BRÍGIDA-SERGI (?).....	60
5.5.1	Rochas Geradoras	60
5.5.2	Rotas de Migração	61
5.5.3	Rochas Reservatórios	61
5.5.4	Rochas Selantes	62

5.5.5	Trapas.....	62
5.5.6	Tipos de plays.....	62
5.6	CONCLUSÃO.....	64
6	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS.....	68
	APÊNDICE A.....	73
	APÊNDICE B.....	101
	APÊNDICE C.....	106

1 INTRODUÇÃO

Na porção leste da Sub-Bacia de Tucano Norte, nos arredores do município de Santa Brígida (Bahia) e na Bacia de Jatobá (Pernambuco) (Figura 1), afloram unidades litoestratigráficas paleozoicas que englobam as formações Inajá (Devoniano), Curituba (Carbonífero) e Santa Brígida (Permiano), conforme indicam os esporomorfos *Striatites* e *Lueckisporites* presentes no Membro Ingá da Formação Santa Brígida (ALMEIDA et al., 1967; CUPERTINO et al., 1990). Essa Formação é composta pelos membros Caldeirão (Inferior) e Ingá (Superior) aflora na Sub-Bacia de Tucano Norte, apresentando uma rocha geradora com potencial para a prospecção de petróleo (CUPERTINO et al., 1990), por possuírem características de uma rocha geradora, criando a possibilidade de ser estabelecido um sistema petrolífero na região (GHIGNONE et al., 1963). Neste mesmo sentido, na Bacia de Jatobá, existem ocorrências de óleo exsudado contido em arenitos do Juro-Cretáceo (Agência Nacional do Petróleo - ANP, 2008).

Figura 1 – Mapa de localização do Rifte Recôncavo-Tucano-Jatobá, em destaque, o Graben de Santa Brígida



A Formação Santa Brígida apresenta afloramentos de folhelhos com comprovado potencial gerador de hidrocarbonetos através das análises geoquímicas realizadas em amostras do Gráben de Santa Brígida (GHIGNONE, et al., 1979; VASCONCELOS et al., 2003; CONCEIÇÃO et al., 2014; CONCEIÇÃO et al., 2015; CONCEIÇÃO, 2016).

Os estudos desses autores incluem modelos que descrevem a tectônica da Bacia, sua evolução e a sua relação com a geração de hidrocarbonetos. As rochas geradoras são compostas por folhelhos do Membro Ingá, podendo esta associado a um complexo sistema petrolífero, em conjunto com as exsudações de óleo na Bacia de Jatobá, contidas em arenitos de granulometria média e de boa porosidade e permeabilidade sendo suas fraturas preenchidas secundariamente por material betuminoso.

No entanto, a intemperização e consequente biodegradação do betume da possível rocha geradora e do óleo amostrado na superfície, levou a perda de vários de seus compostos comumente utilizados na caracterização geoquímica, tais como, os alcanos de baixo peso molecular (TISSOT; WELTE, 1984). Para contornar essa dificuldade, a proposta deste trabalho é a utilização de outros parâmetros para a construção do sistema petrolífero e comprovação que a rocha geradora do Membro Ingá da Formação Santa Brígida, gerou petróleo, formando um sistema petrolífero em conjunto com a rocha reservatório (arenitos Juro-cretáceos) da Bacia de Jatobá.

Para obtenção dos resultados foram realizados estudos geoquímicos visando a indicação de um sistema petrolífero nos arenitos com exsudações da Bacia de Jatobá e nos pelitos, siltitos calcíferos e dolomíticos de coloração cinza escuro a preta, ricos em matéria orgânica, do Membro Ingá da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte. Assim, essa pesquisa busca comprovar o potencial gerador de hidrocarbonetos através das análises físicas e químicas dos pelitos do Mb. Ingá, bem como, a sua correlação com o óleo exsudado nos arenitos do Juro-cretáceo da Bacia de Jatobá.

1.1 SUMÁRIO GEOLÓGICO DA SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ

A Sub-Bacia de Tucano Norte e a Bacia de Jatobá pertencem ao Rifte Recôncavo-Tucano-Jatobá (RRTJ), o qual faz parte integrante das três grandes províncias estruturais brasileiras, definidas por Almeida et al., 1976: a Província São Francisco, a Província Borborema e a Província Costeira e Margem Continental (Figura 2). Sendo a área de estudo em quase sua totalidade embasada pela Província da Borborema que equivale à região de dobramentos nordeste (BRITO NEVES, 1975; ALMEIDA et al., 1976), onde são encontrados dois tipos fundamentais de terrenos: os maciços gnáissico-graníticos-migmatíticos pré-brasileiros e as faixas de dobramento compostas por sequências supracrustais metavulcano-sedimentares e metassedimentares proterozoicas (BRITO NEVES, 1975; BRITO NEVES et al., 1986).

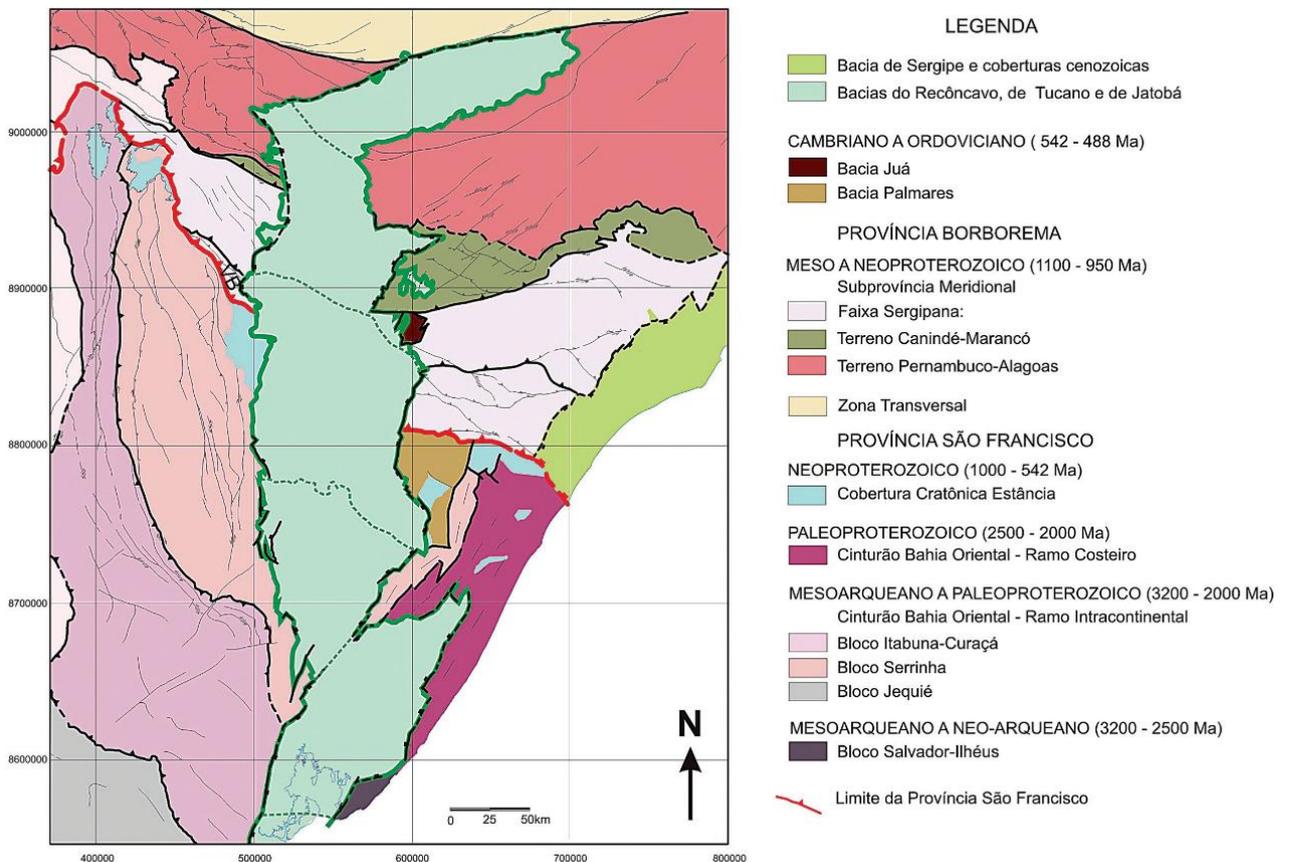
As Bacias de Tucano e Jatobá são a maior porção do Rifte Continental do Recôncavo-Tucano-Jatobá, orientando-se na direção sudoeste-nordeste em uma faixa sedimentar que se prolonga do Recôncavo Baiano à Bacia de Jatobá, já em território pernambucano. Esse conjunto de bacias relaciona-se ao processo de rifteamento que afetou o paleocontinente Gondwana durante o Eocretáceo e constitui-se numa série de grábens com direções N-S e NE-SW (VASCONCELOS et al., 2003).

As bacias de Tucano e Jatobá constituem um sistema de fossas de abatimento tectônico, interligadas e encravadas nas rochas pré-cambrianas do escudo nordestino. As fossas teriam sido abertas no início do Cretáceo sobre um pacote sedimentar, preexistente, de idade Paleozoica e Jurássica (CUPERTINO et al., 1990). A estratigrafia das bacias continentais do tipo fossa de abatimento, é marcada pelo domínio de sedimentos terrígenos que se acomodam numa variedade imprevisível de ambientes de sedimentação (GHIGNONE et al., 1979). Podem ser identificados nessas bacias uma grande variedade de ambientes sedimentares: aluviais, fluviais, lacustres, marinho, deltaicos e, mesmo, eólicos, distribuídos aleatoriamente.

Em consequência, o RRTJ foi preenchido exclusivamente por sedimentos continentais, nele faltando as sequências marinhas, depositadas, a partir do Albiano, na fase Pós-Rifte da Bacia Sergipe-Alagoas e demais fossas marginais

(CUPERTINO et al., 1990). No rifte, mais especificadamente na borda oriental das bacias de Tucano e Jatobá, bem como em áreas isoladas sobre o embasamento pré-cambriano e próximas à referida borda, são encontrados sedimentos paleozoicos, jurássicos continentais e marinhos do siluriano (Formação Tacaratu); Carbonífero (Formação Curitiba); Permiano (Formação Santa Brígida); Jurássico (Fm. Aliança e Fm. Sergi) e pôr fim a espessa seção de sedimentos do Cretáceo Inferior da Formação Candeias. (KOSIN et al., 2004).

Figura 2 - Mapa geológico regional destacando os principais elementos da Província Borborema (Nordeste do Brasil)



Fonte: Modificado de Jardim de Sá, 1987.

As bacias sedimentares de Tucano e Jatobá sofreram uma evolução geodinâmica complexa, a qual pode ser dividida em quatro fases principais:

- Sinéclise
- Fase *Pre-Rift*
- Fase *Syn-Rift*
- Fase *Pós-Rift*

O presente enquadramento regional das bacias deste estudo foi desenvolvido tendo em linha o modelo geológico mapeado pela CPRM, 1988 e pela carta estratigráfica do Boletim de Geociências da Petrobrás (Figura 3), os quais serviram de base para a estruturação da presente dissertação.

Na fase Sinéclise são verificadas as sucessões sedimentares relacionadas ao preenchimento de grandes depressões em geral associadas às bacias intracratônicas. Elas contêm sedimentos paleozoicos que estão preservados nas bordas leste e sudeste das bacias de Tucano Norte e Jatobá e constituem remanescentes de ciclos sedimentares, sendo correlacionados aos depósitos da Bacia do Parnaíba (MGNAVITA et al., 2003).

Os depósitos do *Pré-rift* (Jurássico) são representados por uma sequência depositada em ambiente, predominantemente, fluvio-lacustres do jurássico superior-cretáceo inferior (Grupo Brotas, Formação Itaparica e Membro Tauá da Formação Candeias). Esses sedimentos, que atingem 1.500m de espessura na Bacia do Recôncavo, diminuem progressivamente de espessura para norte, em direção à Bacia de Jatobá (MILANI; DAVISON, 1988).

A sequência *Syn-Rift*, iniciou-se com a instalação de um lago tectônico onde depositaram-se os folhelhos com intercalação de calcários e, esporadicamente, arenitos da Formação Candeias (lacustre/pró-deltaica) e os arenitos com intercalações de siltitos, folhelhos e calcários do Grupo Ilhas (lacustre/frente deltaica). Concomitantemente, na borda falhada do rifte, depositava-se o espesso pacote de conglomerados da Formação Salvador; esse estágio culminou com a deposição da sequência arenosa fluvial do Grupo Massacará (Formação São Sebastião) (THOMAZ-FILHO et al., 2008).

A sequência pós-*rift*, representada pelos conglomerados e arenitos fluviais da Formação Marizal, depositados discordantemente sobre sequências preexistentes, durante o Albiano-Aptiano. A deposição desses sedimentos avançou com o preenchimento da bacia e ultrapassou os limites do rifte configurando um estágio de subsidência crustal regional pós-rifte (MEDEIROS; PONTE, 1981).

A Sub-Bacia de Tucano Norte foi submetida, no cretáceo inicial, em curto intervalo de tempo, a uma subsidência veloz e de grande magnitude, em termos de profundidade atingida. Esse fato, determinou a deposição de uma alta porcentagem de arenitos em relação às rochas argilosas (COSTA et al., 2007). A influência da

velocidade da subsidência sobre a granulometria dos depósitos confirma o princípio: quanto maior a intensidade sin-tectônica mais grossos os depósitos resultantes.

Mais detalhes sobre o histórico exploratório da Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá e os fundamentos teóricos da geoquímica orgânica usada nessa dissertação estão no APÊNDICE A.

2 HIPÓTESE

Existe um sistema petrolífero na Sub-Bacia de Tucano Norte no qual o elemento gerador seriam folhelhos da Formação Santa Brígida. Os reservatórios seriam arenitos cretáceos semelhantes aos que contêm óleo na exsudação na Bacia de Jatobá.

3 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Apresentar o novo sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) e caracterizar a rochas geradoras da Formação Santa Brígida e a exsudação de óleo em arenitos do juro-cretáceo, assim como definir áreas potenciais para a geração de hidrocarbonetos.

A presente dissertação é integrante do projeto GEOQPETROL e consistiu na coleta de amostras de rocha em afloramento para caracterização das rochas geradoras da Formação Santa Brígida e de uma exsudação de óleo em arenitos do juro-cretáceo, assim como na definição de áreas potenciais para a geração de hidrocarbonetos e de um sistema petrolífero na região.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar através dos parâmetros geoquímicos a potencialidade de rochas geradoras da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte, para a geração de petróleo, o que implica identificar e caracterizar esta rocha geradora;
- verificar o paleoambiente de sedimentação da matéria orgânica que deu origem ao extrato orgânico de folhelhos da Formação Santa Brígida (Permiano) e do extrato oleoso da exsudação de petróleo contido em arenitos cretáceos da Bacia de Jatobá;
- construir um modelo geoquímico de maturação preliminar das potenciais rochas geradoras e dos óleos identificados em afloramento para caracterização do sistema petrolífero, e
- fazer a correlação de extratos orgânicos das rochas geradoras da Formação Santa Brígida com o petróleo das exsudações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas todas as metodologias e os procedimentos utilizados na fase de aquisição de amostras de campo/dados, assim como dos diferentes tipos de análises laboratoriais previstas para a execução da presente dissertação.

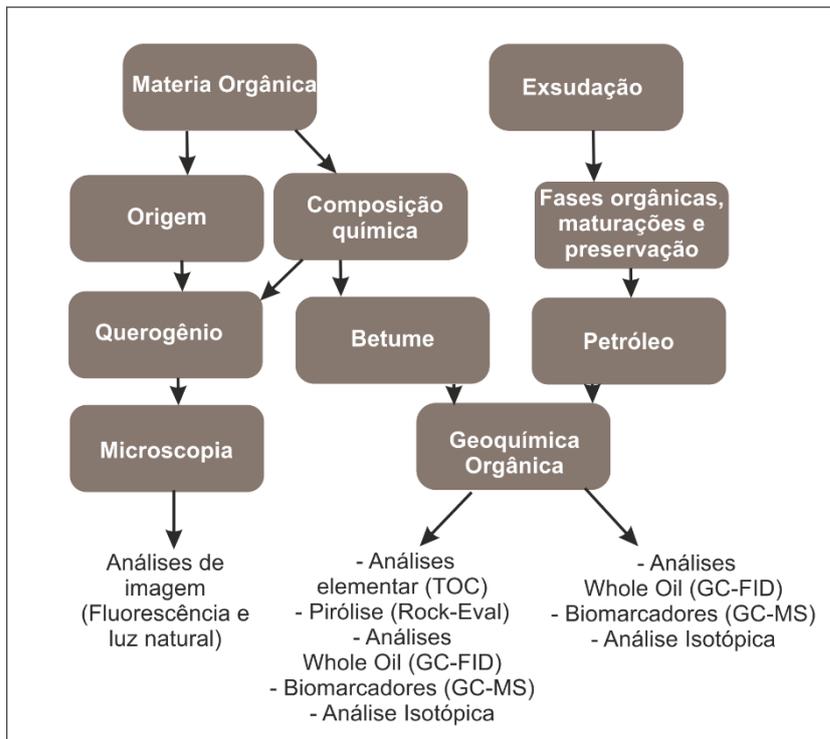
Para obter informações sobre as características do sistema petrolífero, são necessários diversos estudos geológicos. Análises de geoquímica orgânica, e petrografia, entre outros, estes estudos nos proporcionam informações valiosas sobre a história da sedimentação, e sobre a evolução da matéria orgânica, (MOLDOWAN; FAGO, 1986). Uma rocha geradora (carbonatos ou folhelhos) pode conter quantidade (COT) e qualidade da matéria orgânica, (tipo I, II, III), e pode também ser quantificado o petróleo que pode produzir, (TISSOT; WELT, 1984).

É importante identificar a contribuição que a geoquímica orgânica fornece, durante o depósito dos sedimentos, com a finalidade de poder avaliar a matéria orgânica em seu conjunto e poder avaliar seu potencial durante sua transformação diagenética (TISSOT; WELT, 1984). Assim a matéria orgânica, uma vez que tenha sedimentado, sofre diversos processos de degradação, que pode ser biológica, (biodegração), químicos, (maturação térmica, oxidação, etc. (CONNAN, 1984; HUNT, 1996). Portanto uma correta seleção e aplicação de diversas análises geoquímicas pode ajudar a avaliar estas transformações. A figura 4, mostra um esquema da metodologia utilizada, onde se observa os tipos de análises efetuadas, seguidos de diferentes técnicas utilizadas, e como interagir cada uma delas para analisar a fração do querogênio correspondente.

4.1 MÉTODOS DE TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo propriamente dito compreendeu a aplicação de vários procedimentos relacionados com a identificação/seleção de afloramentos no campo, passando pela sua descrição e, por último, a respectiva amostragem. Ainda na fase de planejamento das missões de campo, foram selecionadas áreas de interesse, tendo em conta os parâmetros que seguem.

Figura 4 – Esquema geral dos métodos utilizados para avaliar o potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Santa Brígida e a correlação com a exsudação da Bacia de Jatobá



Fonte: Autora (2019).

4.1.1 Geodinâmica Tectono/Sedimentar e Sequência Estratigráfica da Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá

Tanto a Sub-Bacia de Tucano Norte, quanto a Bacia de Jatobá apresentam, ao longo de toda a sua extensão, diferentes comportamentos tectono-sedimentares locais que foram influenciados pelo Rifte Recôncavo-Tucano-Jatobá nas condições dos ambientes de deposição e, conseqüentemente nas características das diversas fácies orgânicas. Neste contexto, o mapa geológico (CPRM, 1988) (Figura 5) constituiu a ferramenta de suporte para o desenvolvimento do programa de amostragem, e permitiu selecionar as áreas em função das unidades litoestratigráfica preferenciais quanto ao já conhecido potencial gerador da Formação Candeias (Cretáceo Inferior da Bacia do Recôncavo), e a Formação Santa Brígida (Permiano da Sub-Bacia de Tucano Norte), nosso objeto de estudo.

A correta construção e validação do modelo de maturação está intimamente relacionada com o próprio modelo geodinâmico da área de estudo, o que implicou o estudo sistemático da sequência estratigráfica completa.

4.1.2 Distribuição geográfica

Tendo por base os aspectos anteriormente referidos por base, tentou-se que as áreas selecionadas estivessem distribuídas espacialmente de forma representativa ao longo de toda extensão da Formação Santa Brígida. Neste sentido, a análise metódica de imagens do Google Earth desempenhou um papel crucial neste processo, o que permitiu identificar as diferentes áreas onde seriam esperadas observar afloramentos, assim como, identificar as possíveis vias de acesso aos respectivos afloramentos.

Na figura 5 estão apresentadas as 27 áreas de interesse selecionadas para o estudo em questão bem como a localização das 96 amostras escolhidas para serem submetidas aos diferentes tipos de análises no âmbito da geoquímica orgânica, petrografia orgânica e palinologia.

A metodologia implementada no processo de coleta de amostras e de aquisição de dados seguiu um procedimento específico, como descrito a seguir:

- a seleção em afloramento das unidades litoestratigráfica e especificadamente das fácies sedimentares que apresentassem potencial, no que diz respeito à presença de matéria orgânica sedimentar fóssil, isto é, selecionou-se as amostras que apresentassem o maior índice de componente pelíticas (ex. argilitos, folhelhos, margas e siltitos) e com a coloração o mais escura possível (cinza e negra). Evitou-se ao máximo as fácies detríticas grosseiras.
- a coleta das respectivas amostras foi efetuada em afloramento e o processo foi acompanhado pela criação de uma base de dados de campo dos respectivos afloramentos, incluindo os dados de georreferenciamento e em especial a elaboração da coluna litológica, na qual foram posicionadas as amostras.
- a coleta em afloramento foi feita de forma representar a rocha o mais “fresca” possível, evitando possíveis alterações superficiais relacionadas com o próprio intemperismo da área em que se efetuou o trabalho de campo (chama-se a especial atenção para o fato de que o efeito do próprio intemperismo varia, consideravelmente, ao logo das bacias) e que podem ter provocado oxidação e biodegradação da componente orgânica da rocha.

4.2 AMOSTRAGEM

O trabalho de campo teve como principal objetivo a coleta de amostras (rochas pelíticas e arenitos impregnadas com óleo) que em uma fase posterior foram submetidas a um conjunto de diferentes tipos de análises do foro da petrologia e geoquímica orgânicas. O programa de amostragem estabelecido para o presente trabalho teve como base de suporte o Mapa Geológico 1/250000 da CPRM (1988). Foram coletadas 72 amostras de rochas pelíticas e 24 amostras de rochas impregnadas com petróleo, as quais encontram-se distribuídas pelas diversas áreas predefinidas ao longo de toda a superfície da Sub-Bacia de Tucano Norte e da Bacia de Jatobá.

A amostragem tentou sempre que possível, contemplar toda a sequência estratigráfica das referidas bacias. Faz-se notar que nem sempre foi possível efetuar a amostragem em sequência, uma vez que os acessos e a não existência de afloramentos nem sempre permitiu que esta tarefa fosse concluída.

Ocorreram diversos trabalhos de campo distribuídos em 4 campanhas, tal como já se referiu anteriormente, e foram organizados de forma a serem em períodos distintos para que levassem em conta as próprias condições climáticas.

Seguem nomeadamente os trabalhos de campo:

- 1º Campo: 29/09/2014 a 02/10/2014, foram coletadas 3 amostras de pelitos e arenitos com a possibilidade de conterem óleo exsudado em afloramentos das Formações Santa Brígida e nos arenitos da Bacia de Jatobá;
- 2º Campo: 17 a 21/03/2015, foram coletadas um total de 27 amostras no Membro Ingá da Formação Santa Brígida, arenitos da Bacia de Jatobá e na Formação Curitiba, em litologias de folhelhos, arenitos e silexitos;
- 3º Campo: 11 a 16/12/2016, foram coletadas 37 amostras entre siltitos, argilitos, silexitos e dolomitos do Mb. Ingá da Fm. Santa Brígida, além de amostras de arenitos da Bacia de Jatobá;
- 4º Campo: 08 a 14/07/2018, foram coletadas 29 amostras entre siltitos, argilitos, silexitos e dolomitos do Mb. Ingá da Fm. Santa Brígida, além de arenitos da Bacia de Jatobá.

No quadro 1 (APÊNDICE B) está a descrição de todas as amostras (campanha, bacia, formação, ponto/amostras e localização) coletadas nas quatro

campanhas de campo, realizadas na região do Graben de Santa Brígida e na região de Ibimirim-PE.

4.3 TRABALHOS DE LABORATÓRIO

As análises foram realizadas por diferentes laboratórios:

- Laboratório de estudos do petróleo (LEPETRO) – carbono orgânico total (COT), pirólise (Rock-Eval) e biomarcadores;
- Universidade de São Paulo (USP) – Isótopos estáveis de carbono;
- Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) – Laboratório de palinomacerais e Laboratório Nacional de Geologia (LNEG) – bioestratigrafia com base em estudos palinológicos;
- Universidade do Algarve (UALG) – avaliação ótica da matéria orgânica para definir o grau de maturação e as palinofáceis.

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras coletadas foram sujeitas a diferentes preparações laboratoriais, dependendo do tipo de análise a ser efetuada. Algumas amostras, no caso dos estudos palinológicos, passaram por um procedimento complexo, que envolvem tratamentos químicos, com objetivo de concentrar o resíduo orgânico presente na amostra.

Primeiramente, as amostras de rocha geradora e reservatório foram tratadas, visando à eliminação de alterações ou impurezas superficiais, como partes oxidadas, raízes ou partes de plantas. Em seguida, todas as amostras foram trituradas no moinho de bolas de ágata (Modelo PM 400), com duração de moagem de 19 min, rotação de 300 r.p.m.

No APÊNDICE C estão todas as metodologias da geoquímica orgânica usadas nesse trabalho: COT e Pirólise (Rock-Eval), Extração Soxhlet, Cromatografia Gasosa do Óleo Total, Coluna de Purificação e Fracionamento, Identificação e Quantificação dos Biomarcadores, Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico, Palinoestratigrafia e Sistema Petrolífero.

4.4 APRESENTAÇÃO DE TEXTO CIENTÍFICO

Com os resultados obtidos pelo desenvolvimento deste projeto de pesquisa foi redigido o artigo “Um novo sistema petrolífero para a Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá: Formação Santa Brígida como rocha geradora”. Nesse artigo são abordados os resultados geoquímicos da Formação Santa Brígida e a apresentação do Sistema Petrolífero Santa Brígida-Sergi (?).

5 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DO NOVO SISTEMA PETROLÍFERO SANTA BRÍGIDA-SERGI (?) PARA A SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ, BRASIL

RESUMO

A Formação Santa Brígida (Permiano) ocorre na base da coluna estratigráfica da Sub-Bacia do Tucano Norte e da Bacia de Jatobá, juntamente com outras unidades do paleozoico. Tal unidade aflora no Graben de Santa Brígida, localizado ao redor da cidade homônima, a leste da Sub-Bacia de Tucano Norte. O Membro Ingá da Formação Santa Brígida é constituído por fácies pelíticas, as quais nesse trabalho foram avaliadas quanto ao seu potencial gerador para hidrocarbonetos. Na Bacia de Jatobá, próximo à cidade de Ibimirim/PE, foi constatada uma ocorrência de arenitos juro-cretáceos com exsudação de óleo em fraturas, cujo extrato oleoso foi analisado geoquimicamente, buscando investigar a possível rocha geradora dessa exsudação. Sendo assim, foram coletadas amostras dos pelitos do Membro Ingá na localidade conhecida como Fazenda Barriga, alguns dos quais apresentaram teores de Carbono Orgânico Total (COT) variando de 1,89% a 6,7%, o que permitiu classificar essas amostras com teores de alto a muito alto. A pirólise (Rock-Eval) dessas amostras mostram um excelente potencial gerador (S2 de até 46 kg/ton) e querogênio do tipo I, predominantemente, e do tipo II. Entretanto, tais amostras encontram-se imaturas (Tmax ~ 420°C). As evidências sedimentológicas e palinológicas indicam que o paleoambiente predominante durante a deposição era quente e seco. Essas amostras apresentam, em maioria, componentes autóctones representado por material orgânico amorfo globoso (~90%) subordinados por grãos de pólen bissacados-taeniados afins às coníferas, esporos e raros fragmentos de algas do gênero *Botryococcus*. Os extratos orgânicos e oleosos apresentam *fingerprint* com ausência dos *n*-alcanos de baixo e alto peso molecular, evidenciando que essas frações do óleo foram biodegradadas. A comparação entre os cromatogramas de massa (m/z 191 e 217), bem como de algumas razões de biomarcadores saturados, do extrato orgânico dos pelitos do Membro Ingá e do extrato oleoso dos arenitos juro-cretáceos, indicam origem da matéria orgânica e condições paleoambientais, correlacionáveis. Constata-se, portanto, que na Sub-bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá, os resultados analíticos indicam a existência de uma rocha geradora de muito boa qualidade nos sedimentos pérmicos, configurando a possibilidade de existência de um sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?). Entretanto, a Sub-Bacia de Tucano Norte tem uma espessura sedimentar de cerca de apenas 3.000m, a qual, a princípio, seria insuficiente para a geração de óleo através do calor resultante da subsidência térmica. Desta forma, interpreta-se que parte do *overburden* necessário para a geração de óleo nesta bacia tenha sido removido por erosão durante o Andar Alagoas (Aptiano).

Palavras-chave: Sistema Petrolífero Santa Brígida-Sergi (?), Sub-Bacia do Tucano Norte, Bacia de Jatobá, Formação Santa Brígida.

ABSTRACT

The Santa Brígida Formation (Permian) occurs at the base of the stratigraphic column of the Tucano Norte Sub-Basin and the Jatobá Basin, along with other Paleozoic units. This unit appears in the Santa Brígida Graben, located around its

homonymous city, east of the Tucano Norte Sub-Basin. The Ingá Member of the Santa Brígida Formation consists of pelitic facies, which were evaluated for their potential for oil. In the Jatobá Basin, near the city of Ibimirim/PE, there is an occurrence of Jurassic-Cretaceous sandstones with oil exudation in fractures, whose oil extract was analyzed geochemically, seeking to investigate the possible rock generating this exudation. Therefore, samples of the pellets of the Ingá Member were collected in the locality known as Fazenda Barriga, some of which presented Total Organic Carbon (TOC) levels varying from 1.89% to 6.7%, which allowed to classify these samples with levels of high to very high. Rock-Eval pyrolysis showed an excellent generating potential (S2 up to 46 kg / ton). Some samples are characteristically constituted by type I kerogen and others type II. However, such samples are immature (Tmax ~ 420°C). The sedimentological and palynological evidences indicate that the paleoenvironment predominant during the deposition was hot and dry. These samples predominantly present autochthonous components represented by globose amorphous organic matter (~ 90%), subordinated by pollen grains of *bissacados-taenias*, similar to conifers, spores and rare fragments of algae of the genus *Botryococcus*. The organic and oily extracts present fingerprint with absence of the low and high molecular weight n-alkanes, showing that these fractions of the oil were biodegraded. The comparison between the mass chromatograms (m / z 191 and 217), as well as some saturated biomarkers, the organic extract of the pellets of the Ingá Member and the oily extract of the Jurassic-Cretaceous sandstones, indicative of the origin of the organic matter and conditions paleoenvironmental, show some correlation between both, allowing to interpret that the Ingá Member of the Santa Brígida Formation like the probable source rock of the oil exudation present in the Jurassic-Cretaceous sandstones in the Jatobá Basin. In the North Tucano Sub-basin, the analytical results indicate the probable existence of a very good source rock in the Permian sediments, configuring the possibility of a petroleum system Santa Brígida-Sergi (?). However, the North Tucano Sub-Basin has a sedimentary thickness of about only 3,000 m, which, at first, would be insufficient for the generation of oil only by the heat of thermal subsidence. In this way, it is interpreted that part of the overburden necessary for the generation of oil in this basin has been removed by erosion during the Alagoas (Aptiano).

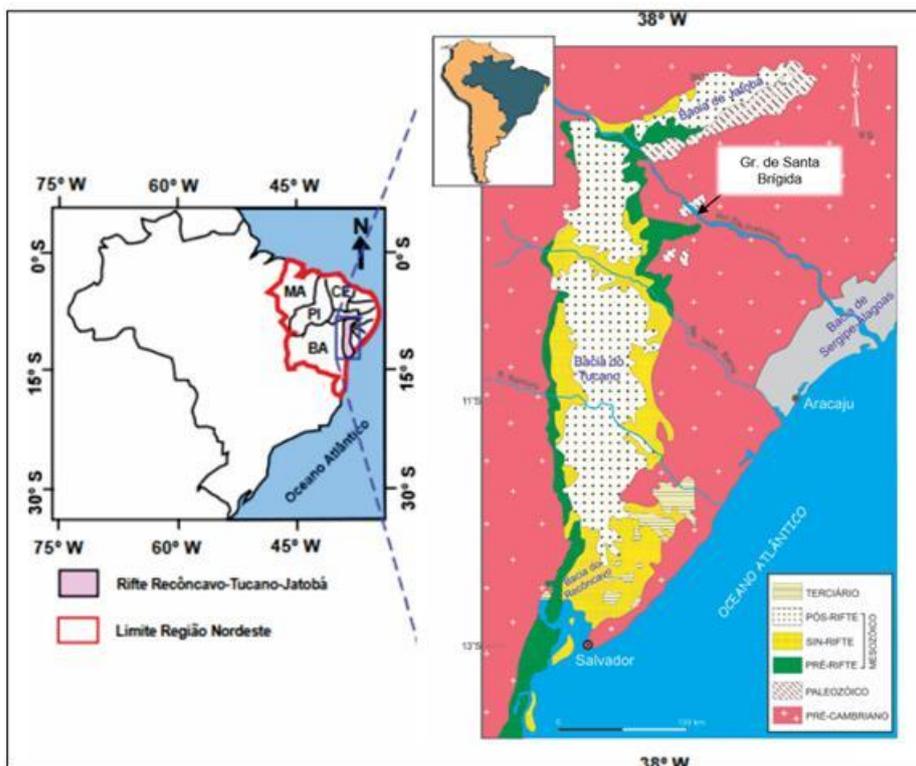
Keywords: Petroleum System Santa Brígida-Sergi (?), Tucano Norte Sub-Basin, Jatobá Basin Santa Brígida Formation.

5.1 INTRODUÇÃO

Na porção leste da Sub-Bacia de Tucano Norte, nos arredores do município de Santa Brígida (Bahia) e na Bacia de Jatobá (Pernambuco) (Figura 6), afloram unidades litoestratigráficas paleozoicas que englobam as formações Inajá (Devoniano), Curitiba (Carbonífero) e Santa Brígida (Permiano), conforme indicam os esporomorfos *Striatites* e *Lueckisporites* presentes no Membro Ingá da Formação Santa Brígida (ALMEIDA et al., 1967; CUPERTINO et al., 1990). Essa Formação é composta pelos membros Caldeirão (Inferior) e Ingá (Superior) aflora na Sub-Bacia

de Tucano Norte, apresentado uma rocha geradora com potencial para a prospecção de petróleo (CUPERTINO et al., 1990), por possuírem características de uma rocha geradora, criando a possibilidade de ser estabelecido um sistema petrolífero na região (GHIGNONE et al., 1963). Neste mesmo sentido, na Bacia de Jatobá, existem ocorrências de óleo exsudado contido em arenitos do juro-cretáceo (Agência Nacional do Petróleo - ANP, 2008).

Figura 6 – Mapa de localização do Rifte Recôncavo-Tucano-Jatobá, em destaque, o Graben de Santa Brígida



Fonte: Adaptado de Magnavita et al. (2003).

A Formação Santa Brígida apresenta afloramentos de folhelhos com comprovado potencial gerador de hidrocarbonetos através das análises geoquímicas realizadas em amostras do Gráben de Santa Brígida (GHIGNONE, et al., 1979; VASCONCELOS et al., 2003; CONCEIÇÃO et al., 2014; CONCEIÇÃO et al., 2015 e CONCEIÇÃO, 2016).

Os estudos desses autores incluem modelos que descrevem a tectônica da Bacia, sua evolução e a sua relação com a geração de hidrocarbonetos. As rochas geradoras são compostas por folhelhos do Membro Ingá, podendo esta associado a um sistema petrolífero, em conjunto com as exsudações de óleo na Bacia de Jatobá,

contidas em arenitos de granulometria média e de boa porosidade e permeabilidade sendo suas fraturas preenchidas secundariamente por material betuminoso.

No entanto, a intemperização e conseqüente biodegradação do betume da possível rocha geradora e do óleo amostrado na superfície, levou a perda de vários de seus compostos comumente utilizados na caracterização geoquímica, tais como, os alcanos de baixo peso molecular (TISSOT; WELTE, 1984). Para contornar essa dificuldade, a proposta deste trabalho é a utilização de outros parâmetros para a construção do sistema petrolífero e comprovação que a rocha geradora do Membro Ingá da Formação Santa Brígida, gerou petróleo, formando o sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?).

Para obtenção dos resultados foram realizados estudos geoquímicos visando a indicação de um sistema petrolífero nos arenitos com exsudações da Bacia de Jatobá e nos pelitos, siltitos calcíferos e dolomíticos de coloração cinza escuro a preta, ricos em matéria orgânica, do Membro Ingá da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte. Assim, essa pesquisa busca comprovar o potencial gerador de hidrocarbonetos através das análises físicas e químicas dos pelitos do Mb. Ingá, bem como, a sua correlação com o óleo exsudado nos arenitos do juro-cretáceo da Bacia de Jatobá.

5.2 ÁREA DE ESTUDO

A área estudada situa-se no nordeste do Brasil e engloba parte do Estado da Bahia, pequeno segmento do nordeste de Sergipe e uma boa parte do sudeste de Pernambuco, a principal área está demarcada na Folha Santa Brígida (SC.24-X-C-V) que corresponde a uma superfície de cerca de 3.000km², limitada pelos meridianos 38°00' e 38°30' de longitude oeste e os paralelos 09°30' e 10°00' de latitude sul. A área é cortada pela rodovia federal BR110, que liga a cidade de Paulo Afonso, ao norte e o município de Alagoinhas, ao sul, a partir de onde pode-se alcançar Salvador, através da BR324.

O clima dessa região é semiárido quente, marcado pelas precipitações escassas e mal distribuídas durante o ano e pelos longos períodos de seca, que geralmente atingem 8 meses. O período chuvoso vai de maio a julho, com

precipitações anuais que atingem 500mm a 750mm. As temperaturas variam pouco, com médias anuais em torno de 27°C. As bacias hidrográficas da região são comandadas pelo rio São Francisco, a norte, e Vaza Barris, a sul. Existem afluentes importantes, onde foram percorridos para amostragem de folhelhos, arenitos e dolomitos, como o riacho Barbudinho e Caldeirão. Na área da Sub-Bacia de Tucano Norte, grande parte das águas é retida pelas suas formações sedimentares mesozoicas e paleozoicas.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

As diferentes análises foram realizadas pelos seguintes laboratórios: no laboratório de estudos do petróleo na Universidade Federal da Bahia foi realizado o carbono orgânico total, a Pirólise (Rock-Eval) e biomarcadores. Na Universidade de São Paulo foram analisados os isótopos estáveis de carbono, na Universidade do Estado do Rio de Janeiro no Laboratório de Palinomacerais e no Laboratório Nacional de Geologia a bioestratigrafia com bases em estudos palinológicos e na Universidade do Algarve foi feita a avaliação ótica da matéria orgânica para definir o grau de maturação e as palinofáceis.

As amostras coletadas foram submetidas as diferentes etapas de preparo: primeiramente, as amostras de rocha geradora e reservatório foram tratadas, visando à eliminação de alterações ou impurezas de áreas oxidadas, raízes ou partes de plantas. Em seguida, todas as amostras foram trituradas no moinho de bolas de ágata (Modelo PM 400), com duração de moagem de 19 min, rotação de 300 r.p.m.

O carbono orgânico total (COT) foi analisado segundo metodologia ASTM. O método prevê a maceração e peneiramento a 80 mesh. Em seguida 1 grama de cada amostras foi descarbonatada com 1ml de ácido clorídrico (HCl – 6M). Imediatamente foram lavadas com água fervente para retirada do HCl e secas. Posteriormente, 0,1 g de amostra foram levadas à combustão em um analisador elementar da marca LECO 628CN. A massa de COT é convertida para percentagem de carbono baseada na massa de amostra analisada.

A pirólise foi realizada em um *Rock-Eval VI* conforme preconizado por Epitalié, 1977. Neste equipamento, durante a análise são obtidos os picos (S1, S2 e S3) em diferentes faixas de temperatura e o T_{max}.

Para a extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e do extrato oleoso foram usados aproximadamente 100 g de rochas geradoras (Folhelhos) e rochas reservatório (Arenitos e Dolomitos). As amostras extraídas em sistema *Soxhlet* com 150 ml de diclorometano, por 32 horas. Durante o processo foram utilizados fios de cobre, para remoção do enxofre. Em seguida, os extratos contidos no balão foram concentrados através da evaporação do diclorometano no evaporador rotatório, para serem analisados pelo cromatógrafo gasoso.

Os extratos foram analisados utilizando o cromatógrafo a gás (CG), marca Agilent 7890B, acoplado com o detector de ionização de chama (FID) para as análises de fingerprint *whole oil*, conforme descrito por Kaufman et al. (1990). O gás de arraste foi o hidrogênio (pureza > 99,999%) com fluxo constante de 1 ml min⁻¹. A temperatura do injetor foi 300°C e as injeções foram feitas no modo “splitless”. A rampa de temperatura usada para o forno foi 40°C por 2 min., aumentando a uma taxa de 10°C/min. até 300°C onde permanece por 12 min. (tempo total de análise 40 minutos), à coluna capilar de sílica fundida DB-1 (15m x 0,25mm x 0,25µm).

Para as análises dos biomarcadores, o extrato foi fracionado em compostos: saturados F1 (eluídos com 30 ml de *n*-hexano), aromáticos-F2 (eluídos com 30 ml de uma mistura 4:1 de *n*-hexano:diclorometano), resinas e asfaltenos (NSO) F3 (retirada com 40 ml de uma mistura 4:1 de diclorometano: metanol). A fração F1 foi posteriormente eluídas com solvente *n*-hexano para detecção de biomarcadores saturados em cromatógrafo de fase gasosa da Agilent modelo 7890B acoplada a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5977^a. Foi injetada 1µL de extrato em modo splitless a uma temperatura de 280°C. O gás de arraste utilizado é o Hélio comum fluxo 1 mL.min⁻¹. A coluna usada foi um DB5-MS de dimensões 60 m x 0,25 µm x 0,25 µm x 0,25µm, para a quantificação dos biomarcadores saturados. A rampa de temperatura utilizada teve temperatura inicial de 55°C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de 20°C/min. até 180°C, e posteriormente até 310°C a uma taxa de 1,3°C/min, permanecendo na temperatura de 310°C por 12 minutos. O tempo total da análise foi de 221,25 minutos. O GCMS permaneceu a uma temperatura de 250 °C na interface e a multiplicadora de elétrons operando a 70 eV. Os compostos saturados foram identificados através do monitoramento dos m/z 191,

217 e 259. O tempo de eluição de cada composto biomarcador foi baseado em literaturas específicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), sendo sua quantificação efetuada de forma absoluta.

Nas análises de isótopos estáveis de carbono foram usadas aproximadamente 100 mg de amostra pulverizada de rocha geradora e reservatório e foram tratadas com 20 ml HCl concentrado durante 2 horas na atmosfera do dessecador. Posteriormente, 50 mg de amostra descarbonatada foi acondicionada em cartuchos de estanho (5 por 9 mm) e submetidos a análise por espectrometria de massas acoplado a cromatografia gasosa, PDZ-Europa modelo GLS 20-20 (Gat, 1996).

Para a palinoestratigrafia as amostras foram tratadas com ácido Clorídrico e Fluorídrico e preparadas conforme método proposto por Mendonça et al. (2012) e Tyson (1995). Após a digestão da fase mineral com auxílio do HCL e HF, o resíduo pode conter minerais secundários como fluoretos insolúveis e sulfetos derivados deste primeiro tratamento. Acidificou-se novamente a amostra com ácido clorídrico e deixou em repouso por 2 horas.

Após neutralização com água, o resíduo foi lavado e filtrado (filtro 15 a 20 μm), a esse resíduo foi, por último, acrescentada algumas gotas de um dispersante (hidroxietilcelulose), para facilitar a dispersão das partículas para a montagem nas lâminas, assim como, o seu estudo posterior.

Procedeu-se seguidamente à homogeneização da solução por agitação manual e, com auxílio de uma pipeta distribui-se a amostra palinológica por lâminas de vidro devidamente identificadas, com recurso a um meio de montagem (resina acrílica - Entelan®). O tempo de secagem da resina foi de cerca de 2 horas, após o qual as lâminas definitivas se encontravam prontas para observação ao microscópio.

Para cada amostra foram observadas pelo menos duas lâminas, procedendo-se à identificação e registro de cada palinomorfo ou componente orgânico presente em cada lâmina.

5.4 RESULTADOS

A apresentação e discussão dos resultados será organizada de acordo com os diferentes métodos analíticos efetuados, isto é, geoquímica, palinoestratigrafia e

avaliação ótica da maturação, em função das diferentes formações amostradas e que compõem a coluna estratigráfica da Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá.

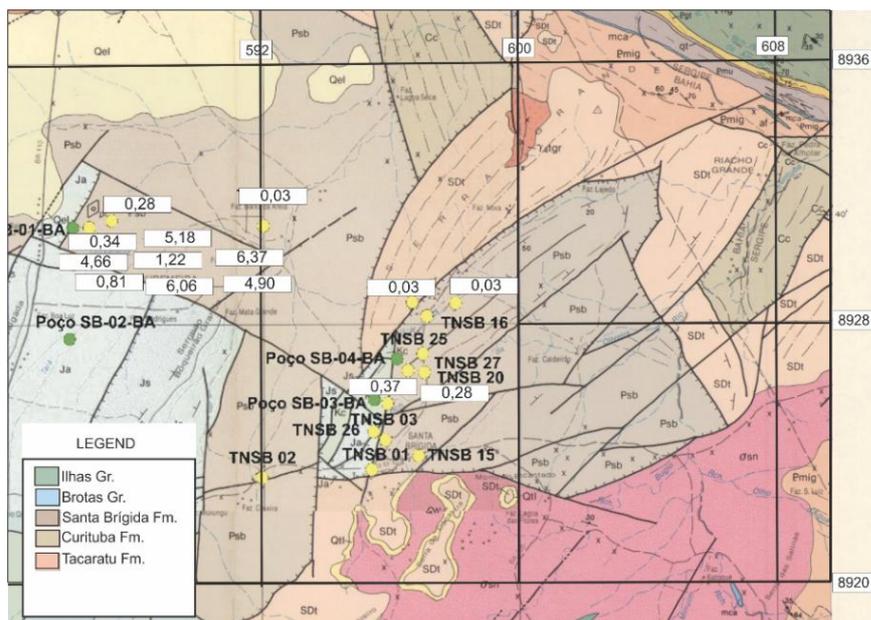
5.4.1 Geoquímica Orgânica

Os resultados das análises geoquímicas serão apresentados e discutidos por tipos de análises, isto é, carbono orgânico total e pirólise (Rock-Eval), Isótopos estáveis de carbono e, por último, biomarcadores, assim como por unidade litoestratigráfica. Assim sendo, as unidades estratigráficas serão analisadas de acordo com as seguintes formações: a Formação Santa Brígida da Sub-Bacia de Tucano Norte (folhelhos) e a Formação juro-cretácea da Bacia de Jatobá (arenitos contendo óleo exsudado)

5.4.1.1 Análise de carbono orgânico total e pirólise (Rock-Eval)

A Formação Santa Brígida, segundo o mapa da CPRM (1988) (Figura 7), aflora em diversas áreas da Sub-Bacia de Tucano Norte e, como se pode verificar pela tabela 1, foi possível amostrar 10 (34 amostras) dos afloramentos identificados.

Figura 7 – Mapa geológico da área de estudos com distribuição dos valores de carbono orgânico total por formação estudada



Fonte: Adaptado CPRM (1988).

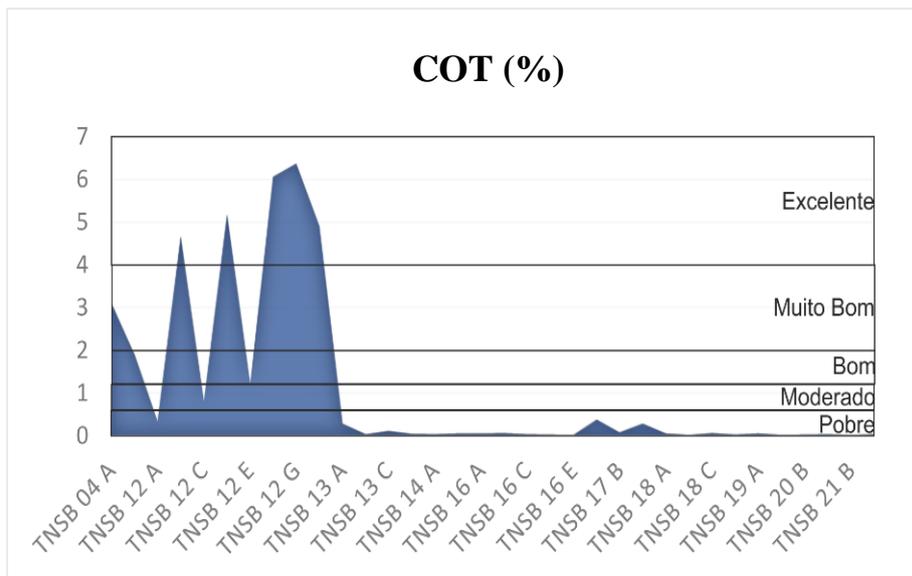
Tabela 1 – Dados do carbono orgânico total e pirólise (Rock-Eval) das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

Amostras (ID)	Litologia	COT (%)	Rock-Eval					
			S1	S2	S3	Tmáx (°C)	IH	IO
TNSB 04 A	Silexito	3.1	0.36	11.62	1.39	421	450	54
TNSB 04 B	Silexito	1.89	0.16	5.62	1.01	423	353	64
TNSB 12 A	Silexito	0.34	0.02	0.28	1.71	436	82	503
TNSB 12 B	Silexito	4.66	1.54	32.06	0.57	422	688	12
TNSB 12 C	Silexito	0.81	0.07	2.37	0.67	422	293	83
TNSB 12 D	Silexito	5.18	1.76	34.91	0.97	420	674	19
TNSB 12 E	Silexito	1.22	0.13	4.51	1.05	421	370	86
TNSB 12 F	Silexito	6.06	3.7	46.04	0.47	420	760	8
TNSB 12 G	Silexito	6.37	2.48	45.19	0.91	420	709	14
TNSB 12 H	Silexito	4.9	1.26	31.3	0.97	420	639	20
TNSB 13 A	Siltito	0.28	0.01	0.23	1.54		82	550
TNSB 13 B	Argilito	0.03	0.02	0.05	0.25		167	833
TNSB 13 C	Folhelho	0.11	0.02	0.19	0.61		173	533
TNSB 13 D	Folhelho	0.04	0.01	0.09	0.37		225	925
TNSB 14 A	Folhelho	0.03	0.02	0.27	0.09		900	300
TNSB 14 B	Folhelho	0.05	0.01	0.03	0.15		60	300
TNSB 16 A	Folhelho	0.05	0.01	0.09	0.39		180	780
TNSB 16 B	Folhelho	0.06	0.01	0.05	0.26		100	520
TNSB 16 C	Folhelho	0.03	0.01	0.08	0.23		267	767
TNSB 16 D	Folhelho	0.02	0.01	0.07	0.23		350	1150
TNSB 16 E	Folhelho	0.01	0.01	0.04	0.16		400	1600
TNSB 17 A	Folhelho	0.37	0.03	0.41	0.77	437	111	208
TNSB 17 B	Dolomito	0.07	0.11	0.2	1.25		286	1786
TNSB 17 C	Arenito	0.28	0.02	0.14	1.82		50	650
TNSB 18 A	Siltito	0.05	0.01	0.07	0.37		140	740
TNSB 18 B	Siltito	0.01	0.01	0.04	0.21		400	2100
TNSB 18 C	Siltito	0.06	0.01	0.1	0.35		167	583
TNSB 18 D	Siltito	0.02	0.01	0.04	0.22		200	1100
TNSB 19 A	Folhelho	0.05	0.01	0.16	0.23		320	460
TNSB 20 A	Dolomito	0.01	0.01	0.03	0.28		300	2800
TNSB 20 B	Dolomito	0.02	0.01	0.04	0.43		200	2150
TNSB 21 A	Folhelho	0.03	0.01	0.07	0.37		233	1233
TNSB 21 B	Folhelho	0.01	0.01	0.05	0.2		500	2000
TNSB 22 A	Folhelho	0.03	0.01	0.06	0.28		67	311

Fonte: Autora 2019.

Os valores de COT determinados nas amostras coletadas na Formação Santa Brígida oscilam bastante, variam entre 0,03 e 6,37% (Figura 8). Os valores mais elevados foram identificados na Fazenda Barriga nas amostras TNSB 12E e TNSB 12G, classificados como excelentes.

Figura 8 – Dados do COT das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

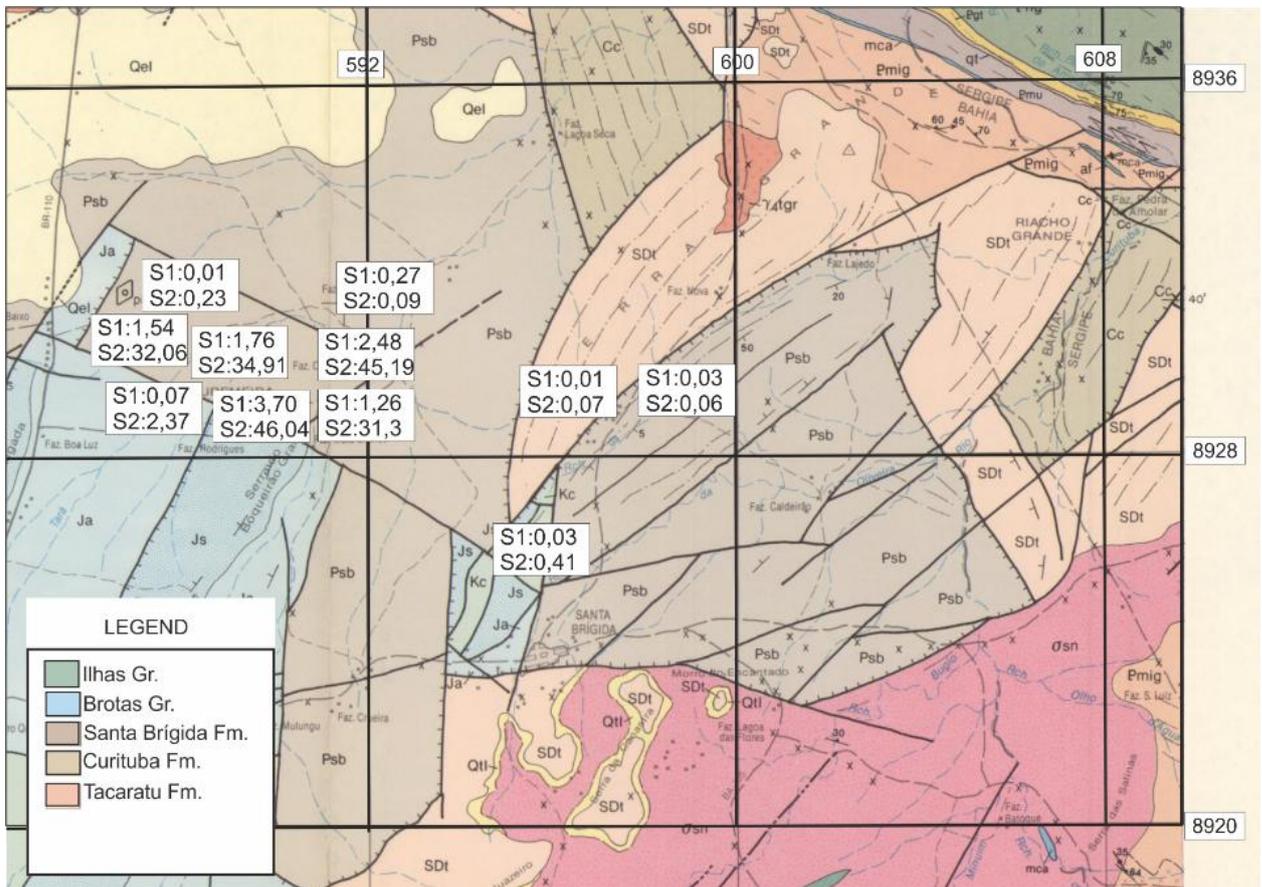


Fonte: A autora (2019), baseado em Peters e Cassa (1994).

Em relação à pirólise (Rock-Eval), os valores de S1 determinados variam entre os 0,01 e os 2,48 mg HC/g rocha (Figura 9), tendo sido identificado os valores mais altos, nomeadamente, 2,48 mg HC/g rocha (TNSB 12G), na Fazenda Barriga.

Os valores de S2 determinados nas amostras coletadas nesta formação variam entre os 0,03 e os 46,04 mg HC/g, rocha sendo identificados os maiores valores também na fazenda Barriga na amostra TNSB 12F (Tabela 1). Em relação ao COT vs. S2, representam matéria orgânica de muito boa a excelente qualidade (Figura 10).

Figura 9 – Mapa geológico da área de estudos com distribuição dos valores de S1 e S2

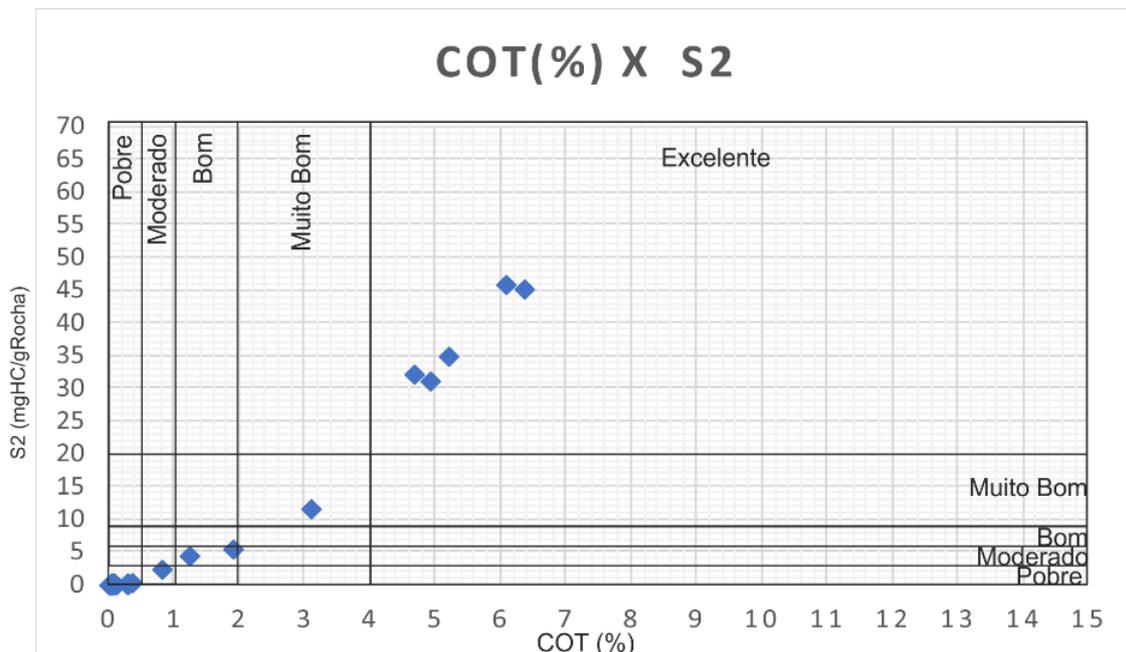


Fonte: Adaptado CPRM (1988).

Valores de IH determinados nas amostras variam entre os 67 e os 688 mg HC/g COT (Figura 11). Tendo sido identificados os valores mais elevados, nomeadamente, 688 mg HC/g COT (TNSB 12B) (Tabela 1).

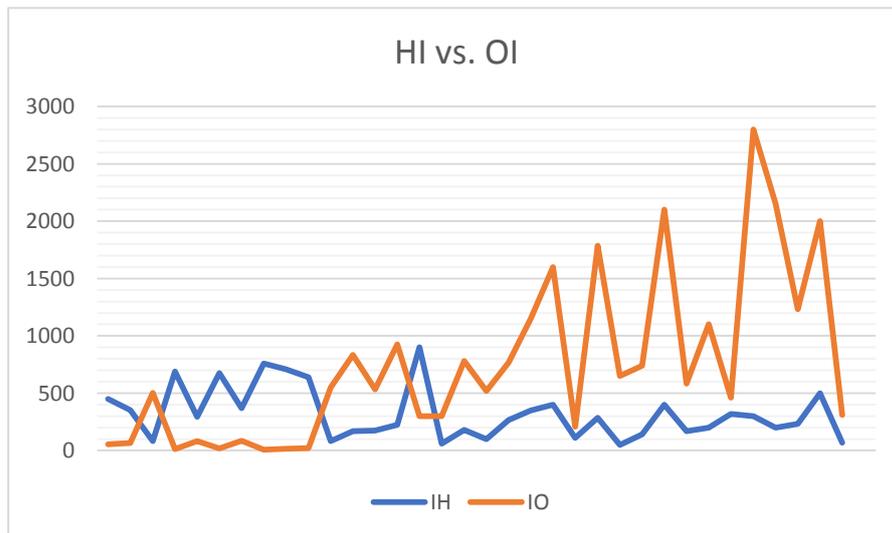
As amostras coletadas na Fazenda Barriga demonstraram através da determinação dos parâmetros que em relação ao IO, também, apresentam os maiores valores, esse variando de 8 a 503 mg HC/g COT, nomeadamente, amostras TNSB 12F e TNSB 12A, respectivamente (Figura 11).

Figura 10 – Dados dos valores de COT e S2 das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte



Fonte: A autora (2019), baseado em Peters e Welte (1984).

Figura 11 – Dados dos valores dos índices de hidrogênio e oxigênio das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

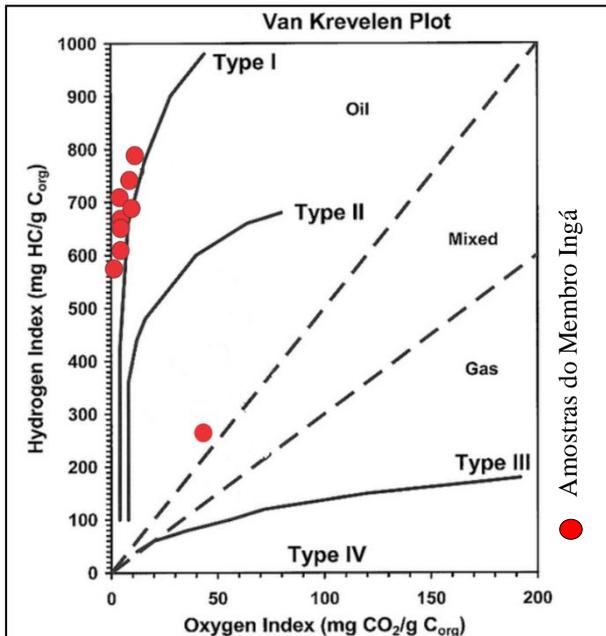


Fonte: A autora (2019).

Tal como nos parâmetros anteriores, os valores mais elevados de IH foram identificados nas amostras coletadas na Fazenda Barriga. Os valores de IH e IO são inversamente proporcionais, confirmando a classificação da matéria orgânica do tipo I.

Segundo o diagrama de Van Krevelen (índice de oxigênio x índice de hidrogênio) (Figura 12), o querogênio presente nessas amostras é do Tipo I, com potencialidade para geração de hidrocarbonetos líquidos.

Figura 12 – Diagrama do tipo Van Krevelen para as amostras TNSB 12 do Membro Ingá na Fazenda Barriga



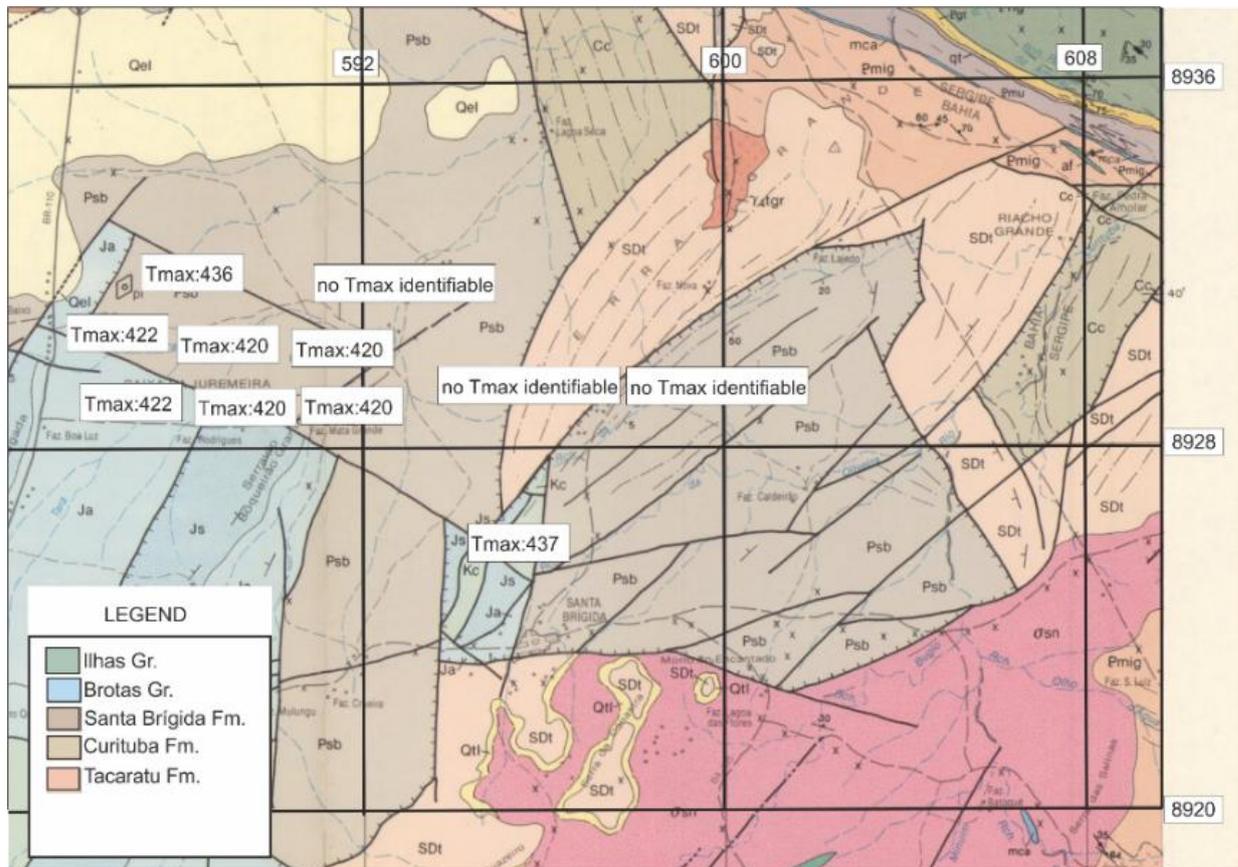
Fonte: A autora (2018), baseado em Van Krevelen (1961).

Os valores de T_{max} determinados nas amostras coletadas nesta formação variam entre os 575 e os 420°C (Figura 13). As amostras, nas quais foi possível determinar o T_{max}, apresentam valores indicadores de imaturidade, isto é, sugerem que a matéria orgânica está imatura. As amostras do ponto 12 na Fazenda Barriga, variam os valores de 420 a 436°C, na Fazenda Barriga.

Valores de T_{max} indeterminado escritos na Tabela 1, significam que não houve desenvolvimento do pico S₂, por isso sua quantificação fica indeterminada.

Como exemplo de integração entre os parâmetros, a amostra com o COT mais elevado (TNSB 12G) constatou-se um significativo potencial gerador (S₂=46,04mgHc/g Rocha) para os pelitos do Membro Ingá, querogênio do Tipo I (geração de óleo) e T_{max} = 420°C (imatura), pois trata-se de amostras de superfície

Figura 13 – Mapa geológico da área de estudos com distribuição dos valores de Tmax



Fonte: Adaptado CPRM (1988).

5.4.1.2 Análise de Isótopos Estáveis de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$)

Os isótopos de carbonos estáveis serão analisados neste estudo, tal como as restantes das análises, em função das unidades estratigráficas. Na Formação Santa Brígida, foram amostrados 21 afloramentos, dos quais selecionaram-se 2 amostras para serem submetidas à análise de isótopos estáveis de carbono, as quais foram recolhidas na região do Graben de Santa Brígida (tabela 2).

Tabela 2 – Dados dos isótopos de carbono estáveis em amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

ID	Litologia	Formação (Mapa CPRM, 1988)	$\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$ ‰ V-PDB
TNSB 12F	Silexito	Santa Brígida	-29,0
TNSB 12G	Silexito	Santa Brígida	-29,1

Fonte: A autora (2019).

Estes valores de $\delta^{13}\text{C}$ muito negativos indicam que a matéria orgânica precursora era, majoritariamente, de ambiente lagunar (PETERS e MOLDOWAN, 1993). E na Formação do Juro-Cretáceo (Bacia de Jatobá), apenas 1 afloramento foi amostrado, sendo selecionada 1 amostra para ser submetida à análise de isótopos estáveis de carbono.

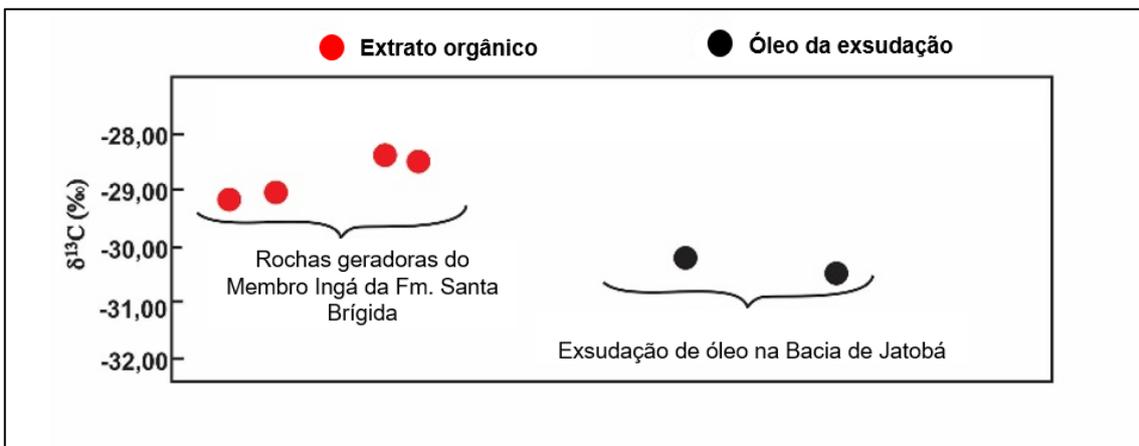
Tabela 3 – Dados dos isótopos de carbono estáveis em amostras de arenitos na Bacia de Jatobá

ID	Litologia	Formação (Mapa CPRM, 1988)	$\delta^{13}\text{C} - \text{CO}_2$ ‰ V-PDB
JC 11B	Arenito	-	-30,1

Fonte: A autora (2019).

Esses valores de $\delta^{13}\text{C}$ muito negativos, nomeadamente -30,1‰ (Figura 14), sugere que esta amostra apresenta correlação com uma rocha geradora de matéria orgânica fortemente empobrecida em isótopos ^{13}C , indicando que essa matéria orgânica precursora era, majoritariamente de ambiente lagunar restrito (PETERS e MOLDOWAN, 1993), com muita contribuição de matéria orgânica continental (mais algálica do que lenhosa).

Figura 14 - Resultados dos Isótopos de Carbono Estáveis para amostras de rocha geradora e de óleo exsudado do Membro Ingá e Bacia de Jatobá respectivamente



Elaboração: Autora (2018).

5.4.1.3 Análises de Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa

Na Formação Santa Brígida, selecionaram-se 14 amostras para serem submetidas à análise cromatografia gasosa/espectrometria de massa, as quais foram recolhidas na região do Graben de Santa Brígida e, como se pode verificar pela tabela 4, foi possível amostrar 5 dos afloramentos identificados.

Os resultados obtidos com a análise em discussão permitiram definir um conjunto de razões, nomeadamente: Pristano/Fitano (Pr/Ph), Pr/n-C17, Ph/n-C18, Pr/n-C17 vs Ph/n-C18, Gamacerano/H30 Hopano (GAM/H30), Hopanos/Esteranos, Índice Homohopano e C27, C28 e C29.

Tabela 4 – Dados dos biomarcadores em amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

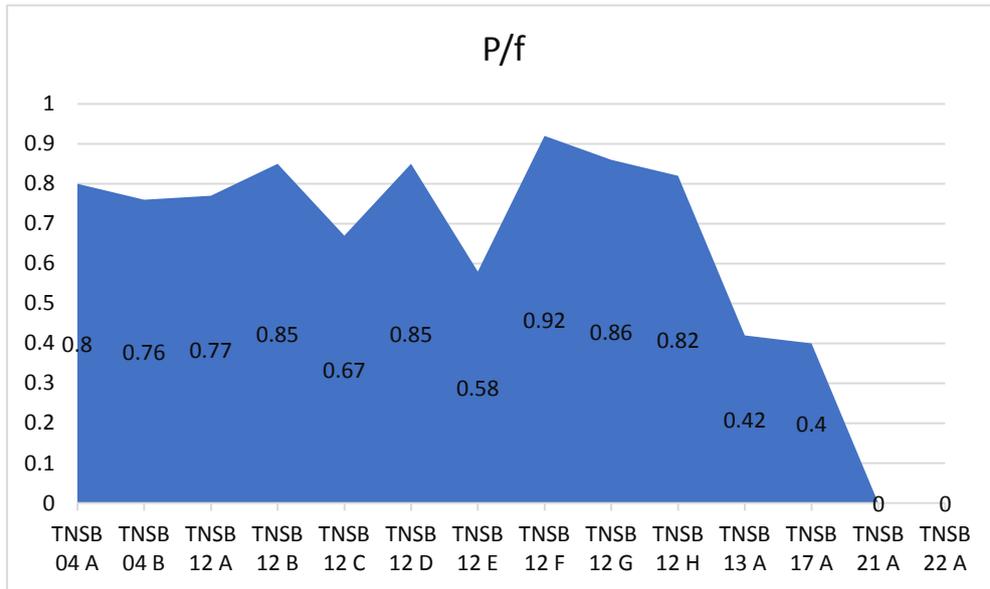
ID	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Pr/n-C17/Ph/n-C18	HOP/EST	C35HHI	GAM/H30
TNSB 04 A	0.80	0,18	1,99	0,09	0,19	0,10	2,33
TNSB 04 B	0.76	2,30	2,01	1,14	-	-	-
TNSB 12 A	0.77	0,40	1,27	0,31	2,35	0,07	0,93
TNSB 12 B	0.85	3,52	5,00	0,70	0,26	0,10	2,01
TNSB 12 C	0.67	2,74	3,41	0,80	0,59	0,11	1,38
TNSB 12 D	0.85	3,52	5,00	0,70	0,23	0,10	2,15
TNSB 12 E	0.58	1,61	4,74	0,34	0,40	0,10	1,70
TNSB 12 F	0.92	5,01	7,17	0,70	0,32	0,11	1,86
TNSB 12 G	0.86	4,45	4,96	0,90	0,27	0,11	2,10
TNSB 12 H	0.82	4,49	4,79	0,94	0,22	0,10	1,90
TNSB 13 A	0.42	0,96	1,86	0,52	3,99	0,10	1,21
TNSB 17 A	0.40	0,34	0,86	0,40	1,00	0,06	4,00
TNSB 21 A	NA	NA	NA	NA	0,45	0,05	2,00
TNSB 22 A	NA	NA	0,74	NA	0,47	0,05	0,04

Fonte: A autora (2019).

A razão Pr/Ph foi determinada em 12 das amostras recolhidas na região do Graben de Santa Brígida, uma vez que, nas restantes amostras não foi possível identificar ambos componentes, na realidade são inferiores a 5ng/g. Assim sendo os valores de Pr/Ph variam entre 0,40 a 0,92 (Figura 15), o que implica que as amostras analisadas apresentam valores de Ph elevados, o que sugere condições de deposição redutoras em que o componente fitol é convertido em fitano para esse

grupo de amostras com valores de Pr/Ph inferiores a 1 (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

Figura 15 – Dados dos valores de pristano e fitano das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte



Fonte: Autora (2019).

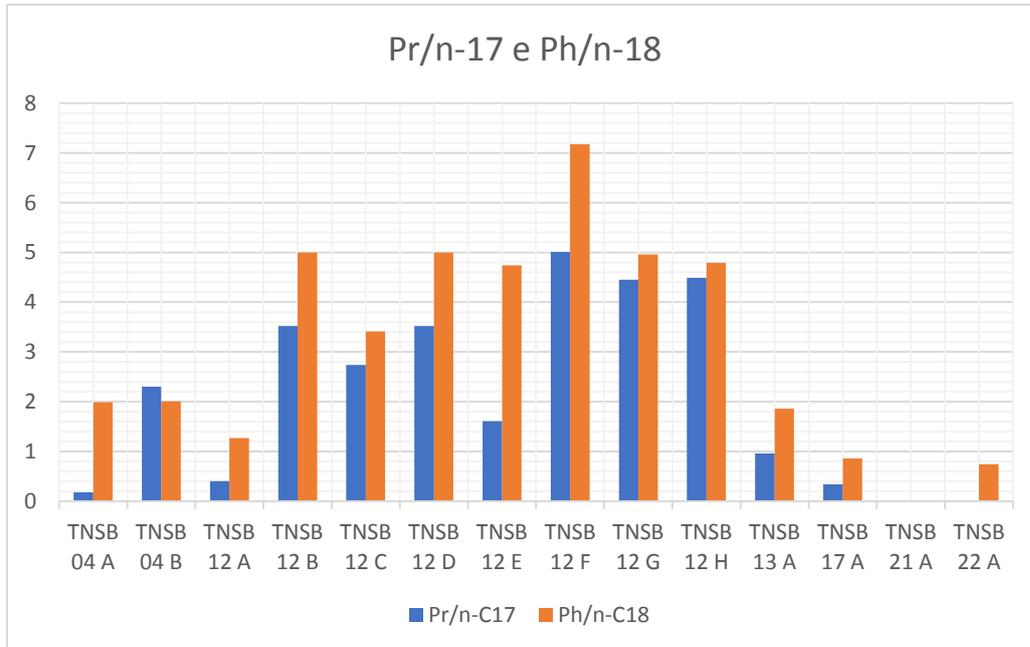
As razões Pr/n-C17 e Ph/n-C18 foram determinadas em 12 amostras. Nas restantes das amostras a concentração dos isoprenóides e/ou os n-alcanos são inferiores a 5ng/g. Ambas razões, Pr/n-C17 e Ph/n-C18 apresentam valores elevados, o que pode sugerir elevados níveis de biodegradação, uma vez que, os n-parafinas são facilmente atacados pelas bactérias aeróbicas (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Estes valores elevados também podem estar relacionados com o próprio procedimento na preparação do extrato orgânico necessário para a realização da análise cromatografia gasosa/espectrometria de massa, isto é, quando em uma rocha se desenvolvem organominerais a sua separação física e/ou química efetuada em laboratório é complexa e na sua grande maioria incompleta.

O produto final (extrato orgânico), muitas das vezes, apresenta componentes carbonatadas que irão provocar alterações nos resultados analíticos (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Assim sendo, a análise individual destas razões poderia sugerir que estas amostras se formaram em condições de deposição proximais.

A razão Pr/n-C17 varia entre 0,4 e 5,01 (Figura 16), o que pode sugerir condições redutoras e oxidantes, as amostras que apresentam os valores na ordem

dos 4,00, podem sugerir que estiveram sujeitas a fortes condições de biodegradação.

Figura 16 – Dados dos valores de pristano e fitano das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

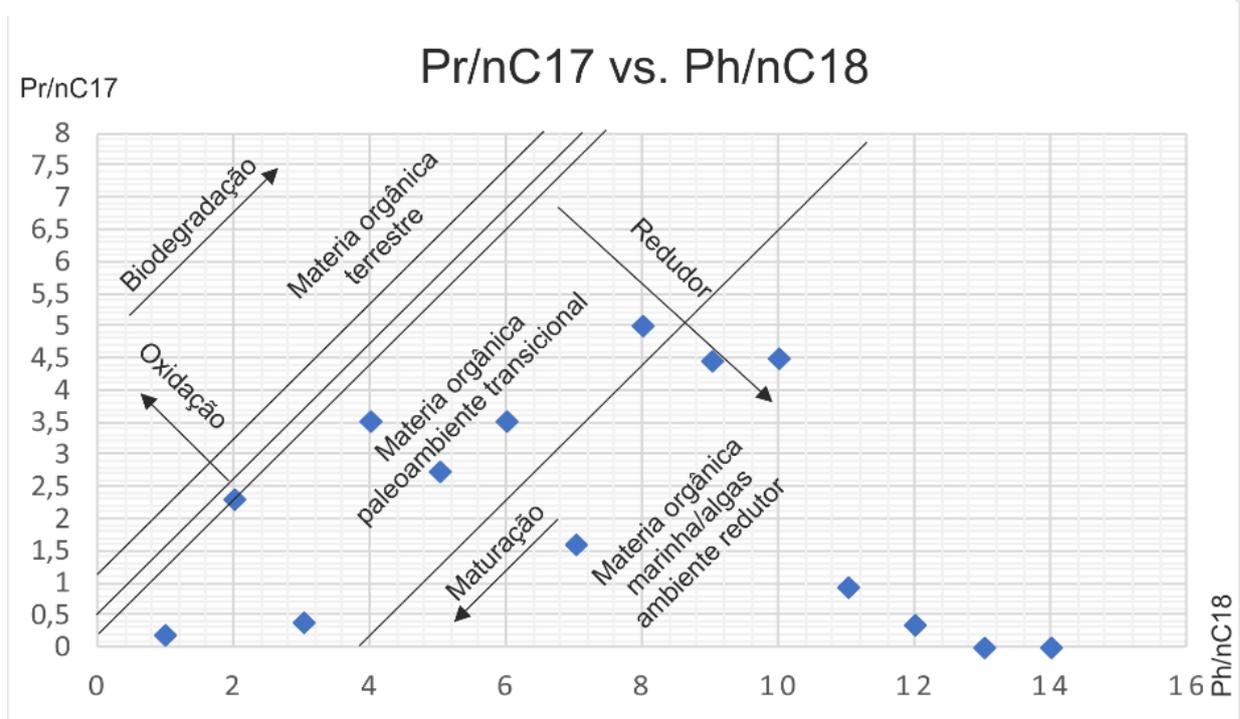


Elaboração: Autora (2019).

No entanto, a análise combinada destas razões (Pr/n-C17 vs Ph/n-C18) pode sugerir que os extratos das diferentes amostras originaram-se de matéria orgânica de ambientes lagunares, em condições redox e, que estiveram sujeitas a diferentes níveis de biodegradação (PETERS; MOLDOWAN, 1993), aumentando da amostra TNSB 04B para a amostra TNSB 12H. Os valores para a razão Ph/n-C18 (>1) e Pr/n-C17>3 sugerem que essas amostras se encontram imaturas e apresenta valores que caracteriza variação de ambientes de deposição durante a deposição da matéria orgânica, nesse caso, existe uma predominância de ambiente transicional (Figura 17).

A razão Ph/n-C18 varia entre 0,86 a 7,17 (Figura 17), o que sugere desde condições fortemente redutoras até condições fortemente oxidantes (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

Figura 17 – Dados dos valores de Pr/n-C17 vs Ph/n-C18 das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte

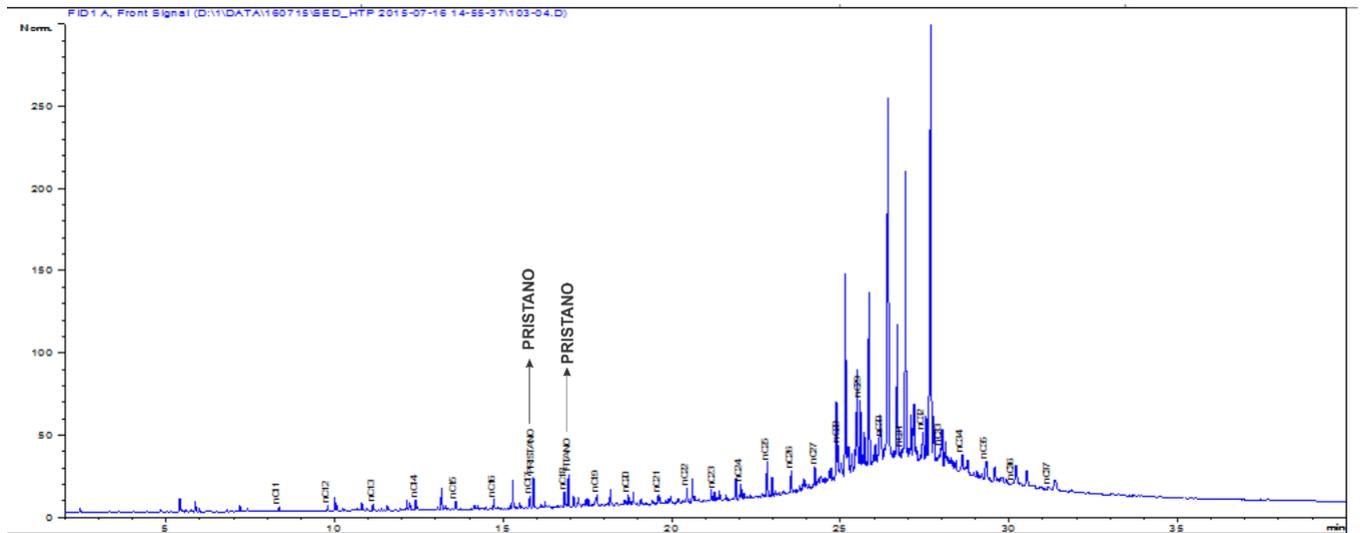


Fonte: Autora (2019), modificado de Shanmugam (1985).

Após avaliada as feições dos cromatogramas (Figura 18) e área dos picos, foram feitas algumas observações, levando em consideração as de razões pristano e fitano estão sujeitas a grandes alterações devido ao alto nível de biodegradação de algumas amostras:

- ausência de parafinas leves e dos n-alcenos de maiores pesos moleculares, uma condição já esperada em termos de extratos e óleos muito biodegradados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; REGATO, 2008).;
- as primeiras indicações de biodegradação do óleo ocorrem normalmente com a remoção seletiva de C6-C12 de alcanos normais, o que de fato ocorreu conforme demonstram os resultados obtidos. Com o prosseguimento da biodegradação, os hidrocarbonetos saturados fora da faixa inicial vão sendo removidos seletivamente;
- os isoprenóides Pristano e Fitano, indicadores de ambientes e condições redox foram detectados nas amostras TNSB 12 (folhelho) da Fazenda Barriga;
- a ausência do pristano e fitano em algumas amostras denota a biodegradação total desses compostos no reservatório.

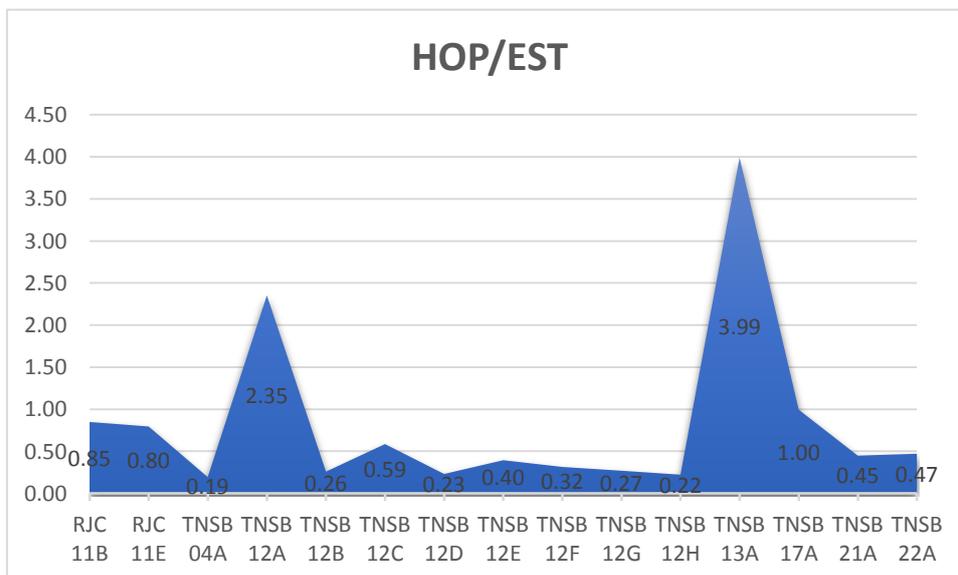
Figura 18 – Cromatogramas de Whole Oil – folhelho (amostra 12B); da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte



Fonte: Autora (2019)

A razão Hopanos/Esteranos foi utilizada para identificar a biodegradação dos extratos orgânicos e betume. Os valores da razão hopanos/esteranos (HOP/EST), encontram-se na Tabela 4. Foi observado que os valores dessa razão variam de 0,22 a 3,99 (Figura 19), para as amostras da Formação Santa Brígida, indicando razões baixas e biodegradação, devido aos hopanos valores de H29 e H30 (EL DIASTY; MOLDOVAN, 2012).

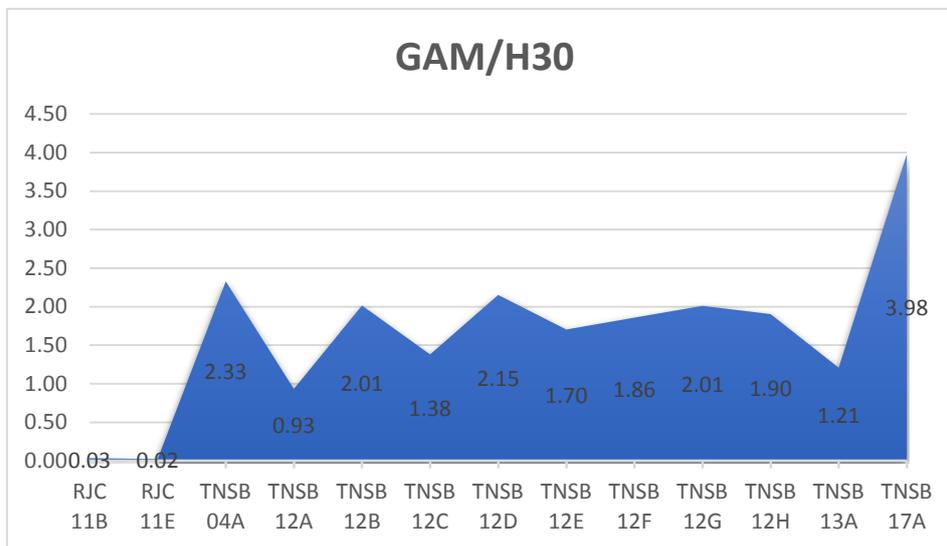
Figura 19 – Dados dos valores de HOP/EST das amostras de folhelhos da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte



Fonte: Autora 2019.

A razão GAM/H30 foi determinada em 13 amostras e os valores oscilam entre 0,04 e 2,33 (Figura 20). Os valores mais altos poderiam sugerir um paleoambiente sedimentar com salinidade elevada, porém os valores das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ muito negativos indicam ambiente lagunar. Portanto, é possível que as maiores abundâncias de gamacerano se devam a intensa anoxia, ou à biodegradação, uma vez que o gamacerano é resistente à biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 2005).

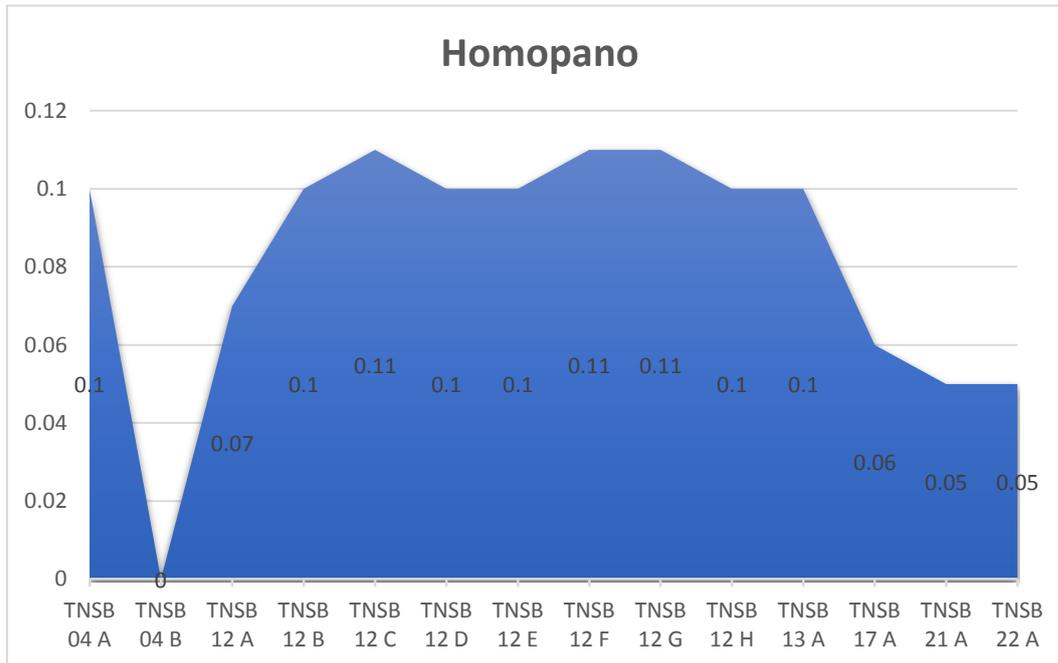
Figura 20 - Resultados do GAM/H30 para amostras de rocha geradora e de óleo exsudado do Membro Ingá e Bacia de Jatobá respectivamente



Fonte: Autora 2019.

O índice homopano foi determinado em 13 amostras recolhidas também no Graben de Santa Brígida, uma vez que, nas restantes das amostras não foi possível identificar alguns dos homohopanos (C31 – C35), na realidade alguns deles são inferiores a 1ng/g. Assim sendo, os valores do índice homopano variam entre 0,04 e 0,11 (Figura 21), o que implica que os valores de C35 são muito baixos, o que pode, por sua vez, indicar ambientes de deposição com alguma influência marinha com algumas condições oxidantes (Peters e Moldowan, 2005). É importante lembrar que o índice homohopanos diminui com o aumento da maturação.

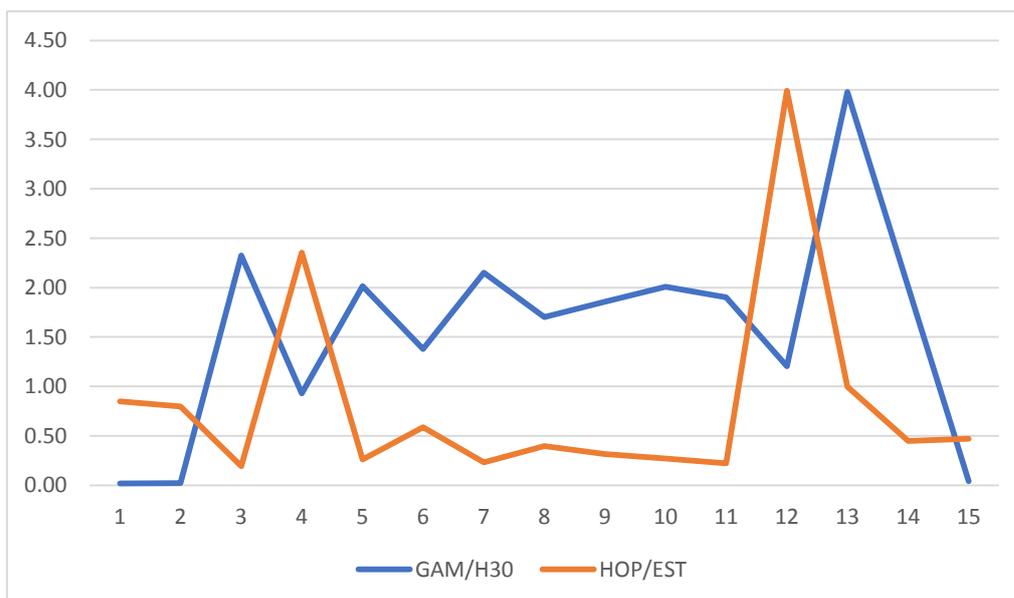
Figura 21 - Resultados do índice Homopano para amostras de rocha geradora e de óleo exsudado do Membro Ingá e Bacia de Jatobá respectivamente



Fonte: Autora 2019.

A Figura 22 mostra as relações das razões GAM/H30 e HOP/EST, evidenciando que quanto maior a biodegradação, maior será a razão gamacerano/hopano e menor será a razão hopanos/esteranos.

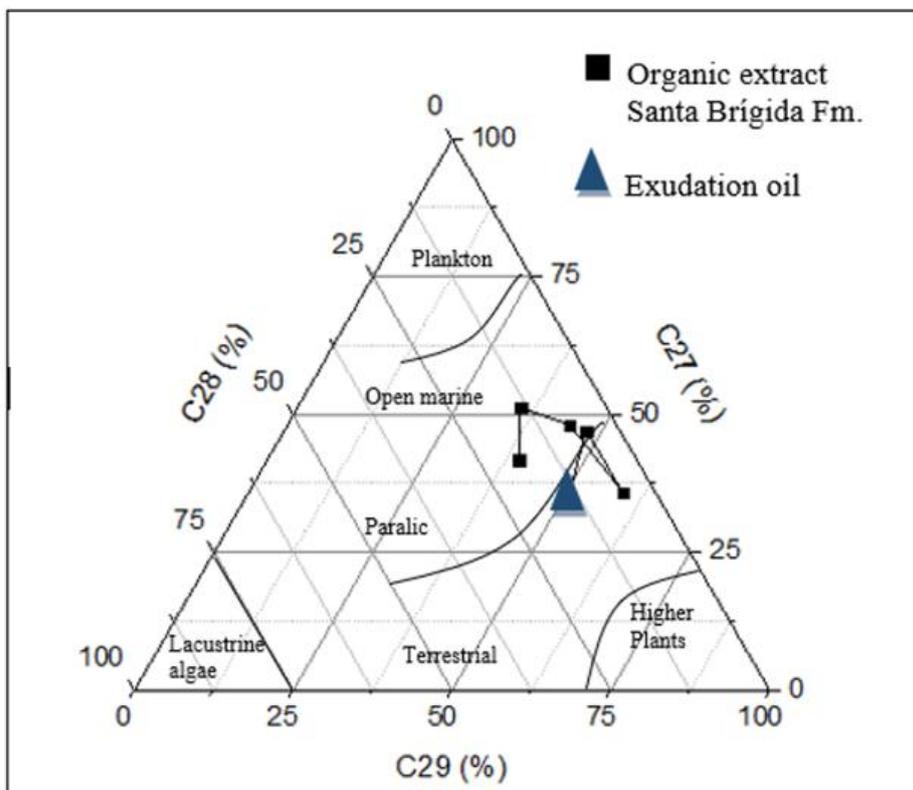
Figura 22 - Resultados dos índices GAM/H30 e HOP/EST para amostras de rocha geradora do Membro Ingá



Fonte: Autora 2019.

Os esteranos C27, C28 e C29 são normalmente usados para distinguir os sedimentos de origem marinha e de origem continental (PETERS; MOLDOWAN, 2005). Os esteranos C27 e C28 derivam de organismos marinhos enquanto o esteroano C29 é originado de plantas superiores (PETERS; MOLDOWAN, 2005). O posicionamento dos resultados no gráfico ternário, indica origem dos extratos e do óleo da exsudação a partir de matéria orgânica de ambiente parálico (Figura 23).

Figura 23 - Diagrama ternário, com a distribuição de esteranos nos extratos orgânico dos pelitos do Membro Ingá da Formação Santa Brígida e no extrato do óleo exsudado em arenitos do Cretáceo da Bacia de Jatobá óleo



Fonte: Autora (2018) modificado de Springer (2007).

Na Formação do Juro-Cretáceo (Bacia de Jatobá), apenas 1 afloramento foi amostrado, sendo selecionada 6 amostras deste afloramento, para serem submetidas à análise cromatografia gasosa/espectrometria de massa, como se pode verificar pela tabela 5.

Tabela 5 – Dados dos biomarcadores em amostras de arenitos na Bacia de Jatobá

ID	P/F	Pr/n-C17	Ph/n-C18	P/n-C17/F/n-C18	HOP/EST		
					C35HHI	GAM/H30	
TNSB 01 GI	0,50	1,00	1,00	1,00	-	-	-
TNSB 02 B	0,66	1,00	1,00	1,00	-	-	-
JC11A	0,37	0,51	1,28	0,40	-	-	-
JC11B	0,24	0,21	0,83	0,25	0,85	-	-
RJC11B	0,60	0,57	1,04	0,55	-	0,05	0,03
JC11D	1,36	1,45	0,99	1,46	-	-	-
RJC11E	0,48	0,45	0,94	0,48	0,80	0,05	0,02

Fonte: Autora 2019.

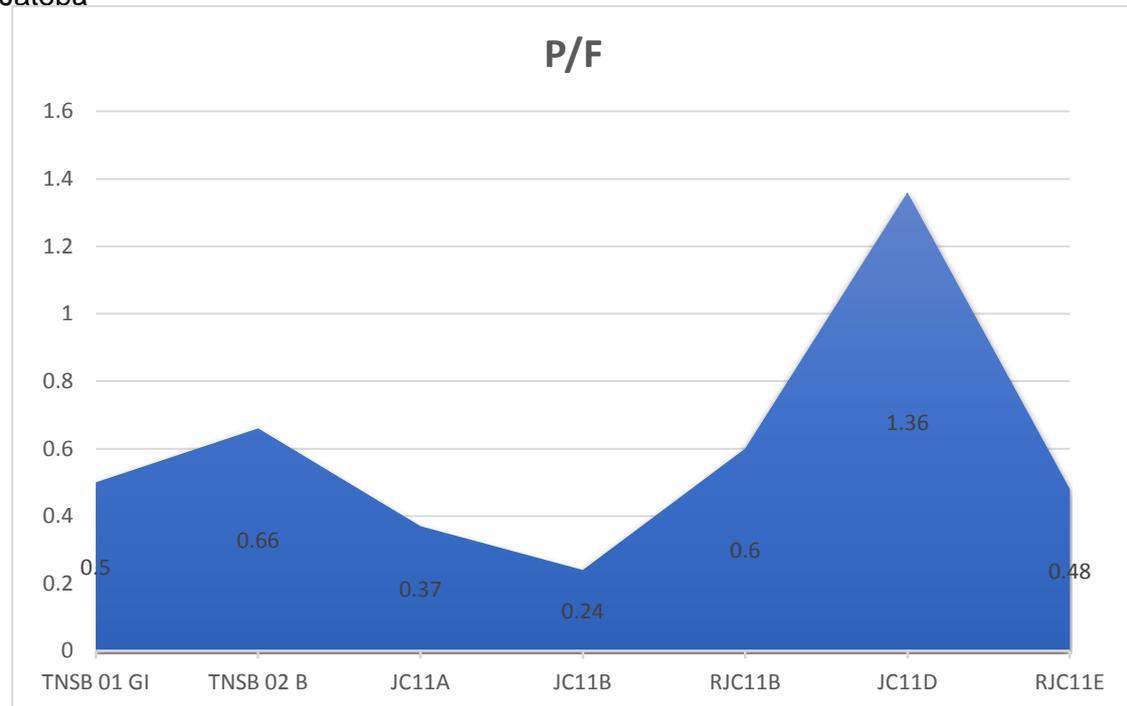
A análise dos biomarcadores determinados em amostras de rochas impregnadas com petróleo (exsudação) é comumente utilizada para ajudar a identificar e a caracterizar as respectivas rochas geradoras. Neste contexto será apresentada uma avaliação do petróleo analisado tendo como objetivo a definição da origem da matéria orgânica e ambientes de deposição das rochas geradoras e, o grau de maturação. Este estudo envolveu a análise de 6 amostras de rochas impregnadas com petróleo (exsudação). As amostras foram recolhidas na Bacia de Jatobá. Na análise destas amostras foi utilizada as mesmas razões de biomarcadores usadas nas amostras de rochas geradoras.

Os resultados obtidos com a análise em discussão permitiram definir um conjunto de razões, nomeadamente: Pristano/Fitano, (Pr/Ph), Pr/n-C17 vs Ph/n-C18, Gamacerano/H30 Hopano (GAM/H30), Índice Homohopano.

A razão Pr/Ph é, comumente, utilizada como indicador das condições redox do ambiente de deposição, apresentando confiabilidade relativa devido às interferências produzidas pela ação da maturação (PETERS; MOLDOWAN, 2005).

As amostras de rochas impregnadas com petróleo (exsudação) são caracterizadas por razões Pr/Ph variando entre 0,24 e 0,8 (Figura 24) e uma única amostra com valor de 1,36. O grupo de amostras (0,24 e 0,8) sugere condições de deposição predominantemente redutoras e, uma única amostra apresenta condições de deposição oxidantes.

Figura 24 – Dados dos valores de pristano e fitano das amostras de arenito da Bacia de Jatobá



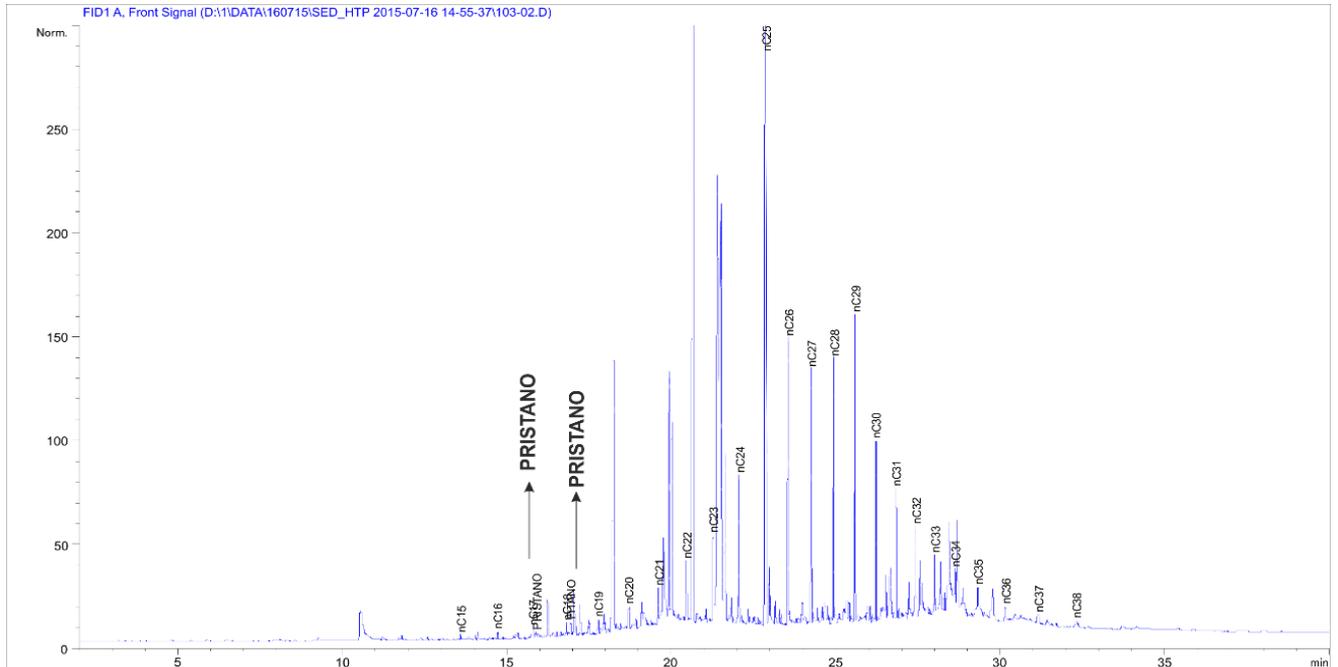
Fonte: Autora 2019.

Será importante referir que os valores de Pr/Ph baixos a moderados identificados nestas amostras analisadas sugerem que as rochas geradoras desses petróleos nunca estiveram sujeitas a condições extremamente oxidantes que poderiam, com toda certeza, alterar o potencial gerador dessas rochas geradoras. Na realidade que esta razão fosse, de uma maneira geral, mais baixa uma vez que a maturação térmica provoca o aumento desta razão.

Com base no cromatograma de Whole Oil no arenito da exsudação é possível observar o efeito da biodegradação, com relação as perdas dos n-alcenos de baixo peso molecular (remoção seletiva de C6-C12 de alcanos normais).

A análise dos biomarcadores determinados nas 6 amostras de rochas impregnadas com petróleo (exsudação) recolhidas na Bacia de Jatobá permitiram aferir uma série de características que são semelhantes tanto na rocha geradora como no petróleo. Os cromatogramas de massa resultantes das análises de cromatografia gasosa/espectrometria de massa do óleo e de um extrato da rocha geradora são mostrados nas figuras 25 e 26.

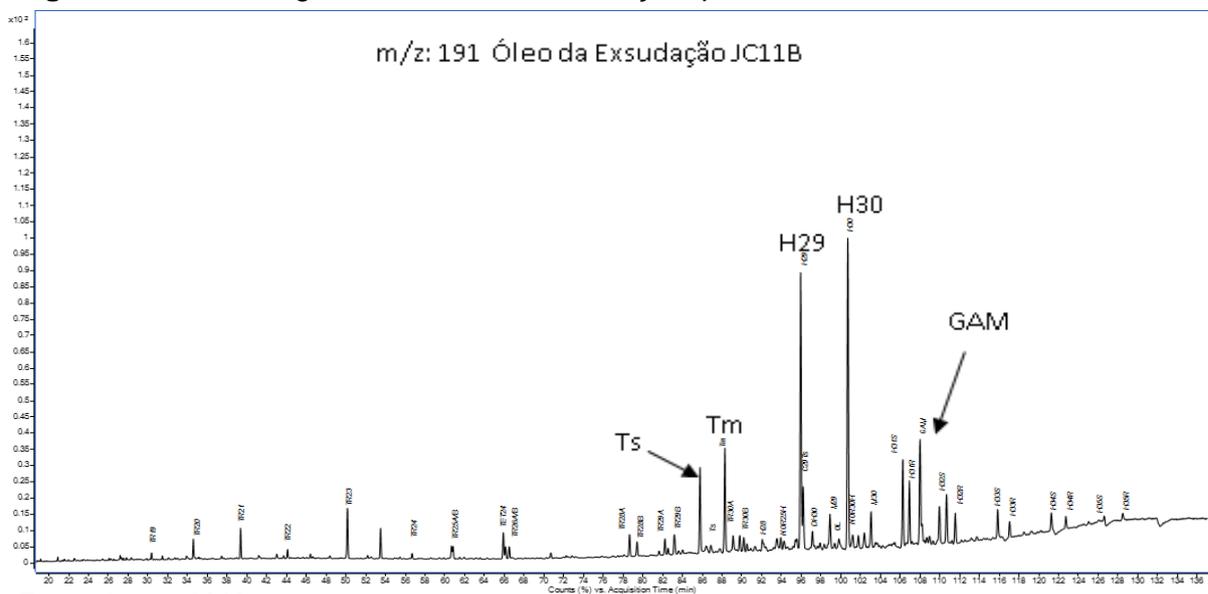
Figura 25 – Cromatograma de Whole Oil – Arenito (amostra 11B); da Formação Santa Brígida, Sub-Bacia de Tucano Norte



Fonte: Autora 2018.

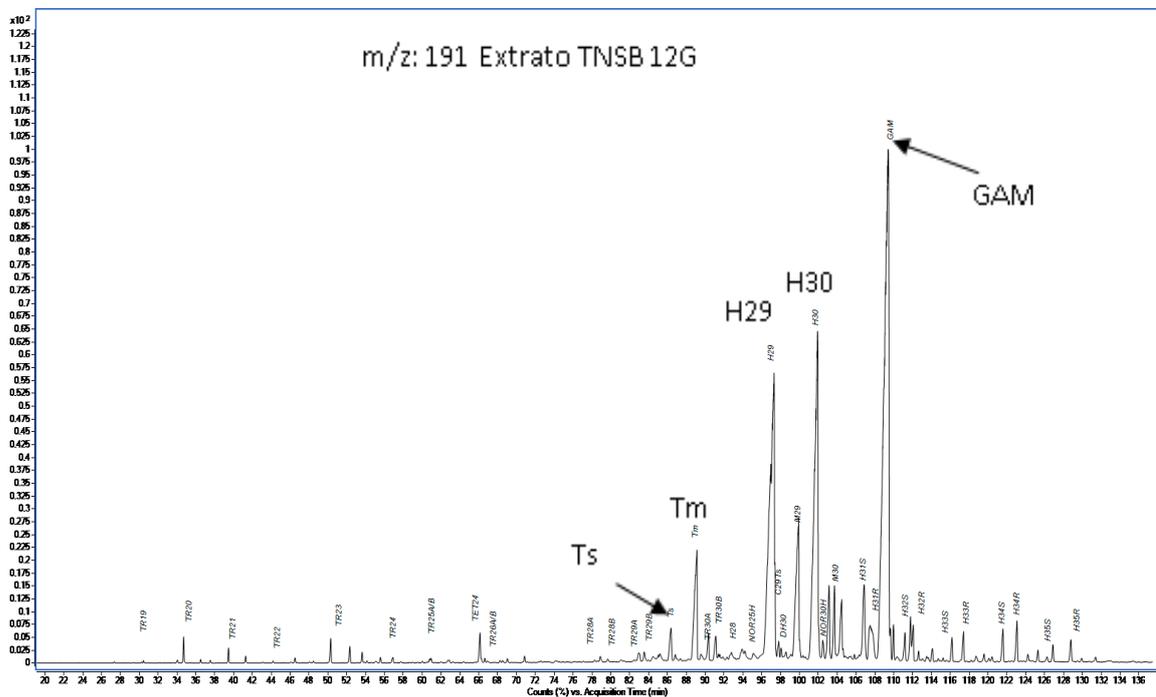
Verifica-se uma razoável correlação entre os resultados se considerarmos que o extrato da rocha geradora se encontra imaturo enquanto que o óleo da exsudação está maturo. Além disso, ocorre uma significativa abundância de gamacerano no extrato da rocha geradora, que provavelmente pode ser resultado da biodegradação, já que o gamacerano é resistente à biodegradação.

Figura 26 – Cromatograma m/z 191 da exsudação que se refere a amostra JC11B



Fonte: Autora 2018.

Figura 27 – Cromatograma m/z 191 da rocha geradora que se refere a amostra TNSB 12G



Fonte: Autora (2018).

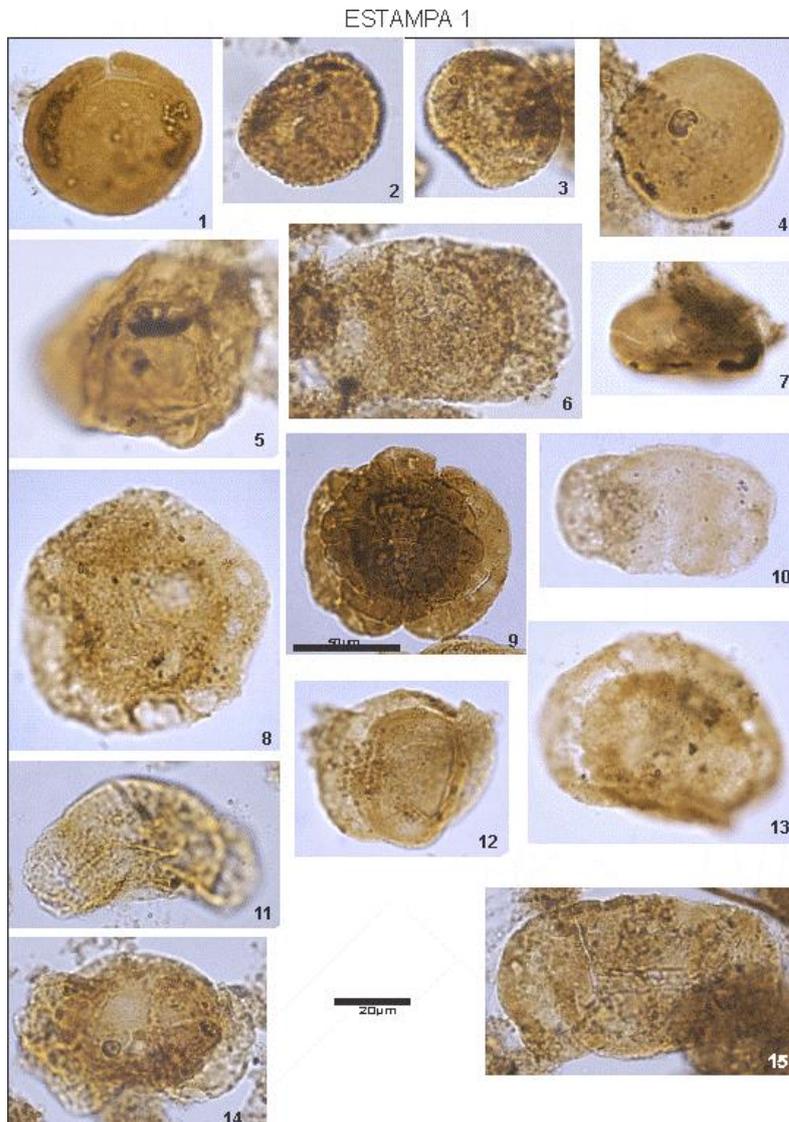
5.4.2 Palinoestratigrafia

Foram analisadas pelo método palinológico 05 amostras de afloramento coletadas em campanhas de campo na borda leste da Sub-bacia de Tucano Norte. Estão localizados, no município de Santa Brígida, especificamente na Fazenda Barriga (coordenadas: 9°40'33,1" S/38°12'28,7" W), a 8 km da cidade de Santa Brígida. Destas, apenas 03 resultaram férteis e se mostraram produtivas para a palinologia, sendo a restante estéril. Todo o material estudado pertence litoestratigraficamente a Formação Santa Brígida, Membro Ingá.

Apresentam-se seguidamente os resultados obtidos por amostras, e respectiva discussão de idade. As espécies diagnósticas de idade e ambiente mais importantes são ilustradas nas figuras 28, 29 e 30. Nas amostras TNSB04, TNSB12D-A e TNSB12D-B, ora processadas apresentaram-se relativamente ricas em palinóforos e em razoável estado de preservação, apesar de pouco diversificadas. O resíduo orgânico recuperado é rico em matéria orgânica amorfa, portanto foi necessário fazer uma catação das formas, isolando-as do material amorfo. Desse modo, foi possível recuperar formas diagnósticas que permitiram o

enquadramento bioestratigráfico e a determinação da idade e ambiente. A associação esporo-polinica recuperada inclui 22 espécies (19 gêneros) de miósporos e algas do gênero *Botryococcus*. Embora a associação palinológica recuperada aparenta ser, de modo geral, de afinidade Gondwânica, ela inclui formas tipicamente Euroamericanas tais como *Protohaploxypinus limpidus*, *Lunatisporites noviaulensis*, e *Lueckisporites virkkiae*, (Figura 28 - Estampa 1).

Figura 28 – Estampa 1: Fig. 1 *Punctatisporites* spp, vista próximo-equatorial. Figs. 2, 3 *Verrucosisporites* spp, vista lateral. 1, vista distal; 2, vista lateral - foco mediano. Fig. 4 *Laevigatosporites minor* Loose 1934. vista proximal. Fig. 5 *Plicatipollenites malabarensis* vista proximal. Fig. 6 *Potonieisporites novicus* Bhardwaj, 1954. Face proximal. Fig. 7 *Laevigatosporites vulgaris*. vista lateral. Fig. 8 *Plicatipollenites* spp. Fig. 9 Monossacado spp. não identificado Fig. 10 *Alisporites* sp. cf. *A. nuthallensis* Fig. 11 *Pytiosporites* spp. Fig. 12 *Potonieisporites* spp. Fig. 13 *Plicatipollenites* sp. cf. *P. malabarensis*. Fig.14 *Pytiosporites* spp. Fig. 15 *Limitisporites* spp. vista proximal



Esta palinoflora mesclada de elementos gondwânicos e euro-americanos, é dominada por grãos de pólen bissacados taeniados e estriados (> 55%) com predomínio do gênero *Lueckisporites*.

Os esporos com afinidades pteridofíticas, se apresentam em frequências relativamente baixas e são pouco diversificados, com predomínio dos gêneros *Punctatisporites*, *Verrucosisporites* e *Laevigatosporites*.

As formas monossacadas e bissacadas não estriadas (*Potonieisporites*, *Plicatipollenites* e *Limitisporites*) são igualmente constituintes menores da associação. Além disso, detectou-se a presença comum de algas (*Botryococcus*) indicativas de água doce e salobra (MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005); não foram detectados componentes do paleomicroplancton marinho (acritarcos) na associação.

A associação é representada principalmente pelas seguintes espécies (Figura 29 - Estampa 2): *Lueckisporites virkkiae*, *L. latisaccus*, *Lunatisporites variesectus*, *Weylandites lucifer*, *Vittatina costabilis*, *V. subsaccata*, *Protohaploxylinus* spp., *Striatopodocarpites* spp., *Striaoabietites* spp., *Corisaccites alutas*, *Limitisporites rectus*, *Plicatipollenites malbarensis*, *Potonieisporites* sp., *Hamiapollenites karoensis*, e *Laevigatosporites vulgaris*.

A determinação da idade da associação é deduzida via diferentes datações radiométricas desta palinozona, que variam aproximadamente entre 278-266Ma. e por comparação com associações similares de estratos Gondwânicos; apontando possivelmente para o Eopermiano terminal ao Mesopermiano basal (Neocisulariano ao Eoguadalupiano).

Em termos ambientais as evidências sedimentológicas e palinológicas indicam que o paleoambiente predominante durante a deposição do Membro Ingá era quente e seco. A abundância dos grãos de pólen bissacados-taeniados afins às coníferas indicam condições quentes e a não recuperação de elementos do paleomicroplancton marinho sugerem um ambiente predominantemente continental em clima quente e seco.

Figura 29 – Estampa 2 Figs. 1, 5 *Limitisporites* spp. vista proximal. Figs. 2, 11 *Lunatisporites noviaulensis* Fig. 3 *Striatoabieites multistriatus* Fig. 4 *Limitisporites delasausei*. vista proximal. Figs. 6, 10 *Protohaploxypinus* spp. Fig. 7 *Pytiosporites* spp. Fig. 8 *Limitisporites rectus*. vista proximal. Fig. 9 *Striatopodocarpites* spp. Fig. 12 *Jugasporites* spp. Fig. 13 *Taeniaesporites*.sp. Fig. 14 *Striatoabieites* spp. Fig. 15 *Lueckisporites.stenotaeniatus*

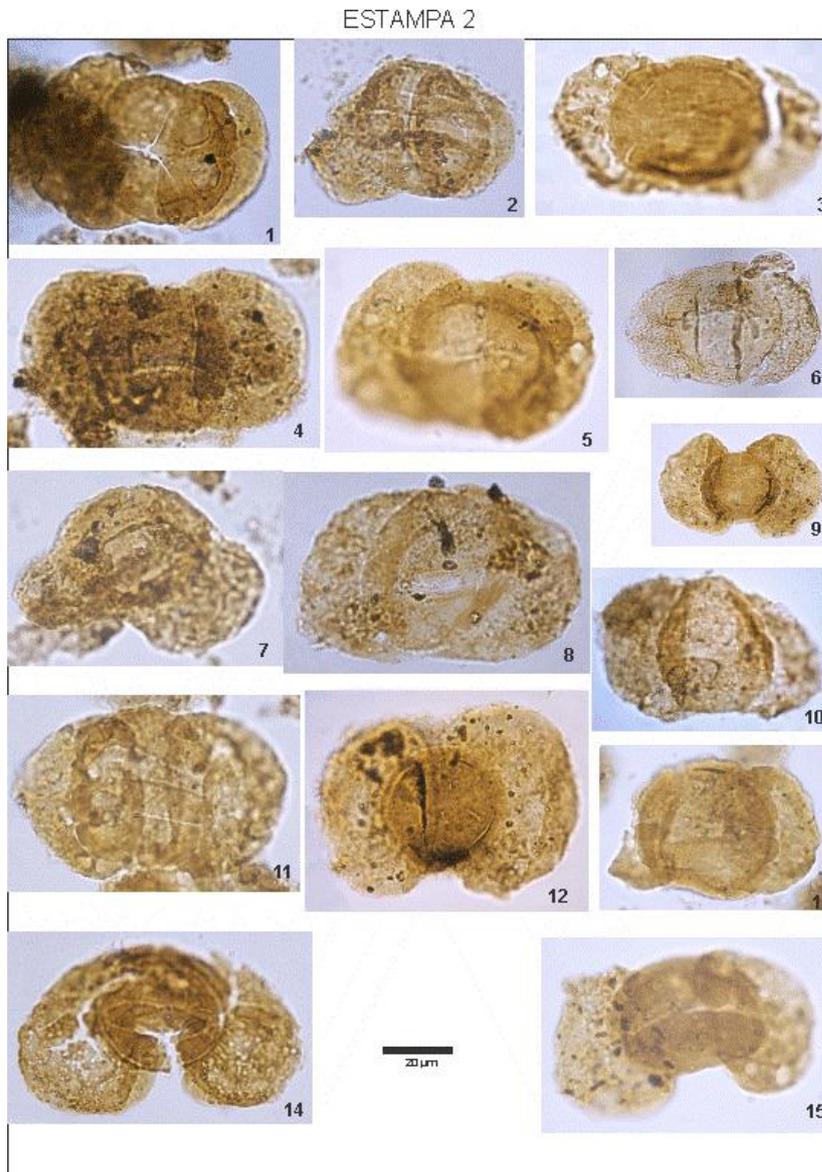


Foto de Dino et al., 2018

Resumidamente essas amostras apresentam predominantemente componentes autóctones representado por material orgânico amorfo globoso (~90%) subordinados por grãos de pólen (Figura 30 - estampa 3), esporos e raros fragmentos de algas do gênero *Botryococcus*. Raros representantes do grupo dos fitoclastos opacos presentes apenas na amostra SB04B.

Figura 30 – Estampa 3 Figs. 1, 4 *Lunatisporites*.spp. vista proximal. Figs. 2, 3, 5, 7 *Lueckisporites virkkiae* foco mediano. Fig. 6, *Staurosaccites cordubensis* Fig. 8 *Vittatina subsaccata* Vista proximal. Foco mediano. Fig. 9 *Corisaccites alutas*, foco mediano. Fig. 10 *Hamiapollenites karroensis*, foco mediano. Fig. 11 *Lueckisporites* spp. Fig. 12 *Vittatina costabilis*, foco mediano. Fig. 13 *Vittatina* spp. foco mediano. Fig. 14 *Hamiapollenites fusiformis*, foco mediano

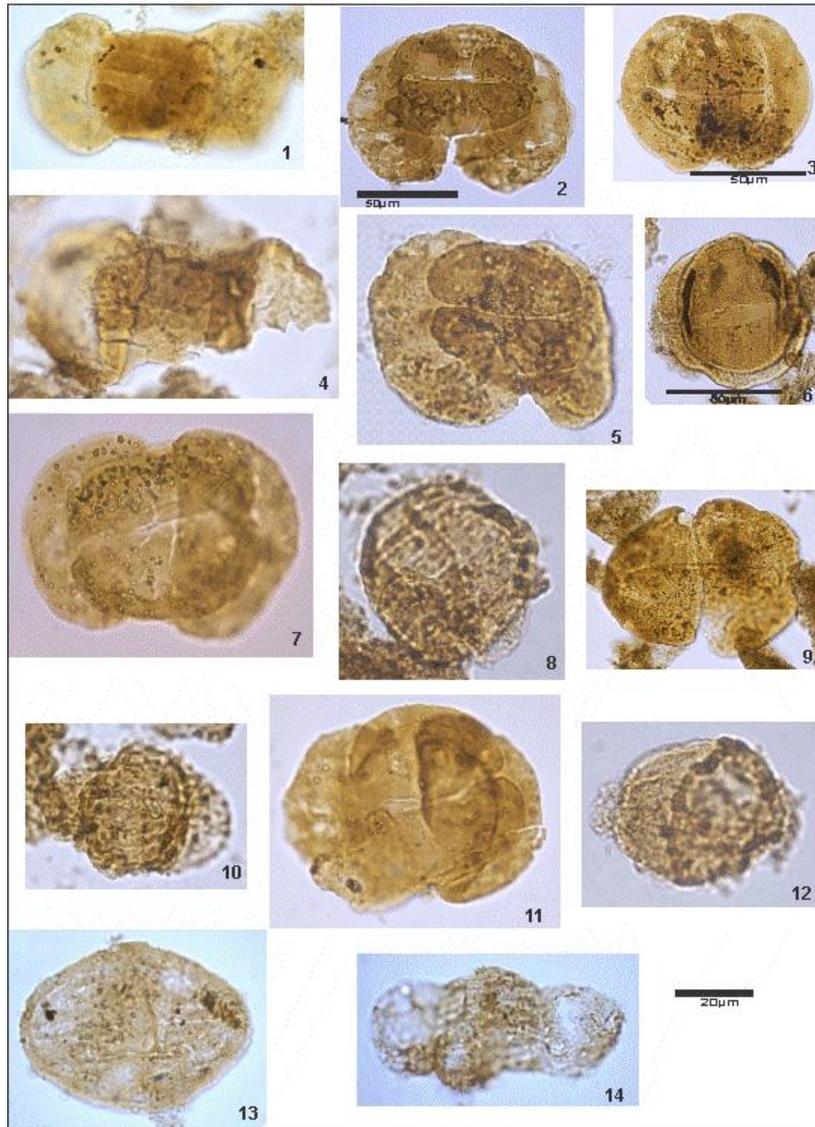


Foto de Dino et al., 2018

A avaliação óptica da maturação implicou na identificação e caracterização dos diferentes fragmentos orgânicos que permitissem quer a análise qualitativa como e, principalmente, quantitativa dos componentes orgânicos (Figura 16 - Estampa IV).

Neste sentido, para que fosse possível determinar o estágio de maturação das diferentes amostras analisadas tentou-se, sempre que exequível, identificar

tecidos que permitissem determinar o poder refletor da vitrinite, assim como palinomorfos para tornar-se viável a determinação da fluorescência. As amostras TNSB04, TNSB12D-A e TNSB12D-B, são muito ricas em matéria orgânica amorfa. A matéria orgânica apresenta fluorescência de cor amarela intensa. Os palinomorfos apresentam a mesma cor de fluorescência, amarelo forte (Figura 31 - Estampa IV). Não foram encontradas vitrinite. A cor da fluorescência sugere uma posição no início da janela de geração do petróleo e um querogênio de Tipo I/II.

Figura 31 – Estampa 4 Figs. 1, 2 *Botriococcus braunii*. 1. Imagem com luz branca transmitida. 2. Imagem com luz fluorescente. Figs. 3, 4 Matéria orgânica globosa. 3. Imagem com luz branca transmitida. 4. Imagem em fluorescência. Figs. 5, 6 Vista geral da matéria orgânica. 5. Imagem com luz branca transmitida. 6. Imagem em fluorescência. Sugerindo maturação orgânica no início da janela do petróleo

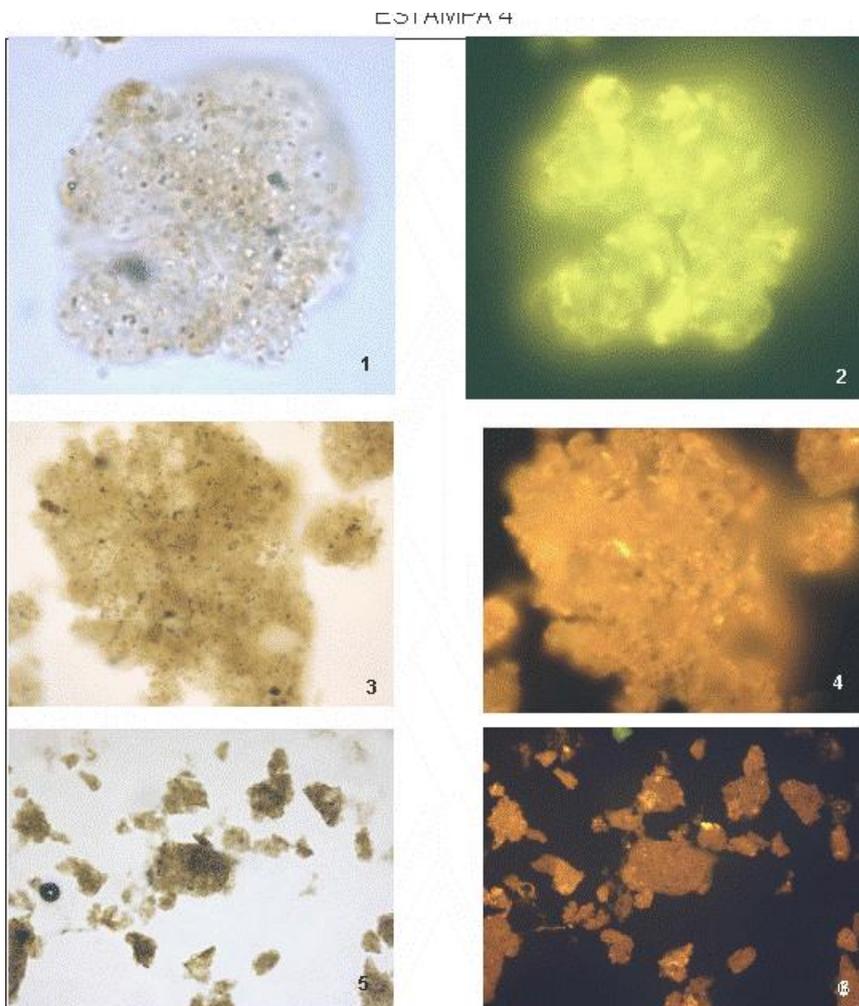


Foto de Dino et al., 2018

Em resumo, as amostras analisadas da Formação Santa Brígida mostram apenas matéria orgânica amorfa com grandes quantidades de betume. A ausência

de partículas de vitrinita impediu a medição do poder refletor. A matéria orgânica mostra uma fluorescência intensa de cor amarela indicando maturação orgânica próxima ao início janela do petróleo.

5.5 SISTEMA PETROLÍFERO - SANTA BRÍGIDA – SERGI (?)

Segundo ANP (2008) e Caixeta et al. (1994), a Sub-Bacia de Tucano Norte experimentou, no início do Cretáceo, em curto período de tempo, uma subsidência rápida e de grande magnitude, em termos de profundidade atingida. Tal situação concorreu para a deposição de uma alta percentagem de arenitos em relação aos folhelhos. Ainda, a influência da velocidade da subsidência sobre a granulometria dos depósitos, confirma o consagrado princípio de que: quanto maior a intensidade dos eventos tectônicos, mais grossos os depósitos resultantes.

É notória a evidência de que os sedimentos da borda leste da bacia, onde a subsidência é menor e mais lenta, possuem menor razão arenito/folhelho do que junto à falha de grande rejeito, limitante da bacia, na borda oeste. Entretanto, os poucos poços perfurados na área indicam que, para a seção rifte, o aumento da razão areia/folhelho não se verifica somente de leste para oeste, ou seja, da borda menos profundo a mais profunda, a variação é tridimensional, isto é, a razão areia/folhelho também aumenta da base para o topo da seção, além de aumentar, também, no sentido norte da Bacia.

Essas variações bastante significativas, tanto no âmbito vertical como no horizontal, na faciologia da seção rifte na Bacia de Tucano Norte, mostram uma forte inconsistência no sentido se utilizar os nomes Fm. Itaparica, Fm. Candeias, Gr. Ilhas bem como Fm. São Sebastião (todos advindos da Bacia do Recôncavo) para caracterizar as unidades litoestratigráficas da referida bacia.

5.5.1 Rochas Geradoras

As prováveis rochas geradoras na Bacia de Tucano Norte são os folhelhos do Mb. Ingá da Fm. Santa Brígida (Permiano) (Figura 32).

5.5.2 Rotas de Migração

As rotas de migração prováveis para a migração dos hidrocarbonetos na Bacia de Tucano Norte seriam:

- a) contato normal (contato direto) entre rocha geradora e rocha reservatório, condição em que a rocha reservatório seria envolvida, ou não, pela rocha geradora;
- b) contato lateral através de falhas, onde a rocha geradora é colocada em contato direto com os potenciais reservatórios, em decorrência de falhas, principalmente, associadas com as deformações relacionadas com a fase rifte, ou mesmo tardias;
- c) interligação por falhas, sob a forma de dutos, onde ocorre a migração a partir da rocha geradora, sem que ocorra contato direto e/ou lateral com as rochas reservatório. Este tipo de conexão entre a rocha geradora e a rocha reservatório pode envolver reservatórios e geradores de diferentes sequências, conectados, através de distâncias variáveis, por falhas permeáveis de idade sin e/ou pós-rifte;
- d) migração por longa distância, através de camadas permo-porosas (carrier beds) ou superfícies de discordância com ampla distribuição areal e inclinação regional adequada.

5.5.3 Rochas Reservatórios

A exsudação na Bacia de Jatobá é apontada como uma das prováveis rochas reservatórios (Figura 13), tais como:

- a) Arenitos da Formação Sergi (Jurássico), na Bacia de Jatobá de origem fluvial com intercalações de níveis eólicos. Apresentam uma faciologia muito semelhante à que ocorre na Bacia do Recôncavo;
- b) Arenitos Flúvio/Eólicos do Mb. Boipeba (Fm. Aliança depositada no Jurássico);

5.5.4 Rochas Selantes

As prováveis rochas selantes deste sistema petrolífero seriam os folhelhos do Juro-Cretáceo (Rifte), os folhelhos do Mb. Capianga da Fm. Aliança (Jurássico), os

folhelhos e margas do Mb. Ingá da Fm. Santa Brígida (Permiano), bem como os folhelhos da Fm. Curitiba (Carbonífero).

5.5.5 Trapas

Na Sub-Bacia de Tucano Norte possivelmente poderão ser encontrados os quatro tipos básicos de trapas, quais sejam:

- a) Estruturais, formadas em decorrência da deformação que afeta a rocha reservatório (falhas ou dobras);
- b) Estratigráficas primárias, resultantes da deposição da rocha reservatório em ambientes passíveis de confinamento, tais como canais ou corpos turbidíticos completamente envolvidos por folhelhos;
- c) Estratigráficas secundárias, resultantes de discordâncias;
- d) Mistas, quando envolvem elementos de trapas estruturais bem como trapas estratigráficas primárias e/ou secundárias.

5.5.6 Tipos de Plays

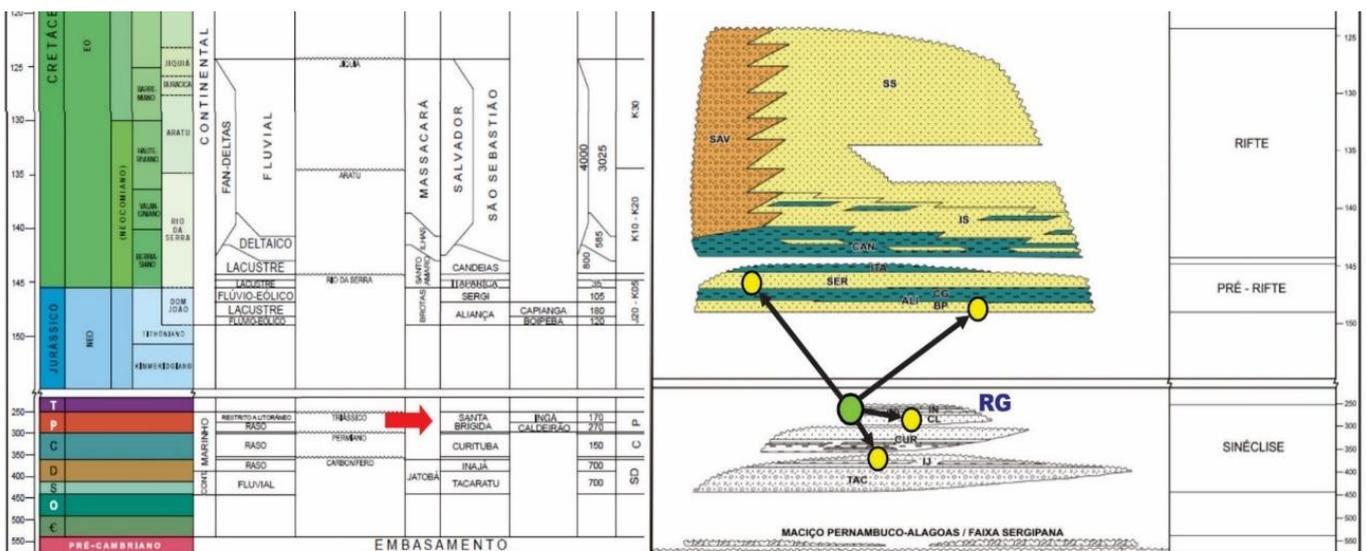
Os principais tipos de plays que, possivelmente, poderão ser identificados são:

- a) Play Sergi (tendo como rochas reservatórios arenitos fluviais com alguns níveis eólicos depositados no Jurássico Superior) normalmente encontrado em trapas estruturais (horsts e blocos falhados, basculados ou não), carregados lateralmente e/ou por contato direto a partir de folhelhos geradores localizados nos baixos estruturais;
- b) Play Arenitos Turbidíticos do Cretáceo Inferior (depositados no Andar Rio da Serra) encontrados em trapas estratigráficas ou mistas, associadas à gênese dos reservatórios, e conectados diretamente aos folhelhos geradores, com migração por pequenas distâncias. Ocorreriam preferencialmente na parte oeste do eixo principal da bacia, onde a subsidência foi maior, criando uma paleofisiografia tipo talude;
- c) Play Arenitos Boipeba da Fm. Aliança (tendo como rochas reservatórios os arenitos flúvio/eólicos da base da Fm. Aliança depositada no Jurássico) em trapas estruturais (horsts e blocos falhados, basculados ou não), carregados lateralmente a

partir de folhelhos geradores do Cretáceo Inferior Indiviso, localizados nos baixos estruturais e/ou folhelhos geradores do Mb. Ingá. Superiormente os arenitos do Mb. Boipeba (Fm. Aliança) seriam capeados pelos folhelhos do Mb. Capianga pertencente à mesma formação;

d) Play Arenitos Caldeirão da Fm. Santa Brígida (tendo como reservatórios os arenitos depositados em ambiente marinho raso no Permiano) em trapas estruturais (horsts e blocos falhados, basculhados ou não), carregados lateralmente a partir de folhelhos geradores do Cretáceo Inferior localizados nos baixos estruturais e/ou folhelhos geradores do Mb. Ingá sobrejacente, em contato direto, e que ao mesmo tempo atuariam também como selante, bem como alimentado pelos folhelhos da própria formação.

Figura 32 – Sistema petrolífero Santa Brígida – Sergi(?)



Fonte: Adaptado de Costa et al. (2007).

5.6 CONCLUSÃO

Para a caracterização geoquímica do sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) foi necessário comprovar o potencial gerador dos pelitos do Membro Ingá, que apresentam, valores de COT correspondente de uma boa a excelente rocha

geradora variando de 1,8 a 6,7% de COT. Para qualificar essa rocha geradora foi usado o diagrama do tipo Van Krevelen para indicar o tipo I de matéria orgânica e o Tmax indicando que as amostras da área estudadas são termicamente imaturas. Os isótopos indicam paleoambiente deposicional lagunar. As condições redox encontradas pelos valores de COT, IH e IO sugere que o ambiente de deposição foi extremamente redutor. Nos estratos orgânicos e oleosos apresentam ausência de fingerprint com ausência dos n-alcenos de baixo e alto peso molecular, mostrando que essas frações do betume e do óleo foram biodegradadas. Os esteranos C27, C28 e C29 indicam matéria orgânica com contribuição lacustre. A análise dos fragmentogramas dos íons massa 191 e 217, além das razões dos biomarcadores, indicam que os pelitos do Membro Ingá consistem na rocha geradora do óleo exsudado encontrados nos arenitos da Bacia de Jatobá. As amostras férteis para a palinologia indicam paleoambiente predominante durante a deposição do Membro Ingá era quente e seco, com contribuição continental e fragmentos de algas do gênero Botryococcus, matéria orgânica amorfa, com diferentes estágios de maturação. Através das análises geoquímicas é comprovado que o sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?), com os folhelhos do Membro Ingá da Formação santa Brígida como rocha geradora e os arenitos da Formação Sergi como as rochas reservatórios deste sistema petrolífero.

6 CONCLUSÃO

Foram apresentadas as conclusões obtidas, por unidade estratigráfica e, a integração dos resultados obtidos nas diferentes análises efetuadas, isto é, palinologia, avaliação ótica da matéria orgânica, COT, pirólise (Rock-Eval), isótopos de carbono estáveis (C13/C12) e cromatografia gasosa/espectrometria de massa (biomarcadores) com o objetivo final de efetuar a avaliação do potencial da rocha geradora da Sub-Bacia de Tucano Norte e o sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?).

Neste trabalho, as avaliações geoquímicas realizadas para a Sub-Bacia de Tucano Norte foram baseadas em ensaios analíticos de amostras de sedimentos (com presença de betume biodegradado, do Mb. Ingá (Fm. Santa Brígida), nos extratos orgânicos e oleosos apresentaram *fingerprint* com ausência dos *n*-alcanos de baixo e alto peso molecular, mostrando que essas frações do óleo foram biodegradadas. e comprovam o potencial da amostra coletada na região do Graben de Santa Brígida, como sendo de uma rocha geradora de boa qualidade.

A constatação da existência de rocha potencialmente geradora de hidrocarbonetos, na Sub-Bacia de Tucano Norte, sugere a necessidade de se fazer uma amostragem criteriosa, em sedimentos da Fm. Santa Brígida (Mb. Ingá), bem como, se efetuar uma aquisição de linhas sísmicas na região do Graben de Santa Brígida, para melhor se definir o embasamento e, principalmente, a seção sedimentar existente na área.

Na Bacia de Jatobá avaliação geoquímica se deu a partir de determinações analíticas de amostras de sedimentos do Cretáceo Inferior Indiviso coletadas em visitas de campo. Estes ensaios detectaram a presença de uma exsudação de petróleo (sob a forma de óleo biodegradado) nas amostras analisadas, inferindo, portanto, que houve geração de óleo na bacia, e, assim ensejando a certeza da presença de uma ou mais rochas geradoras na bacia. Esses hidrocarbonetos encontrados devem ser resíduos de material migrado em direção a um reservatório, efetivo ou não.

A avaliação do potencial da rocha geradora da Formação Santa Brígida foi efetuada considerando-se as seguintes características: afastamento da linha de costa, em que foi abordada a salinidade do meio aquático do ambiente de deposição, as respectivas condições redox e o tipo de matéria orgânica precursora

da matéria orgânica sedimentar fóssil identificado nas diferentes amostras analisadas, o grau de maturação identificado nas amostras e, por fim, apresentação do Sistema petrolífero presente na região.

Esta análise foi efetuada, tal como nas análises anteriormente referidas, por unidade estratigráfica. Na Formação Santa Brígida as amostras selecionadas foram submetidas às diferentes análises, e obteve-se os seguintes resultados, com interpretação do sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?).

O afastamento da linha de costa/condições de salinidade foram dados produzidos quanto aos isótopos de carbono estáveis ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) sugerem proximidade da linha de costa, isto é, o conteúdo da matéria orgânica percussora indica uma grande mistura de matéria orgânica e, forte contribuição de esporos e pólenes, o que constitui um forte indicador da proximidade da linha de costa.

Os valores de salinidade que podem ser analisados com base na análise da razão G/C30 sugerem valores moderados a elevados, isto é, indicam ambiente de deposição relativamente calmo, permitindo a estratificação da coluna de água, o que por sua vez indica um ambiente fortemente anóxico.

As condições Redox encontradas pelos valores de COT, IH e IO sugerem que os ambientes de deposição dos níveis sedimentares analisados na Formação Santa Brígida foram extremamente redutores, com valores de IH relativamente elevados, em que os valores de COT estão, igualmente, sugerindo condições redutoras.

Os valores do Índice Homohopano e da razão Pr/Ph confirmam a observação anterior, isto é que os níveis sedimentares estiveram em condições predominantemente redutoras.

Adicionalmente, a relação Pr/n-17 vs Ph/n-18 valida o que já foi referido, isto é, de uma maneira geral, as amostras analisadas foram submetidas, majoritariamente, a condições redutoras ao longo de toda extensão das bacias, propiciando à preservação da matéria orgânica quer em qualidade como em quantidade.

O tipo de matéria orgânica percussora identificada nos níveis sedimentares analisados da Formação Santa Brígida, tendo por base os parâmetros anteriormente analisados, especialmente os resultados obtidos como os isótopos de carbono estáveis e a razão Pr/Ph, é representada predominantemente por uma mistura de esporos e pólenes, em que é possível denotar que em alguns momentos do processo de deposição a contribuição de material continental tenha sido um pouco mais

elevado. Sugere-se que os níveis analisados são caracterizados, predominantemente, por querogênios do tipo I/II.

A maturação pode ser verificada através dos valores de Tmax, a relação Pr/n-17 vs Ph/n-18, verificou-se que todas as apresentam imaturidade quanto à janela do petróleo.

Apesar de os extratos orgânicos dos folhelhos do Mb. Ingá da Formação Santa Brígida e o óleo coletado na exsudação do arenito do Cretáceo da Bacia de Jatobá, os resultados das análises dos biomarcadores saturados e dos isótopos estáveis de carbono mostraram uma razoável correlação entre eles.

As principais conclusões obtidas relativamente à idade, com base nas associações palinoestratigráficas, da Formação Santa Brígida, são as seguintes: Idade permiana inferior com base em palinóforos estudados. As formas monossacadas e bissacadas não estriadas (*Potonieisporites*, *Plicatipollenites* e *Limitisporites*) são igualmente constituintes menores da associação. Além disso, detectou-se a presença comum de algas (*Botryococcus*) indicativas de água doce e salobra. Estas características manifestam acentuada similaridade com associações presentes na palinozona *Lueckisporites virkkiae* definida na Bacia do Paraná.

A determinação da idade da associação é deduzida via diferentes datações radiométricas desta palinozona, que variam aproximadamente entre 278-266Ma. e por comparação com associações similares de estratos Gondwânicos; apontando possivelmente para o Eopermiano terminal ao Mesopermiano basal (Neocisulariano ao Eoguadalupiano).

Em termos ambientais as evidências sedimentológicas e palinológicas indicam que o paleoambiente predominante durante a deposição do Membro Ingá era quente e seco. A abundância dos grãos de pólen bissacados-taeniados afins às coníferas indicam condições quentes e a não recuperação de elementos do paleomicroplancton marinho sugerem um ambiente predominantemente continental em clima quente e seco.

Resumidamente essas amostras apresentam predominantemente componentes autóctones representado por material orgânico amorfo globoso (~90%) subordinados por grãos de pólen, esporos e raros fragmentos de algas do gênero *Botryococcus*. Raros representantes do grupo dos fitoclastos opacos presentes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F.F.M. The system of continental rifts bordering the Santos basin, Brazil. In: F.F.M. Almeida (ed.) Continental Margins of Atlantic Type. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 48 (suplemento): p.15-26, 1976. **é livro ou revista? In: ... indica que é livro, só que Anais da Academia... é uma revista**
- ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, n. 4, p.349-364, dez. 1967.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Arquivos - pasta de poços da Bacia de Tucano Norte. ANP-Petrobras. CD-ROM. Fornecido pelo BDEP. 2008.
- BEHAR, F., VANDENBROUCKE, M. Chemical modelling of kerogens. **Organic Geochemistry**, v.11, p.15–24, 1987.
- BLANC P.; CONNAN J. Preservation, degradation, and destruction of trapped oil. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. (Eds). The petroleum system-from source to trap. **American Association of Petroleum Geologists**, p. 237-247, 1994. **norma: título em negrito. Cidade: editora, ano. MEs ma coisa: é livro ou revista? como tem editores de revista???**
- BRITO NEVES, B.B. de. **Regionalização geotectônica do Pré-cambriano nordestino**. São Paulo, 198f. Tese de Doutorado (Instituto de Geociências/USP). 1975. **Tese (Doutorado em) – Instituto de Geociências, Universidade, ano.**
- BRITO NEVES, B.B. de **O mapa geológico do Nordeste Oriental do Brasil**, escala 1/1.000.000. São Paulo, 177p. Tese de Livre-Docência (Instituto de Geociências/USP). 1986. **idem acima**
- BUSTIN, R.M., **Coal petrology its principles, methods and application**. 2nd. Edition. **Cidade: Editora???, , Canada Canada não é cidade**. 1985. 229 p.
- CAIXETA, J. M.; BUENO, G. V.; MAGNAVITA, L. V.; FEIJÓ, F. J. Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. **In: Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8(1), p. 163-172. 1994. **“In” em revista? Retirar tudo quando for revista científica. E outra coisa: v. 8, n. 1, p. 163-172, 1994.**
- CONCEIÇÃO, U.C.F.F.B. OLIVEIRA, O.M.C; QUEIROZ, A.F.S.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; SANTOS, L.C.L.; CERQUEIRA, J.R. **Estudos Geoquímicos da Formação Santa Brígida, Permiano da Sub-Bacia de Tucano Norte, Brasil, Visando a Avaliação de sua Potencialidade como Geradora de Petróleo**. Resumo submetido ao Workshop do LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo), Salvador/BA, 2014. **ver evento**

CONCEIÇÃO, U.C.F.F.B.; QUEIROZ, A.F.S.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; SANTOS, L.C.L.; CERQUEIRA, J.R.; ABREU, I.M. **Estudos Geoquímicos da Formação Santa Brígida, Permiano da Sub-Bacia de Tucano Norte, Brasil, Visando a Avaliação de sua Potencialidade como Geradora de Petróleo**. 8º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (8º PEDPETRO). Curitiba/PR. Apresentação oral e Resumo submetido, 2015. [ver evento](#)

CONCEIÇÃO, U.C.F.F.B. **Potencial Gerador De Petróleo Da Formação Santa Brígida, Permiano, Sub-Bacia De Tucano Norte, Brasil**. Monografia ([Graduação em ...](#)) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, ~~de conclusão de curso~~, 2016.

CERQUEIRA, J. R. **Caracterização de óleo e gás**. POSPETRO – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Salvador. Notas de aula da disciplina Geoquímica do Petróleo, 2015.

CONNAN, J., Biodegradation of crude oils in reservoirs, In: J. Brooks e D.H. Welte, eds., **Advances in petroleum Geochemistry**, London, Academic Press, v.1, p. 299-335. 1984. [ver normas para livro](#)

COSTA I.P., BUENO G.V., MILHOMEM P.S., LIMA E SILVA H.S.R., KOSIN M.D. Sub-bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 445-453, 2007.

CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Dados Informações e Produtos do Serviço Geológico do Brasil 2017. Disponível em: <http://www.geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 14 Mai 2016, 1988.

CUPERTINO, J. A. Estágio Exploratório das bacias de Tucano Central, Norte e Jatobá. ~~In:~~ **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, n. 1, (4), p. 45-53, 1990.

DINO, R.; ANTONIOLI, L.; RIBEIRO, H.J.P.S.; CONCEIÇÃO, U.C.F.F. DE B. **Palinoflora Eopermiana da Formação Santa Brígida (Membro Ingá) – Borda Leste da Sub-Bacia de Tucano Norte**. Congresso Rio Oil e Gás 2018. Rio de Janeiro/RJ. Apresentação oral e Resumo submetido, 2018. [ver evento](#)

DINO; UESUGUI. In: CAIXETA, J. M.; BUENO, G. V.; MAGNAVITA, L. P. ~~et al.~~ **???** Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 163-172, 1994.

DURAND, B., Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In: Durand. (Ed), Kerogen, Insoluble Organic Matter from **Sedimentary Rocks**. Editions Technip, Paris, pp. 13-34, 1980. [ver norma de capítulo de livro](#)

FORSMAN, J. P., J. M. HUN T. Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks. **Geochem. Cosmochim. Acta** [colocar nome por extenso](#) v.15, p.170—182, 1958.

GAT, JR. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. **Annual Reviews in earth and Planetary Sciences**, v. 24, n.1, p. 225-262, 1996.

GHIGNONE, J.I. Geologia do flanco oriental da Bacia do Tucano Norte (do Vaza Barris ao São Francisco), Petrobrás, Relatório Interno N° 108, Salvador, p99, 1963.

[ver norma de relatório](#)

GHIGNONE, J.I. Geologia dos sedimentos fanerozóicos do Estado da Bahia. In: INDA, H.A.V (Ed). **Geologia e recursos minerais do Estado da Bahia**. Salvador: Secretaria de Minas e Energia da Bahia, 1979. p. 24-117 (Textos Básicos, 2)

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potentiell petrolier e de leur degre d'Evolution. **Revue de Institut Francais du Petrole**, v. 32, p. 23-42, 1977.

JARDIM DE SA, E.F., MACEDO, M.H.F., LEGRAND, J.M., MCREATH, I., GALINDO, A.E. AND SA, J.M. **Proterozoic granitoids in a polycycling setting: the Seridó region, NE Brazil**. In: Intern . Symp. Granites and Assoc. Mineraliz., I. Salvador, 1987. Ext. Abstract Salvador, SBGISGM-BA, p. 103-110, 1987.[ver evento](#)

KAUFMAN R. L.; AHMED A. S.; ELSINGER R. J. In: Gas Chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico; Schumaker D.; Perkins B. F., eds.; **Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists**: New Orleans, 1990, p. 263. [p. 263 ou 263 p. ??? rever toda referência – norma](#)

KOSIN, M. D.; ANGELIM, L. A. A.; SOUZA, J. D.; GUIMARAES, J. T.; TEIXEIRA, L. R.; MARTINS, A. A.M.; BENTO, R. V.; SANTOS, R. A.; VASCONCELOS, A.M.; NEVES, J. P.; WANDERLEY, A. A.; CARVALHO, L.M.; PEREIRA, L. H. M.; GOMES, I. P. Aracaju. Folha SC.24. In: SCHOBENHAUS, C.; GONCALVES, J. H.; SANTOS, J. O. S.; ABRAM, M. B.; LEO NETO, R.; MATOS, G. M. M.; VIDOTTI, R. M.; RAMOS, M. A.B.; JESUS, J. D. A. (Ed.). **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo**: Sistema de informações geográficas e programa de geologia do Brasil. Brasília: CPRM. CD-ROM, 2004.

LANA, M.C.; MILANI, E.J., A microplaca do Nordeste Brasileiro - um elemento dinâmico no rifteamento cretácico inferior. In: **34º Congresso Brasileiro de Geologia**., publicado em Anais Goiânia, SBG. p. 1131-1144, 1986. [ver norma de evento](#)

HOEFS J. Stable Isotope in Geochemistry. **Springer Verlag. Germany**. 5 ed. 244 p, 2004. [ver norma; e Germany não é cidade](#)

HUANG, W.Y.; MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 739-745, 1979.

HUNT, E. J., Petroleum Geochemistry and Geochemical. 2nd Edition, New York. W. H. **Freeman and Company**. 1996. [ver norma](#)

LOPES, J.P.; RANGEL, M. D; MORAIS, E. T. de; AGUIAR, H. G. M. de. Geoquímica de reservatórios. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 1, p. 03-18, 2008.

MAGNAVITA, L. P.; CUPERTINO, J. A. Concepção atual sobre as bacias de Tucano e Jatobá, Nordeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v.1, n.2 119-134. 1987.

MAGNAVITA LP, 1992. **Geometry and kinematics of the Recôncavo-Tucano-Jatobá rift, NE Brazil**. Tese de Doutorado, Universidade de Oxford, 493p, 1992. **ver norma**

MAGNAVITA, L.; DESTRO, N.; CARVALHO, M.S.S.; MILHOMEM, P.S.; SOUZA-LIMA, W. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia de Tucano.2003. **Phoenix**, 52, Ano 5. Disponível em: http://www.phoenix.org.br/Phoenix52_Abr03.html. Acesso em: 05/02/2016.???? tentei entrar nesse endereço para ver que tipo de documento é, e não existe...

MEDEIROS, R.A.; PONTE, F.C., **Roteiro geológico da Bacia do Recôncavo, Salvador**. **Cidade**: Petrobrás/Setor de Ensino na Bahia, 1981. 63 p.

MENDONÇA FILHO J.G.; MENEZES T.R.; MENDONÇA J.O.; OLIVEIRA A.D., CARVALHO M.A.; SANT'ANNA, A.J. Palinofáceis. In: SOUZA CARVALHO, I. (ed.). **Paleontologia**. Rio de Janeiro: Interciência, v. 3, p. 379-413, 2010.

MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R.; MENDONÇA, J.O.; OLIVEIRA, A.D.; SILVA, T.F.; RONDON, N.F.; SILVA, F.S. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. In: PANAGIOTARAS, D. (Org.). **Geochemistry Earth's System Processes**. v.1, p. 211-245, 2012.

MILANI, E.J.; DAVISON, I. Basement control and transfer tectonics in the Recôncavo-Tucano-Jatoba rift, Northeast Brazil. **Tectonophysics**, v. 154, p. 41-70, 1988.

MOLDOWAN J. M.; SEIFERT W. K.; GALLEGOS E. J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. **AAPG bulletin**, v. 69, p.1255-1268, 1985.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide**: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1993. 363 p.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and Earth history**. 2nd Edition. UK: Cambridge University Press, v. 1, v. 2, 2005. 1155 p.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. **Methods in geochemistry and geophysics**, v. 24, p. 261-290, 1981.

SHANMUGAM, G. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, **AAPG Bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1241-1254, 1985.

SILVA, A. A. **Estudos Geoquímicos com evidências paleoambientais, maturação e biodegradação dos óleos de diferentes origens da Bacia Potiguar, Brasil**: síntese de biomarcadores de esteróis. 411 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SPRINGER, M. V. **Caracterização de biomarcadores e diamantóides em amostras de óleos da Bacia Llanos Orientales, Colômbia**. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

STACH, E.; MACKOWOSKY, M.; TEICHMULLER, M.; TAYLOR, G.H., **Stach's Textbook of Coal Petrology**. 3rd Ed. Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1982. 335 p.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H.; **Petroleum formation and occurrence**: a new approach to oil and gas exploration. 2nd Edition. Berlin: SpringerVerlag, 1984. 699 p.

THOMAZ-FILHO, A.; MIZUSAKI, A.M.P.; ANTONIOLI, L. Magmatism and Petroleum Exploration in the Brazilian Paleozoic Basins. **Marine and Petroleum Geology**, v. 25, p. 143-151, 2008.

TREIBS, A., Chlorophyll and Himinderivate in organischen Mineralstoffen. **Angew. Chem.**, v. 49, p. 682-686, 1936.

TYSON, R. V. **Sedimentary Organic**. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1995.

VAN KREVELEN, D.W. **Coal**: Typology – Chemistry – Physics – Constitution. 1st. Ed. The Netherlands: Elsevier, 1961.

VASCONCELOS, D. V. F. **Falha de transferência de Caritá**: o significado tectônico no Rife do Recôncavo Tucano Jatobá, NE Brasil, Minas Gerais, 2003. ??????????

SENSORIA para o CENPES. **Guia de campo de geologia estrutural das Bacias de Tucano e Recôncavo**. Rio de Janeiro: **CENPES???**, 1982. 69 p.

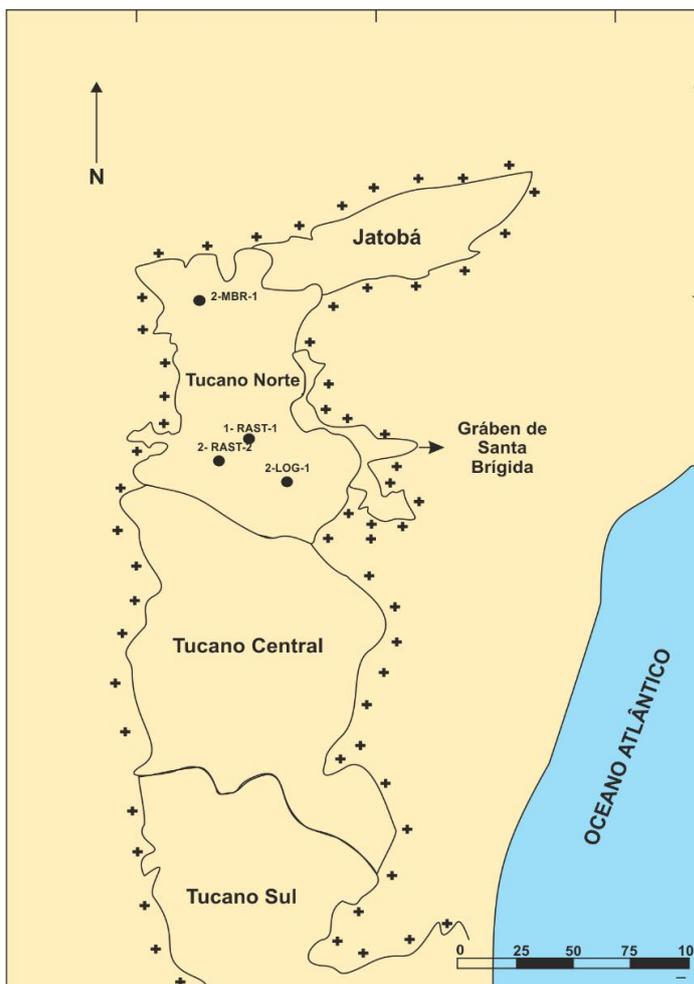
APÊNDICES

APÊNDICE A: Detalhamento da introdução

HISTÓRICOS EXPLORATÓRIOS DA SUB-BACIA DE TUCANO NORTE E BACIA DE JATOBÁ

No centro da Sub-Bacia de Tucano Norte, foram perfurados quatro poços, a saber: 2-RAST-0001-BA, 2-RAST-0002-BA (Raso da Catarina), 1-MBR-0001-BA (Malha Branca) e 2-LOG-0001-BA (Logradouro). As localizações dos referidos poços estão apresentadas na figura A 1. O perfil composto, pasta de poço e dados geoquímicos foram recebidos do Banco de Dados Exploração e Produção (BDEP) da ANP.

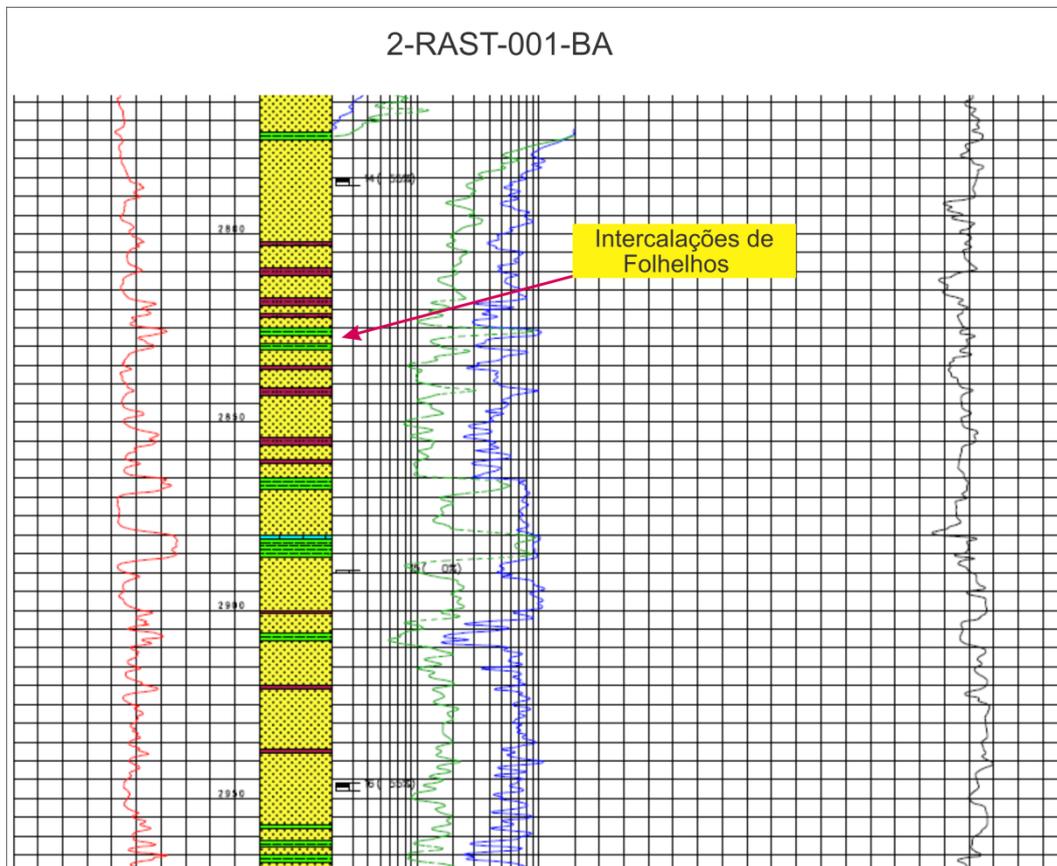
Figura A 1 - Mapa de localização dos poços perfurados pela Petrobras na Sub-Bacia de Tucano Norte e Jatobá



Fonte: adaptado de Petrobras (1986).

O poço 2-RAST-0001-BA, alcançou a profundidade de 4.109 m, sem atingir o embasamento, encontrando as formações Marizal (0-2130 m), São Sebastião (2130-3030) e Ilhas (3030-4000+). Em nenhuma das formações foi verificada a existência de hidrocarbonetos. As possíveis rochas reservatório são arenitos permeáveis e de boa porosidade, porém com impossibilidade de acumular hidrocarbonetos em virtude da falta de rochas capeadoras (selo). Esses arenitos encontram-se saturados de água doce, de acordo com o relatório contido na pasta de poço, podendo conter rochas enriquecidas em matéria orgânica na Fm. São Sebastião em camadas relativamente delgadas e intercaladas (Figura A 2).

Figura A 2 - Trecho do Perfil Composto do poço 2-RAST-0001-BA, destacando-se as intercalações de folhelhos

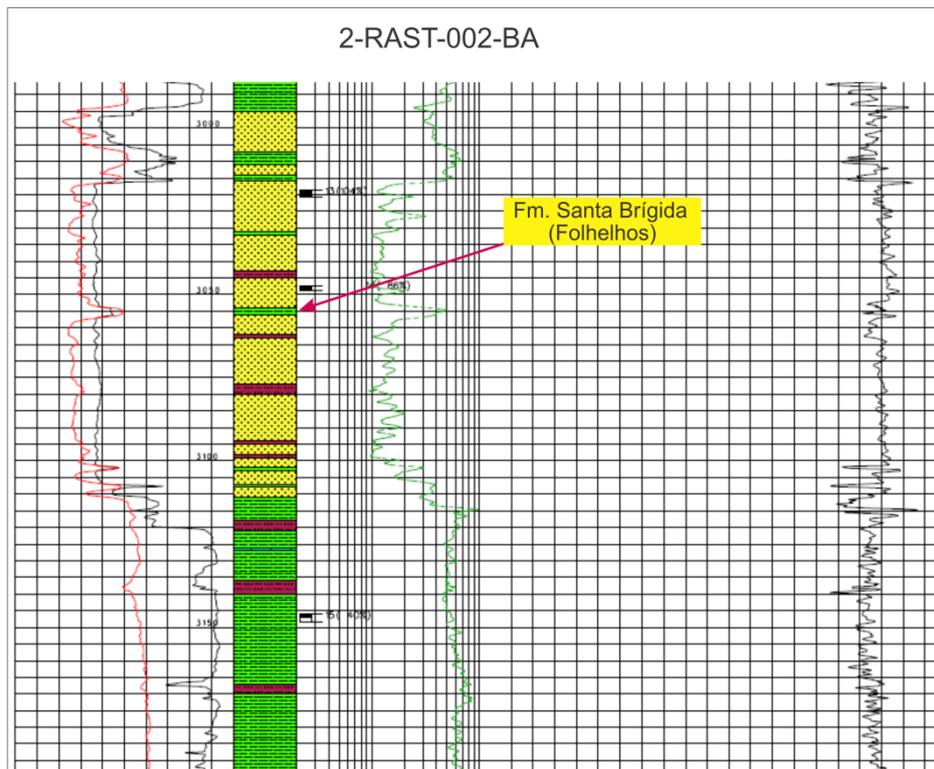


Fonte: Adaptado de ANP (1964).

O poço 2-RAST-0002-BA, alcançou a profundidade de 3.634 chegando ao embasamento. As formações atravessadas na sequência da perfuração e suas respectivas espessuras foram: Marizal (110 m), São Sebastião (1940 m), Ilhas (195 m), Candeias (735m), Itaparica (15 m), Sergi (118 m) e Aliança (317 m). A perfuração do poço se encerrou após penetrar cerca de 204m em sedimentos

metamórficos no grupo Canudos. Nenhuma evidência de hidrocarbonetos foi constatada durante a perfuração. Esse poço perfurou a Fm. Santa Brígida a uma profundidade de 3345m (Figura A 3), a qual foi comprovada por terem encontrado esporos Paleozoicos.

Figura A 3: Trecho do Perfil Composto do poço 2-RAST-0002-BA, evidenciando a Fm. Santa Brígida na profundidade de 3.045 m



Fonte: Adaptado de ANP (1965)

Na figura A 4 é apresentado o modelo de seção geológica N-S, proposta através da correlação dos poços 2-RAST-0001-BA e 2-RAST-0002-BA. Nota-se ainda uma sequência estratigráfica de sedimentos cretáceos, presentes nesse poço.

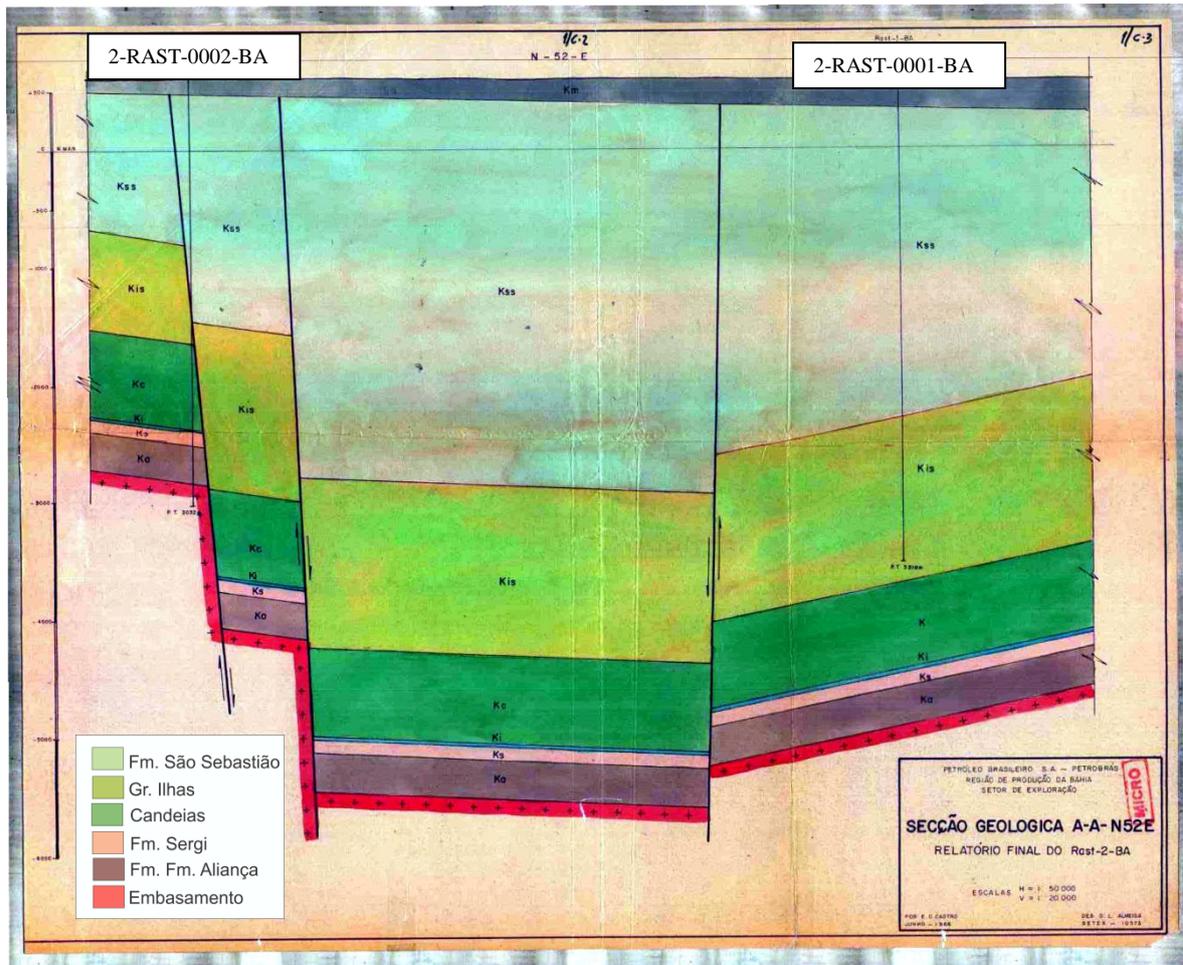
O poço 1-MBR-0001-BA, encontrou o embasamento pré-cambriano em 4.848 m. Não foram observados indícios de hidrocarbonetos nesse poço.

O poço 2-LOG-0001-BA, chegou a uma profundidade de 3.730 m, perfurando 30m do embasamento. De acordo com o relatório da pasta de poço fornecido pelo ANP (BDEP) (1986) o mesmo foi perfurado com a finalidade de se verificar o prolongamento do Gráben de Santa Brígida na direção SW, e também para verificar a existência de sedimentos paleozoicos sob à seção cretácea. Teve como principal

objetivo avaliar o Membro Ingá da Formação Santa Brígida como possível rocha

Figura A 4 - Seção geológica N-S, proposta através da correlação dos dois poços (2-RAST-0002-BA e 2-RAST-0001-BA), perfurados na Sub-Bacia de Tucano Norte no Raso da Catarina

geradora de hidrocarbonetos.

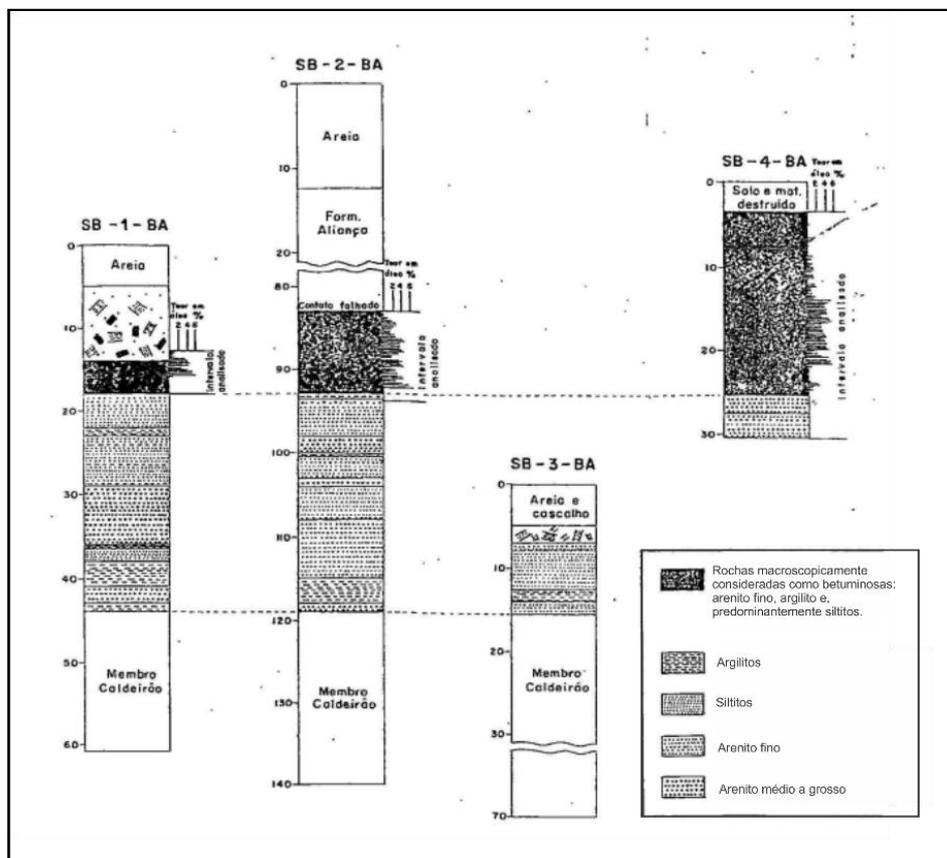


Fonte: adaptado de Petrobras (1965).

A sequência permiana, da Formação Santa Brígida é a única possível rocha geradora de hidrocarbonetos conhecida da Sub-Bacia de Tucano Norte, conforme comprovação obtida em escavações e poços rasos perfurados para Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX) - Petrobras, pela Geologia e Sondagens LTDA (GEOSOL-SENSORA, 1982) em prosseguimento às investigações que foram realizadas em várias partes do Brasil, relativas aos recursos em óleo de folhelhos betuminoso, que foi empreendida entre Maio e Agosto de 1977,

numa investigação exploratória na faixa de ocorrência da Formação Santa Brígida. Executaram-se quatro furos exploratórios (totalizando 301,70m), SB-01-BA, SB-02-BA, SB-03-BA e SB-04-BA, nos quais foram encontrados intervalos contendo óleo de espessura e nível variado, devido a erosão entre 2,20m até 8,20m em rochas consideradas betuminosas: arenito fino, argilito e predominantemente siltitos, com teores em óleo notavelmente constantes (3,44 até 3,82%) (Figura A 5).

Figura A 5 - Perfis litológicos simplificados dos Poços SB-1-BA; SB-2-BA; SB-3-BA e SB-4-BA, sendo destacado o Membro Ingá da Formação Santa Brígida, como rochas betuminosas



Fonte: SENSORA, 1982.

Na margem flexural da Sub-bacia de Tucano Norte, aflora a sequência permiana, no Gráben de Santa Brígida, que apresenta o registro mais completo da sedimentação paleozoica no Sistema RRTJ, reunindo estratos não apenas do Permiano, mas também do Siluriano-Devoniano e do Carbonífero.

Rochas sedimentares pertencentes à Formação Santa Brígida dos membros Caldeirão e Ingá, caracterizam a sequência, que em subsuperfície foi amostrada pelos poços perfurados no Tucano Norte. O Membro Ingá, possível rocha geradora,

inclui arenitos quartzosos médios a grossos, siltitos calcíferos, folhelhos verdes e dolomitos de coloração cinza escuro a preta, ricos em matéria orgânica e por vezes silicificados. Sua deposição teria ocorrido em ambiente transicional a marinho raso, relacionável ao do Membro Pedrão da Formação Afligidos, nas bacias de Camamu e do Recôncavo. A Formação Santa Brígida correlaciona-se ainda com as formações Aracaré, na Bacia de Sergipe-Alagoas, e Pedra de Fogo, na Bacia do Parnaíba (KOSIN et al., 2004).

GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

Generalidades sobre a matéria orgânica

A matéria orgânica nos seres vivos é composta essencialmente de proteínas, lipídios, carboidratos e lignina - encontradas nas plantas superiores. Os depósitos sedimentares contêm uma grande quantidade de água (60% de massa total), minerais e resíduos orgânicos terrestres, marinho e lagunar (TISSOT; WELTE, 1984).

Apesar da grande diferença observada de acordo com os ambientes sedimentares, por média 99% do carbono que está contido nos seres vivos depois da morte se recicla através das cadeias alimentícias, deixando o restante 1% no ciclo de regeneração e se incorpora no sedimento. A maioria das proteínas e carboidratos são reciclados, e a matéria orgânica se enriquece em lipídios e lignina que sedimenta com a carga inorgânica (TISSOT; WELTE, 1984).

A preservação da matéria orgânica nos sedimentos depende especialmente da profundidade do depósito, e tamanho da partícula do sedimento, o nível de sedimentação e condições redox. Uma quantidade muito pequena desta matéria orgânica, da ordem somente de 1%, se acumula em condições favoráveis, para a formação do querogênio e produção do petróleo e gás.

Uma definição geral sobre a matéria orgânica (MO), é: Material composto de moléculas orgânicas em forma monométrica ou polimétrica, que são derivadas diretamente ou indiretamente da parte orgânica de organismos, parte esquelética dos animais, tal como conchas (TISSOT; WELTE, 1984)

A matéria orgânica no sedimento encontra-se de duas formas:

1. Em forma dispersa, associados a rochas contendo carbono orgânico que raras vezes excede 5%, porque apresenta mais de 90% de componente fóssil orgânico (DURAND, 1980).
2. Em forma concentrada, em um depósito de ambiente confinado gera grandes acumulações com um transporte limitado (como a lignina e o carbono), o que reflete uma forte produtividade primária importante.

Os componentes da matéria orgânica se chamam macerais, são os constituintes orgânicos microscopicamente reconhecidos no carbono e nas rochas sedimentares. Em analogia ao termo de “minerais” nomeado para designar os componentes microscópicos das rochas inorgânicas (STACH ET AL., 1982; BUSTIN, 1985). Enquanto que o mineral se caracteriza por: ter uma composição definida, o maceral, é ao contrário, varia amplamente em sua composição química, em suas propriedades físicas e não tem sistema cristalino, portanto sua classificação é a partir das suas características petrográficas.

Querogênio, composição e natureza

O querogênio é a fração da matéria orgânica das rochas sedimentares que é insolúvel em solventes orgânicos, enquanto que o betume é a parte solúvel; está formado por macromoléculas de núcleos cíclicos condensados e encadeados por cadeias alifáticas (TISSOT; WELTE, 1984).

Tipos de Querogênio

Os diferentes tipos de querogênio podem ser reconhecidos mediante exame ótico e análises físico-químicas.

Existem três tipos de querogênios principais e, estão caracterizados por suas respectivas trajetórias de evolução no diagrama do tipo Van Krevelen, (H/C, O/C atômicos).

Querogênio do tipo I

Este querogênio contém muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos, a relação atômica H/C é originalmente alta, e o potencial para a geração de óleo e gás também é alto. Este tipo de querogênio é: derivado de matéria orgânica enriquecida em lipídios por atividade microbial (KREVELEN, 1961, 1993).

Querogênio do tipo II

Este querogênio contém mais núcleos aromáticos e naftênicos, a relação H/C e seu potencial gerador de óleo e gás são menores que o do querogênio tipo I. O querogênio do tipo II, está relacionado com a matéria orgânica marinha depositada em ambientes redutores, com valores de enxofre de intermediário a alto (TISSOT; WELTE, 1984).

Querogênio do tipo III

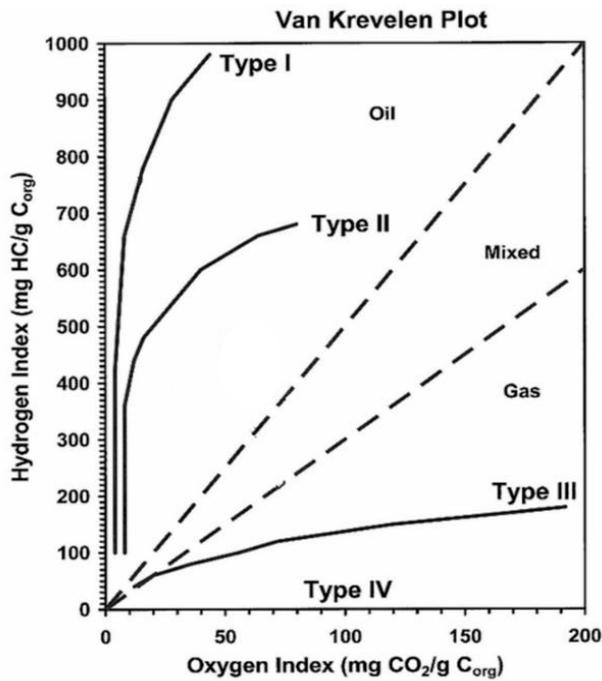
Principais componentes poli-aromáticos condensados e grupos funcionais oxigenados, com uma proporção minúscula de cadeias alifáticas, sua relação H/C atômica é baixa, o potencial gerador de óleo é moderado. Este tipo de querogênio pode gerar uma quantidade abundante de gás a profundidades maiores de 3000m. A relação O/C atômica desse querogênio é maior que nos outros dois tipos. A matéria orgânica a partir do qual se origina esse querogênio é do tipo lenhosa, derivada de plantas superiores (TISSOT; WELTE, 1984).

Mendonça Filho (2010) classifica ainda como querogênio tipo IV aquele produzido por carbonização, ou seja, por combustão ou oxidação pré-deposicional de qualquer tipo de matéria orgânica.

Diagrama do tipo Van Krevelen

Os querogênios podem estar representados no diagrama de Van Krevelen (VAN KREVELEN, 1961, 1993), onde a relação H/C se apresenta em função da relação O/C. Este diagrama é muito utilizado pelos geoquímicos para classificar e demonstrar a evolução da matéria orgânica. A figura A 6, mostra os caminhos que seguem cada tipo de querogênio, em seu curso quando a mesma amadurece, como produto da transformação térmica com o soterramento (VAN KREVELEN, 1961, 1993).

Figura A 6 – Evolução das relações índice de oxigênio e índice de hidrogênio, dos diferentes tipos de querogênio (tipos I, II, III e IV)

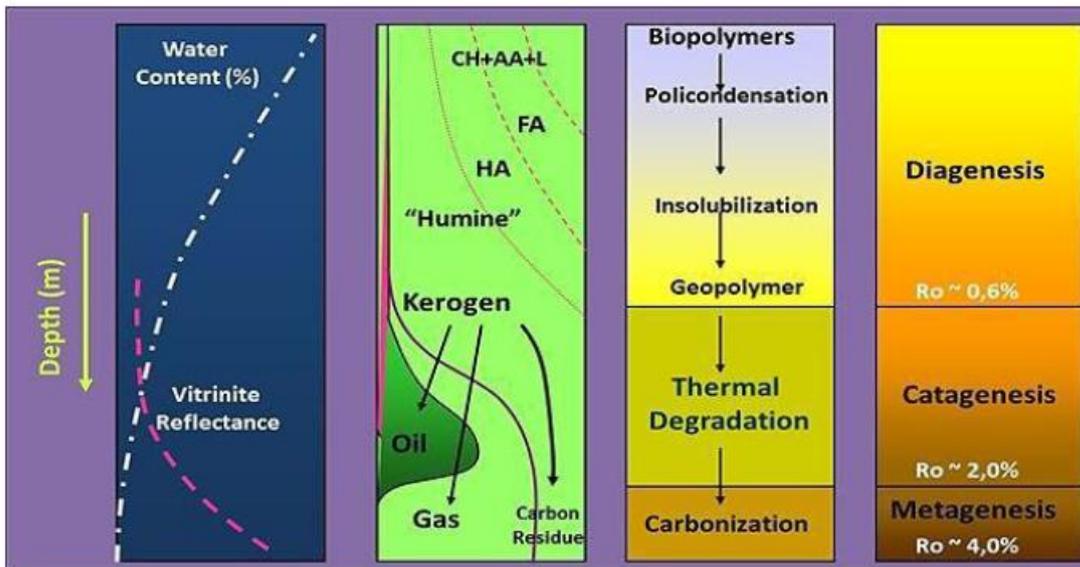


Fonte: Van Krevelen (1961).

Evolução da matéria orgânica

A gênese dos hidrocarbonetos em uma bacia petrolífera, resulta do craqueamento térmico da matéria orgânica contida nas rochas sedimentares (carbonatadas e argilosas). Com o efeito do aumento da temperatura e da pressão, devido ao soterramento das bacias o querogênio se transforma em produtos orgânicos de natureza e composição variada durante a diagênese, catagênese e metagênese (Figura A 7).

Figura A 7 – Esquema geral da evolução da matéria orgânica desde que se deposita nos sedimentos até à zona da metagênese



Fonte: Adaptado de Tissot e Welte (1984).

Diagênese

É o conjunto de transformações físico-químicas e microbiológicas que sofre a matéria orgânica depois do soterramento e se chama diagênese.

São transformações que ocorrem a baixas temperaturas (<60°C) e pouca profundidade (nos primeiros quilômetros do soterramento). Nesta etapa a atividade bacteriana segue desempenhando um papel importante sendo responsável pela produção do metano biogênico e também responsável pela degradação de moléculas simples tais como o CO₂, N₂ e H₂O (condições aeróbias) e NH₃, H₂S e CH₄ (condições anaeróbias) (TISSOT; WELTE, 1984), os materiais macromoleculares, tais como ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas que não são degradados, por perda de grupos funcionais e policondensation, dão origem ao querogênio (TISSOT; WELTE, 1984).

Ao final da diagênese, a matéria orgânica sedimenta se transforma em betume e querogênio e as rochas geradoras de petróleo encontram-se ainda num estado imaturo, (DURAND, 1980, TISSOT; WELTE, 1984).

Catagênese

Com o aumento do soterramento, o querogênio sofre um aumento da pressão (de 300 a 1500 bar) e temperatura (aproximadamente 50 a 150° C), ocorrendo alterações termoquímicas na matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984) e sofrendo a catagênese, que é definida como um processo de craqueamento térmico do querogênio e formação do petróleo.

Durante esta etapa a maior parte da matéria orgânica é transformada em querogênio (50 a 90% de sua massa) em hidrocarbonetos líquidos e gasosos (em menor quantidade) (TISSOT; WELTE, 1984).

Este estágio é definido por valores de reflectância da vitrinita de 0.5 a 2.0 %Ro e inclui a "janela de geração do óleo", que varia entre valores de reflectância de 0.5 a 1.3 %Ro (TISSOT; WELTE, 1984).

O querogênio residual é mais denso, pobre em hidrogênio e rico em carbono (SALLÉ E DEBYSER, 1976). É considerada rocha geradora somente quando pode produzir e expulsar hidrocarbonetos depois de ter sofrido a diagênese e catagênese (TISSOT; WELTE, 1984).

Neste estágio a rocha geradora está madura, formando-se quantidades consideráveis de hidrocarbonetos líquidos e gasosos (TISSOT; WELTE, 1984).

Metagênese

É a fase da transformação da matéria orgânica sedimentar - aqui começa o craqueamento térmico em alta temperatura. A metagênese é o último estágio de maturação da matéria orgânica, é atingida a grandes profundidades e a temperaturas superiores a 120° C (TISSOT; WELTE, 1984).

Nesta etapa a matéria orgânica continua a ser alvo de transformações termoquímicas que provocam uma diminuição dos hidrocarbonetos líquidos e favorecem a formação de metano termogênico (TISSOT; WELTE, 1984).

É definido por valores de reflectância da vitrinita entre 2,0 e 4,0 %Ro, sendo a rocha geradora considerada supermatura (TISSOT; WELTE, 1984). O metamorfismo inicia-se com temperaturas entre 210 e 240° C, em que os componentes orgânicos que restam são transformados em metano, dióxido de carbono e grafite (MENDONÇA FILHO, 2010).

Matéria orgânica dispersa nos sedimentos (MOD) do ponto de vista petrográfico

O termo maceral foi primeiramente usado por Stopes (1935) para um constituinte de carvão isolado por maceração. Alguns macerais representam, pelo menos em parte, restos de plantas cuja forma e/ou estrutura foram preservados nas rochas sedimentares. Outros macerais são produtos de degradação, cujo grau de alteração é tal, que se torna impossível a determinação da parte da planta de origem (TAYLOR ET AL., 1998).

De acordo com o sistema de nomenclatura internacional de Stopes-Heerlen (SH), a matéria orgânica presente nos carvões, divide-se em três grupos de macerais: vitrinita, liptinita e inertinita. Com o objetivo de uniformizar a nomenclatura usada em petrologia orgânica para a MOD presente nas rochas sedimentares, o ICCP conjuntamente com o *The Society for Organic Petrology* (TSOP), aprovaram uma classificação para a MOD, que para além dos três principais grupos de macerais, contempla mais dois grupos: os zooclastos (restos faunais) e os produtos secundários.

A descrição dos três principais grupos de macerais é feita a seguir.

- Grupo da vitrinita - grupo de macerais representado por constituintes ligno-celulósicos de paredes celulares de plantas, que em condições mais ou menos anaeróbias evoluíram por gelificação. Apresentam um maior teor em oxigénio e a sua estrutura química é formada por compostos aromáticos e ciclo-aromáticos. O aumento do grau implica um aumento da aromaticidade, da condensação e do ordenamento das unidades poli-aromáticas. Quando observados microscopicamente em luz branca refletida, apresentam uma cor cinzento intermédio entre a cor evidenciada pelos macerais da liptinita e os da inertinita (STACH ET AL., 1982; BUSTIN, 1985).

- Grupo da liptinita - constituído por constituintes figurados que correspondem a restos de plantas ricos em hidrogénio (esporos, resinas, cutículas, algas) formando preferencialmente compostos alifáticos. Para o mesmo grau de maturação, quando observadas ao microscópio em luz branca refletida, apresentam um poder refletor inferior ao da vitrinita, uma cor cinzenta e uma fluorescência de intensidade variável. Com o aumento do grau de maturação, o seu poder refletor

aumenta convergindo com o da vitrinita e a fluorescência desaparece (STACH ET AL., 1982; BUSTIN, 1985).

- Grupo da inertinita - os macerais deste grupo derivam das mesmas substâncias vegetais originais da vitrinita, mas experienciaram diferentes transformações primárias. Agrupa assim constituintes ligno-celulósicos (inclui também os fungos), que evoluíram por fússitização em condições mais ou menos oxidantes, formando compostos fundamentalmente aromáticos. Quando observados em microscopia de luz branca refletida, para o mesmo grau de maturação da vitrinita, o seu poder refletor é mais elevado, apresentam uma cor mais clara e não têm fluorescência (STACH et al., 1982; BUSTIN, 1985).

Os produtos secundários são produtos gerados durante a diagênese podendo ser sólidos ou líquidos que, pelo facto de serem produtos secundários, ocorrem, normalmente, a preencher espaços vazios da matéria mineral ou da matéria orgânica. Quando observados ao microscópio em luz branca refletida, apresentam uma reflectância variável e podem apresentar fluorescência. Com o aumento do grau de maturação, o seu poder refletor aumenta e a fluorescência desaparece.

Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise (Rock-Eval)

Uma rocha sedimentar para ser qualificada como rocha geradora de petróleo, tem que conter uma quantidade apropriada dessa matéria orgânica (geralmente >1% em peso) e ela ser de boa qualidade. A matéria orgânica disseminada na rocha sedimentar, insolúvel em ácidos, bases não oxidantes e solventes orgânicos, é definida como querogênio e a fração solúvel em solventes orgânicos é chamada betume (FORSMAN et al., 1958; BEHAR et al., 1987).

Para qualificar a rocha geradora como boa, é necessário que ocorra o processo de degradação térmica do querogênio, ou seja, o processo de maturação da matéria orgânica que ocorre na natureza (ESPITALIÉ et al., 1977).

As análises de COT e Pirólise (Rock-Eval), tal como todas as análises do âmbito da petrologia e geoquímica orgânica, só puderam ser analisadas e, subsequentemente, interpretadas quando os diferentes tipos de parâmetros foram corretamente integrados. Na realidade, a análise individual dos parâmetros analíticos pode conduzir a interpretações errôneas das amostras analisadas.

Tissot e Welte (1984) estabeleceram, quanto ao COT e à Pirólise (Rock-Eval), uma classificação, que dentro do que já foi inicialmente referido, permite efetuar uma primeira apreciação do potencial das possíveis rochas geradoras. O COT é, comumente, usado para definir o potencial petrolífero das potenciais rochas geradoras, como pode-se verificar pela análise da tabela A 1, está intimamente relacionado com as fácies litológicas e que, por sua vez, com as características dos ambientes de deposição.

Tabela A 1 – O COT na avaliação de potenciais rochas geradoras (massa em porcentagem)

Avaliação	% COT em folhelhos	% COT em carbonatos
Pobre	0,00 – 0,50	0,00 – 0,12
Moderados	0,50 – 1,00	0,12 – 0,25
Bom	1,00 – 2,00	0,25 – 0,50
Muito Bom	2,00 – 4,00	0,50 – 1,00
Excelente	>4,00	>1,00

Fonte: Adaptado Tissot e Welte (1984).

A Pirólise (Rock-Eval) consiste em estimar o potencial gerador de petróleo de rochas geradoras através da Pirólise de acordo com um padrão de temperaturas programadas.

Os voláteis são liberados em três fases de temperaturas crescentes, as quais permitem a obtenção de parâmetros como: o pico S1, que representa os hidrocarbonetos livres na rocha; o S2, que representa o potencial gerador de hidrocarbonetos derivados pelo craqueamento térmico primário; o S3, o qual relaciona o dióxido de carbono (CO₂) liberado durante a pirólise, representando a quantidade de oxigênio presente no querogênio; a temperatura máxima (Tmax), é a temperatura em que ocorre a geração máxima de hidrocarbonetos na pirólise. É dada pela temperatura medida no ponto de desenvolvimento máximo do pico S2. Abaixo de 440°C a matéria orgânica é imatura e acima desse valor matura, a partir de 460°C a rocha é senil (SILVA et al., 2011); o índice de hidrogênio (IH = S2/COT x 100), é a proporção de hidrocarbonetos residuais no querogênio (usado para determinar o tipo, a origem e o estado de preservação do querogênio) e o índice de oxigênio (IO = S3/COT x 100). Esses parâmetros são denominados de índices de

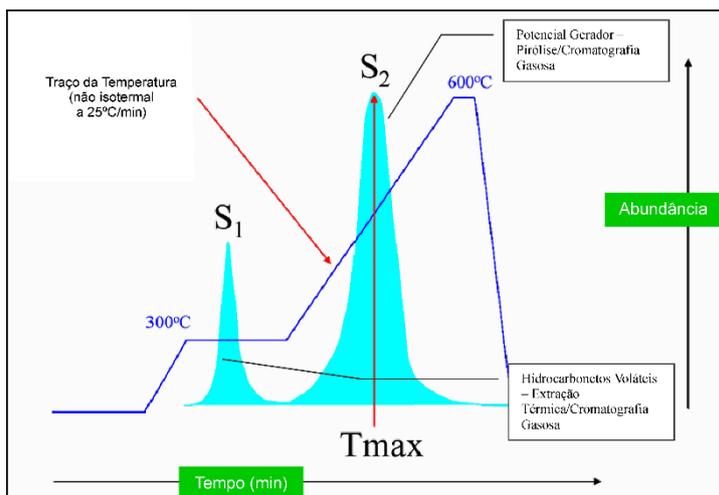
hidrogênio, de oxigênio, de produção e de transformação e informam sobre o tipo de querogênio presente na amostra (SILVA et al., 2011).

A pirólise é um processo simples, rápido e de baixo custo, o que possibilita:

- i) reconhecer os vários tipos de rochas geradoras e estimar o potencial petrolífero destas;
- ii) caracterizar o grau de evolução térmica da matéria orgânica;
- iii) selecionar intervalos para outras análises geoquímicas e determinar zonas com indícios de hidrocarbonetos e possíveis acumulações de petróleo.

A seguir são demonstrados os parâmetros utilizados na interpretação da maturação do querogênio (Figura A 8):

Figura A 8 - Exemplo de uma pirólise programada



Fonte: Silva (2011).

A Pirólise (Rock-Eval) é uma técnica bastante controversa, uma vez que o próprio autor da técnica (ESPITALIÉ ET AL., 1977) defendeu que esta deveria ser utilizada em potenciais rochas geradoras que se encontrem ainda no estado imaturo (tabela A 2). Pois, na realidade, são vários os processos que têm a capacidade de produzir alterações na composição química dos percussores da matéria orgânica sedimentar fóssil.

Tabela A 2 – Parâmetros geoquímicos de avaliação de potenciais rochas geradoras imaturas

Potencial Petrolífero	Matéria Orgânica		
	COT (%)	Pirólise (Rock-Eval)	
		S1 (mg HC/g rocha)	S2 (mg HC/g rocha)
Pobre	0-0,5	0-0,5	0-2,5
Moderado	0,5-1,0	0,5-1,0	2,5-5,0
Bom	1,0-2,0	1,0-2,0	5,0-10,0
Muito Bom	2,0-4,0	2,0-4,0	10,0-20,0
Excelente	>4,0	>4,0	>20,0

Fonte: Adaptado Tissot e Welte (1984).

Estes processos de alterações ocorrem desde o momento da deposição da matéria orgânica, tais como os processos de oxidação e redução, a salinidade da água, a taxa de subsidência, a alimentação (fornecimento) de sedimentos orgânicos e inorgânicos, a temperatura, a fisiografia da bacia, até aos processos deposicionais relacionados com a própria evolução geotérmica, com os fenômenos de alteração térmica artificial induzidos por circulação de fluidos hidrotermais e processos erosivos relacionados com eventos de *uplift* que a bacia tenha sofrido (ESPITALIÉ et al., 1977).

De fato, a Pirólise (Tabela A 3) consiste em uma técnica que determina a composição química, na base dos elementos químicos (carbono, hidrogênio e oxigênio), que existe na matéria orgânica sedimentar fóssil atualmente preservada numa determinada rocha sedimentar.

Tabela A 3 - Parâmetros petrográficos e geoquímicos de avaliação de potenciais rochas geradoras imaturas

Tipo de Querogênio	HI (mgHC/g COT)	S2/S3	Razão atômica H/C
I	>600	>15	>1,5
II	300-600	10-15	1,2-1,5
II/III	200-300	5-10	1,0-1,2
III	50-200	1-5	0,7-1,0
IV	<50	<1	<0,7

Fonte: Adaptado Tissot e Welte (1984).

No presente estudo alguns parâmetros da Pirólise foram fortemente afetados pelos valores baixos de COT e pelo fato da grande parte da matéria orgânica sedimentar fóssil preservadas nos sedimentos ser do grupo de macerais da inertinita. Assim sendo, os valores de S2 são de uma forma geral baixos, o que impossibilitou a determinação dos valores de Tmax em algumas das amostras analisadas (Tabela A 4).

Tabela A 4 - Parâmetros geoquímicos de avaliação de potenciais rochas geradoras imaturas

Estágio de Maturação	Ro (%)	Tmax (°C)	Razão atômica H/C
Imaturo	0,2-0,6	<435	1,5-2,6
Maturo Início	0,6-0,65	435-445	2,6-2,7
Maturo Pico	0,65-0,9	445-450	2,7-2,9
Maturo Tardio	0,9-1,35	450-470	2,9-3,3
Sobrematuro	>1,35	>470	>3,3

Fonte: Adaptado Tissot e Welte (1984).

Isótopos de carbono estáveis ($\delta^{13}\text{C}$)

As análises de isótopos de carbono estáveis ($\delta^{13}\text{C}$) são comumente usados na determinação dos precursores da matéria orgânica sedimentar fóssil, na definição do grau de maturação, assim como, para correlacionar petróleos e as rochas geradoras. No presente trabalho determinaram-se os isótopos estáveis de Carbono Orgânico Total.

É necessário descrever os princípios de atuação dos isótopos de carbono. Assim, sendo para estabelecer a assinatura isotópica de um determinado material é indispensável que se determine a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

A abundância desses elementos foi fixada quando o planeta Terra se formou e, à escala mundial essas quantidades não sofreram alteração. No caso do isótopo leve (^{12}C) é de 98,89% e, no do isótopo pesado (^{13}C) é de 1,11%. No entanto, é possível que ocorram ligeiras alterações na composição isotópica dos materiais durante os processos biológicos, químicos e físicos (GAT, 1996).

Assim sendo, os isótopos de carbono estáveis têm, tal como no caso das várias análises utilizadas no âmbito do presente estudo, que se utilizadas de forma combinada com os outros tipos de análises, para que se consiga obter as interpretações mais corretas dos diferentes elementos em análise.

A análise de carbono estáveis é suportada pelo princípio de determinação da abundância relativa dos isótopos nos diferentes materiais. Esta variação na abundância dos isótopos é expressa usando o delta (δ), de acordo com a equação que se segue:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{1000 \times (\text{Ramostra} - \text{Rpadrão})}{\text{Rpadrão}} (\text{‰})$$

Ra = Razão da Amostra = $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ = quantidade de isótopos pesado / quantidade de isótopos leve.

Rp = Razão do padrão Internacional PeeDee Belemnite (PDB), definido a partir dos fósseis belemnites da Formação Pee Dee do Cretáceo da Carolina do Sul.

Como pode-se verificar pela equação, o ($\delta^{13}\text{C}$) é multiplicado por 1000 devido aos valores muito baixos dos diferentes materiais. O isótopo pesado é o numerador, por isso quando os valores do ($\delta^{13}\text{C}$) são positivos implica que os isótopos da amostra são mais pesados que o padrão e vice versa (GAT, 1996).

De acordo com o padrão internacional, em função do ($\delta^{13}\text{C}$) determinado numa amostra, é possível sugerir uma correlação com os percursores da matéria orgânica sedimentar fóssil. Assim sendo, de acordo com Gat, 1996: quando

- ($\delta^{13}\text{C}$) – MUITO NEGATIVO deficiente em ^{13}C , isto é, em isótopos pesados, ou seja, $\leq -26\text{‰}$ indicam matéria orgânica fortemente representada por organismos marinhos,
- ($\delta^{13}\text{C}$) – MEDIANAMENTE NEGATIVO, ou seja, > -26 e $\geq -21\text{‰}$ indicam mistura de diferentes tipos de matéria orgânica, representada, majoritariamente, por esporos, grãos de pólen, cutículas e madeiras,
- ($\delta^{13}\text{C}$) – MENOS NEGATIVO enriquecido em ^{13}C , isto é, em isótopos pesados, ou seja, $> -21\text{‰}$ indicando matéria orgânica, majoritariamente, representados por madeiras.

Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa

A técnica de cromatografia gasosa é realizada em amostras de extratos orgânicos e do extrato oleoso. No óleo, permite a separação e a identificação dos compostos mais abundantes em um petróleo, ou seja, as parafinas (principalmente as lineares e as ramificadas). Após a separação dos compostos, se faz necessário identificar esses componentes através da cromatografia gasosa (LOPES et al., 2008).

Os *n*-alcanos ramificados de médio peso molecular (C₉ a C₂₅) são conhecidos como isoprenóides. Isto é, compostos saturados derivados do isopreno. Eles possuem um radical metila ligado a cada 4 átomos de carbono da cadeia linear e têm como precursores biológicos a cadeia lateral da molécula da clorofila e arqueobactérias (TREIBS, 1936 *apud* PETERS; MOLDOVAN, 1993). Os isoprenóides mais abundantes no petróleo são o pristano (2, 6, 10, 14 tetrametil pentadecano – C₁₉) e o fitano (2, 6, 10, 14 tetrametil hexadecano – C₂₀), pois juntos somam mais que 55% de todos os isoprenóides acíclicos (TISSOT; WELTE, 1984).

No perfil cromatográfico estão representadas as principais feições, que caracterizam um extrato orgânico/oleoso dentro desse procedimento analítico, seguem alguns exemplos:

- Envelope: é uma linha imaginária que liga o topo das linhas dos *n*-alcanos, sua forma pode indicar paleoambiente deposicional;
- Pico de maior abundância relativa: indica a qualidade da matéria orgânica predominante na formação do óleo;
- Relação dos *n*-alcanos/isoprenóides: como exemplo, os isoprenóides possuem uma abundância relativa mais significativa de que os *n*-alcanos em ambientes mais salinos do tipo evaporítico;

A relação entre alcanos normais com massa molecular baixa e massa molecular elevada permite estabelecer correlações com a origem da matéria orgânica (Tabela 5). O predomínio dos alcanos normais com massa molecular baixa ($\leq n$ -C₂₂, máximos nos C₁₅ e C₁₇) indiciam que a matéria orgânica precursora seria proveniente de algas e bactérias. O predomínio dos alcanos normais com massa elevada ($\geq n$ -C₂₃, máximos nos C₂₃, C₂₅, C₂₇ ou C₂₉) sugerem proveniência de

matéria orgânica rica em plantas superiores (Tabela A 5). Uma exceção à relação estabelecida são as algas *Botryococcus* de água doce, encontradas nesse estudo, as quais apresentam alcanos normais superiores a n-C23 (máximos no C29) (HUANG; MEINSCHEIN, 1979). No entanto, faz-se notar que esta avaliação começa a ficar comprometida quando a rocha em análise está imatura.

Tabela A 5 – Relação entre os alcanos normais com massa molecular baixa e proveniência da matéria orgânica

Relação Alcanos	n-Alcanos	Proveniência da Matéria Orgânica
Alcanos Normais com Massa Molecular Baixa	(\leq n-C22, máximos nos C15 e C17)	Algas e Bactérias
Alcanos Normais com Massa Molecular Elevada	(\geq n-C23, máximos nos C23, C25, C27 ou C29)	Plantas Superiores

Fonte: Adaptado Tissot e Welte (1984).

A razão Pr/Ph é normalmente, usada para inferir sobre a origem da contribuição da matéria orgânica e respectivas condições de deposição (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Se essa razão Pr/Ph for $<1,0$ indicam condições de deposição redutora, enquanto os valores de $Pr/Ph > 1,0$ indicam condições de deposição oxidantes. Valores de $Pr/Ph < 0,6$ sugere condições de deposição redutoras, normalmente ambientes de deposição hipersalinos ou carbonatados em que o fitol é convertido em fitano. Valores de $Pr/Ph > 3,0$ sugerem *input* de matéria orgânica terrígena, sob condições oxidantes em amostras que estão maduras. No, entanto, estes parâmetros têm que ser usado com cuidado, uma vez que, esta razão aumenta com a maturação térmica e algum pristano e fitano podem formar-se a partir de outras fontes e não só do fitol durante a diagênese (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

As razões isoprenóides/n-parafinas (Pr/n-C17 e Ph/n-C18) são algumas vezes usados para definir as condições de deposição, em que valores de $Pr/n-C17 < 0,5$ sugerem rochas que se depositaram em condições de mar aberto, enquanto que valores de $Ph/n-C18 > 1$ sugere condições mais continentais (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Lembrando que se deve usar com cuidado essas razões por elas diminuírem com a maturação térmica e são afetadas pela biodegradação, uma

vez que as n-parafinas são os primeiros a serem atacados pelas bactérias aeróbicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A razão (Pr/n-C17/Ph/n-C18) é comumente utilizada, pois é menos afetada pela maturação térmica e é ainda usada para ajudar a definir o grau de maturação das rochas. Valores de Pr/n-C17>3 e valores de Ph/n-C18>1 sugerem rochas caracterizadas por matéria orgânica terrestre formadas em condições oxidantes e que estão imaturas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

As análises cromatográficas associadas à espectrometria de massa têm sido comumente utilizadas na análise dos biomarcadores. Assim sendo, os biomarcadores também designados por marcadores biológicos consistem em fósseis moleculares, cujas estruturas complexas revelam mais informações sobre suas origens do que outro componente (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

O estudo dos biomarcadores saturados foi utilizado para realização das correlações entre origem, maturidade termal e biodegradação dos extratos orgânicos e oleosos extraídos das rochas da Sub-Bacia de Tucano Norte e exsudações na Bacia de Jatobá.

Os biomarcadores apresentam características únicas, que os permitem ser considerados como tal, nomeadamente: apresentam características indicando que derivam de organismos vivos; estes componentes existiam em concentrações elevadas e distribuídas nos organismos vivos; e estes mesmos componentes são quimicamente estáveis durante a sedimentação e subsidência inicial (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Os biomarcadores são, normalmente, utilizados para estabelecer correlações genéticas, suportadas no princípio que a composição dos componentes orgânicos numa rocha geradora é transmitida para o petróleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Uma vantagem na utilização da correlação dos biomarcadores, quando comparada com outros parâmetros, reside no fato de se utilizar uma grande variedade de componentes específicos. Adicionalmente, a interpretação dos biomarcadores é comumente efetuada com base num grande número de parâmetros. A análise individual só terá significado caso concorde com a interpretação atingida com outros biomarcadores, com outros parâmetros geoquímicos não biomarcadores e com os cenários geológicos estabelecidos para a área de estudo.

Mas ainda, independentemente dos parâmetros utilizados para efetuar o estudo será importante sempre lembrar uma regra básica: “Uma correlação positiva não é necessariamente uma confirmação de que as amostras estão geneticamente relacionadas”, por outro lado, “Uma correlação negativa é uma evidência forte da falta de relação genética de amostras” (PETERS, MOLDOWAN, 1993). Neste contexto, as correlações efetuadas entre amostras só serão confiáveis quando são utilizados mais parâmetros. A análise multiparamétrica utilizando parâmetros biomarcadores e não biomarcadores é o procedimento correto para que se atinja uma interpretação segura.

As análises por cromatográficas gasosas/espectrometria de massa foram efetuadas em relação aos hidrocarbonetos saturados, especificadamente, os n-alcenos, os esteranos e, por último, os terpanos tricíclicos e os hopanos.

Tendo como ponto de partida que os diferentes componentes sofrem alterações distintas em função da degradação quer biogênica como termogênica, serão analisados um conjunto de parâmetros que se mantiveram mais estáveis ao longo da ação dos diferentes processos a que foram submetidos e, que de uma forma geral, são identificados numa grande maioria das amostras analisadas em cada uma das formações aqui exibidas.

Assim sendo, as análises serão apresentadas, tal como nas análises anteriormente referidas, em função da sequência estratigráfica, em que serão discutidas as diferentes oscilações de cada um dos parâmetros ao longo de toda a extensão das bacias, isto é, em que as diferentes formações afloram. Para que se compreenda as alterações ocorridas nos diferentes parâmetros dos biomarcadores por formação e ao longo de toda a extensão das bacias, isto é, em que diferentes formações afloram, neste subcapítulo os parâmetros serão analisados de forma individual.

No subcapítulo subsequente será efetuada a integração de todos os parâmetros biomarcadores e não biomarcadores para que seja realizada a interpretação final das unidades estratigráficas da Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá.

Os biomarcadores são comumente utilizados para estabelecer correlações no que diz respeito à origem da matéria orgânica, aos ambientes de deposição, permitem definir os estágios de maturação, assim como o grau de biodegradação das amostras.

A utilização mais comum de alguns dos componentes identificados cromatograficamente que serão usados como não biomarcadores e biomarcadores no âmbito do presente trabalho.

Biomarcadores Saturados para Estudos de Origem

Os biomarcadores característicos para origem, do extrato orgânico e do óleo extraído dos folhelhos e arenitos respectivamente, são organismos que correspondem a plantas superiores, fitoplâncton, zooplâncton, algas e bactérias. Sua distribuição depende do tipo de fonte de matéria orgânica e de seu grau de preservação. Sua concentração em óleos e betumes é baixa e se identificam mediante a análise de cromatografia de gases acoplada a massas. Para isso se obtém as distribuições denominadas fragmentogramas ou cromatogramas de massas, com relação massa/carga (m/z) específicas (PETERS, WALTERS, MOLDOWAN; 2005).

Biomarcadores Saturados para Estudos de Maturidade Termal

A maturação é um parâmetro importante para compreender a evolução do petróleo na Bacia sedimentar. Consiste no avanço das transformações sofridas pelo querogênio e o petróleo sob condições crescentes de soterramento e temperatura resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves, e pode ser monitorado por uma série de indicadores geoquímicos, conhecidos como parâmetros de maturação térmica (TISSOT; WELTE, 1984).

Biomarcadores Saturados para Estudos de Biodegradação

A princípio, a biodegradação dos óleos no reservatório é evidenciada pela presença do NOR25H. Este composto pode estar relacionado ao trabalho microbiano e processos de *waterwashing*. A presença de microrganismos associada a fatores como os nutrientes e a percolação de água, tamanho do grão e litologia, temperatura, salinidade e pH, são fatores controladores da biodegradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Uma forma de degradação mais extrema ocorre através de evaporação e oxidação de exsudações de óleos em superfície, essas são sempre biodegradadas e também oxidadas por processos inorgânicos. Compostos voláteis são perdidos por evaporação, conseqüentemente estes óleos são sempre pesados, enriquecidos em compostos NSO e com aparência de asfalto. Se a oxidação e erosão continuarem, muitos dos componentes dos óleos são removidos ou destruídos (BLANC; CONNAN, 1994).

O índice Homohopano (C35/C31 a C35) é normalmente usado como um indicador do potencial redox de sedimentos marinhos. Embora, valores elevados do homohopano C35 sejam, comumente, associadas a carbonatos marinhos ou evaporitos, este fenômeno deve ser considerado como um indicador geral de condições marinhas fortemente redutoras. Este parâmetro é afetado pela maturação térmica, isto é, diminui com o aumento da maturação.

$$C35 = \frac{H35s + H35r}{\sum H31s \text{ a } H35r}$$

(Saturados 191)

↙

Exceto Gamacerano

O índice Gamacerano (GAM/C30 HOPANO) é usado para definir as condições salinas dos ambientes de deposição marinhos e terrestres. O gamacerano é formado, provavelmente, a partir da redução do *tetrahymanol* um lipídio que substitui os esteroides das membranas de alguns protozoários e bactérias fototróficas. O gamacerano é mais resistente a biodegradação que os hopanos. Índices de gamacerano elevados indicam condições de deposição fortemente redutoras, em que a coluna de água se apresenta estratificada, induzindo um aumento da salinidade da água (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

O índice gamacerano em todo o tipo de amostra analisada (petróleo e/ou extrato de rocha) quando apresentam valores baixos (0,1-0,3) indicam ambientes de deposição com salinidade baixa. Se os valores do índice gamacerano variam entre 0,2 e 0,06 indicam que os sedimentos se formaram em ambientes de água doce, ricos em matéria orgânica do tipo II. Se o valor do índice gamacerano variar entre 0,14 e 0,6 indica ambientes de deposição de água salgada, ricos em matéria orgânica do tipo I. Este índice não altera com a maturação.

$$\text{Índice Gamacerano} = \frac{GAM}{H30} \quad \boxed{\text{(Saturados 191)}}$$

Durante o processo de maturação de óleos, alguns compostos como os biomarcadores costumam ser preservados. Os biomarcadores (SEIFERT; MOLDOWAN, 1981), também conhecido pelo termo “fósseis geoquímicos” (EGLINTON; CALVIN, 1967), são produtos naturais que durante a diagênese e a catagênese perdem alguns de seus grupos funcionais, os quais permanecem intactos, sendo então possível estabelecer uma relação “precursor-produto”.

Os biomarcadores são compostos orgânicos complexos compostos por carbono, hidrogênio e outros elementos. São úteis porque as suas estruturas complexas revelam muitas informações sobre a origem e a história geológica do material em que é encontrado (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

O estudo de biomarcadores é muito utilizado na Geoquímica de Reservatórios, que tem como alvo à caracterização química dos fluidos armazenados em determinada acumulação de petróleo (água, óleo e gás), identificando e explicando sua variabilidade composicional e as interações com as rochas reservatórios com o objetivo principal de melhorar as estratégias de exploração (LOPES et al., 2008). Várias das acumulações das bacias petrolíferas brasileiras resultam da mistura de óleos, cujas alterações podem ser avaliadas com a detecção desses fósseis químicos presentes em amostras de óleos e rochas (PETERS, WALTERS, MOLDOWAN; 2005).

Neste estudo as razões dos biomarcadores saturados foram utilizadas para realização das correlações entre origem, maturidade termal e biodegradação dos extratos orgânicos e oleosos extraídos das rochas da Sub-Bacia de Tucano Norte e exsudações na Bacia de Jatobá para identificação do sistema petrolífero da região.

Os biomarcadores característicos para origem, do extrato orgânico e do óleo extraído dos folhelhos e arenitos respectivamente, são organismos que correspondem a plantas superiores, fitoplâncton, zooplâncton, algas e bactérias. Sua distribuição depende do tipo de fonte de matéria orgânica e de seu grau de preservação. Sua concentração em óleos e betumes é baixa e se identificam mediante a análise de cromatografia de gases acoplada ao espectrômetro de massa. Para isso se obtém as distribuições denominadas fragmentogramas ou

cromatogramas de massas, com relação massa/carga (m/z) específicas (PETERS, WALTERS, MOLDOWAN; 2005).

A maturação é um parâmetro importante para compreender a evolução do petróleo na bacia sedimentar. Consiste no avanço das transformações sofridas pelo querogênio e o petróleo sob condições crescentes de soterramento e temperatura resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves, e pode ser monitorado por uma série de indicadores geoquímicos, conhecidos como parâmetros de maturação térmica (TISSOT; WELTE, 1984).

Os esteranos contêm de 27 a 29 átomos de carbono e são utilizados na determinação do paleoambiente deposicional (HUANG; MEINSCHEIN, 1979). Entre os precursores dos esteranos, os mais abundantes são os colestanos C27 que podem ser indicativos de predomínio de organismos fitoplanctônicos marinhos; os ergostanos C28 que comumente estão em menor abundância, podem indicar uma contribuição algálica lacustre; e, por fim, os estigmastanos C29 apontam ser provenientes de vegetais superiores (HUANG; MEINSCHEIN, 1979).

A Razão hopanos/esteranos é utilizada para determinar a contribuição relativa de matéria orgânica procariota (bactéria) versus eucariotas (principalmente algas e plantas superiores) nas rochas geradoras (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Para paleoambiente marinho com contribuição de plâncton e/ou algas o valor da razão HOP/EST é menor 5 e HOP/EST entre 4 e 7, indicam deposição paleoambiental transicional com contribuição de matéria orgânica terrestre (REGATO, 2008).

A princípio, a biodegradação dos óleos no reservatório é evidenciada pela presença do NOR25H. Este composto pode estar relacionado ao trabalho microbiano e processos de *water washing*. A presença de microrganismos associada a fatores como os nutrientes e a percolação de água, tamanho do grão e litologia, temperatura, salinidade e pH, são fatores controladores da biodegradação (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Uma forma de degradação mais extrema ocorre através de evaporação e oxidação de exsudações de óleos em superfície, essas são sempre biodegradadas e também oxidadas por processos inorgânicos. Compostos voláteis são perdidos por evaporação, conseqüentemente estes óleos são sempre pesados, enriquecidos em compostos NSO e com aparência de asfalto. Se a oxidação e erosão continuarem, muitos dos componentes dos óleos são removidos ou destruídos (BLANC; CONNAN, 1994).

O estudo isotópico é uma técnica auxiliar que tem se destacado na interpretação de dados geoquímicos, que também pode ser usado na correlação rocha geradora – óleo. O valor da relação isotópica do carbono do petróleo se dá em função da origem do material orgânico, do fracionamento ocorrido durante sua formação e das modificações ocorridas ao longo do seu percurso no sistema petrolífero fornecendo subsídios importantes para a compreensão e interpretação de problemas referentes a origem, geração, migração e alteração do petróleo (CERQUEIRA, 2015).

E no âmbito da estratigrafia, a Palinoestratigrafia possibilita o estudo de seqüências e bacias sedimentares, em várias vertentes aplicadas a datação de sedimentos e a sua correlação a grandes distâncias, apoio na elaboração de cartas estratigráficas e de modelos geológicos-estruturais e geodinâmicos, permitindo que esta área científica seja de alta relevância para a estratigrafia de alta resolução e para as reconstituições paleogeográficas das bacias.

Do ponto de vista econômico, a Palinoestratigrafia tornou-se uma metodologia muito importante aplicada à pesquisa e prospecção de recursos minerais, nomeadamente, de hidrocarbonetos (gás natural e petróleo e na pesquisa de jazidos minerais).

São escassas as publicações tanto estratigráficas quanto palinológicas focando especificamente sobre a Formação Santa Brígida como um todo, e particularmente sobre o Membro Ingá. A maioria provém de publicações internas da Petrobras num contexto integrado sobre as Bacias do Recôncavo e Tucano, e mais recentemente publicações sobre as fácies eólicas do Membro Caldeirão descritas em Costa et al., 2007. Sobre a Formação Santa Brígida, de modo geral, se destacam as publicações de Brazil (1948); Ghignone (1963); Costa et al. (2007); Dino & Uesugui (1986); Jones (2015) e Conceição et al. (2018). Isto certamente devido ao pouco interesse na formação, em termos exploratórios para hidrocarbonetos aliado ao fato de possuir ocorrência muito restrita em área e da existência de raros afloramentos.

Nesta dissertação será feita uma análise resumida, com base no conceito de sistemas petrolíferos, enfatizando rocha geradora, rochas reservatórios e selantes, trapas, geração, migração e acumulação do petróleo. Além do sincronismo entre a migração e a formação da trapa e demonstrar a existência do sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) através de parâmetros geoquímicos e isotópicos.

APÊNDICE B

Quadro com todas as amostras usadas no estudo

Quadro 1 B – Relação das identificações das amostras coletadas nas 04 (quatro) campanhas de campo com informações sobre Campanha, Bacia, Ponto e localização

CAMPANHA	BACIA	FORMAÇÃO	PONTO / AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
CAMPO 1 (29/09 a 02/10/2014)	Sub-Bacia de Tucano Norte/ Graben de Santa Brígida	Fm. Santa Brígida/Mb Ingá	Afloramento 01/TNSB-01A (folhelho escuro silicificado)	Saída da Cidade de Santa Brígida (atrás do posto de gasolina) 9° 44' 14,8" S 38° 8' 4,2" W
			Afloramento 03/TNSB-01B (Siltito silicificado)	Fazenda Barriga 9° 40' 33,2" S 38° 12' 28,6" W
	Bacia de Jatobá	Arenitos do Juro-cretáceo	Afloramento 02/JC-00 (arenito)	Estrada Inajá-Ibimirim (cerca de 28 Km de Inajá) 8° 41' 19,3" S 37° 40' 50,1" W
CAMPO 2 (17/03 a 21/03/2015)	Bacia de Jatobá	Arenitos do Juro-Cretáceo	JC-01 A arenito	Estrada Inajá-Ibimirim (cerca de 20 Km de Ibimirim) 8° 40' 47,4" S 37° 40' 28,5" W
			JC-01 B arenito	
			JC-01 C arenito	
			JC-01 D arenito	
			JC-01 E arenito	
			JC-01 F arenito	
			JC-01 G arenito	
			JC-01 H arenito	
			JC-01 I arenito	
			JC-01 J arenito	
	JC-01 L arenito			
	Sub-Bacia de Tucano Norte/ Graben de Santa Brígida	Fm. Santa Brígida/Mb Ingá	TNSB-02 A folhelho	Rodovia Trevo BR-110 para Cidade de Santa Brígida (lado sul da rodovia) 9° 44' 10,1" S 38° 9' 42,1" W
			TNSB-02 B folhelho	
TNSB-02 C folhelho				
TNSB-03 A folhelho			Estrada para Faz. Barriga/Riacho Quixabeira 9° 43' 58,3" 38° 7' 50,3"	

CAMPANHA	BACIA	FORMAÇÃO	PONTO / AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
CAMPO 3 (11 a 16/12/2016)			TNSB-04 A folhelho	Fazenda Barriga/Riacho Quixabeira 9° 40' 33,2" S 38°12' 28,6" W
			TNSB-04 B folhelho	
			TNSB-05 A Silexito	Pedreira na Faz. Barriga 9° 40' 31,7" S 38° 12' 27,5" W
			TNSB-05 B Silexito	
			TNSB-05 C Silexito	
			TNSB-06 A Silexito	Entrada da Cidade de Santa Brígida 9° 44' 17,5" S 38° 8' 8,5" W
			TNSB-06 B Silexito	
		TNSB-06 C Silexito		
		Curituba	CRTB 09 A folhelho	Estrada para Curituba 9° 38' 58,7" S 37° 58' 42,8" W
		Fm. Santa Brígida/ Mb Ingá	TNSB 10 A Silexito	Fazenda a W da cidade de Santa Brígida 9° 43' 52" S 38° 16' 38" W
Bacia de Jatobá	Arenitos do Juro- Cretáceo	JC11A - Arenito	Km 19 da PE 336 (20 km da cidade de Ibimirim) 8° 41' 21,9" S 37° 40' 49,6" W	
JC11B - Arenito				
JC11C - Arenito				
JC11D - Arenito				
JC11E – Folhelho vermelho				
Sub-Bacia de Tucano Norte/Graben de Santa Brígida	Formação Santa Brígida/membro Ingá	TNSB 12A - Silexito	Fazenda Barriga 8 km a norte de Sta Brígida Entrada no Km 33 da BA 402 9° 40' 33,1" S 38° 12' 28,7" W	
TNSB 12B – Silexito				
TNSB 12C – Silexito				
TNSB 12D – Folhelho				
TNSB 12E - Siltito				
TNSB 12F – Folhelho				

CAMPANHA	BACIA	FORMAÇÃO	PONTO / AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
			TNSB 12G - Folhelho	
			TNSB 12H - Siltito	
			TNSB 13A – Siltito	Baixa da Jurumeira 9° 40' 22,0" S 38° 12' 14,1"W
			TNSB 13B - Argilito	
			TNSB 13C – Folhelho	
			TNSB 13D - Folhelho	
			TNSB 14A - Folhelho	Fazenda Baixa da Areia 9° 40' 06,6" S 38° 10' 02,0"W
			TNSB 14B - Folhelho	
			Ponto 15 (sem amostra)	Drenagem do Riacho Barbudinho 9° 43' 17,8" S 38° 7' 5,3" W
			TNSB 16A – Folhelho	Trincheira perto de Tacaratu, na drenagem do Riacho Baixa da Quixabeira 9° 41' 08,0" S 38° 06' 17,9"W
			TNSB 16B – Folhelho	
			TNSB 16C – Folhelho	
			TNSB 16D - Folhelho	
			TNSB 16E - Folhelho	
			TNSB 17A - Folhelho	Drenagem do Riacho Barbudinho 9° 43' 18,5" S 38° 07' 35,8"W
			TNSB 17B - Dolomito	
			TNSB 17C - Arenito	
			TNSB 18A - Siltito	Entrada da cidade de Santa Brígida Coordenadas: 9° 44' 16,3" S 38° 08' 04,9"W
			TNSB 18B – Siltito	
			TNSB 18C – Siltito	
			TNSB 18D - Siltito	
			TNSB 19A - Folhelho	Drenagem do Riacho Barbudinho Coordenadas: 9° 43' 29,9" S 38° 07' 34,2"W
			TNSB 20A - Dolomito	Drenagem do Riacho da Quixabeira 9° 42' 01,1" S 38° 06' 51,7"W
			TNSB 20B – Dolomito	
			TNSB 21A - Folhelho	Trincheira na localidade de Ingazeira 9° 40' 52,2" S 38° 06' 27,5"W
			TNSB 21B - Folhelho	

CAMPANHA	BACIA	FORMAÇÃO	PONTO / AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
			TNSB 22A - Folhelho	Trincheira na casa do "Sr. Cesário" (Cont. do ponto 16) 9° 41' 13,9" S 38° 05' 59,3" W
CAMPO 4 (08 A 14/07/2018)	Sub-Bacia de Tucano Norte/Graben de Santa Brígida	Formação Santa Brígida/membro Ingá	Ponto 23 (sem amostra)	No poço SB 02 9° 41' 50,9" S 38° 12' 49,2" W
			Ponto 24 (sem amostra)	No poço SB 04 9° 42' 21,2" S 38° 07' 21,0" W
			TNSB 25A - Dolomito	Fazenda a Norte de Santa Brígida 9° 42' 16,5" S 38° 07' 00,20" W
			TNSB 25B - Folhelho	
			TNSB 25C - Dolomito	
			TNSB 26A - Silexito	Fazenda a Norte de Santa Brígida 9° 43' 15,7" S 38° 07' 34,50" W
			TNSB 27A -	Drenagem do Riacho Barbudinho 9° 42' 55,9" S 38° 07' 19,9" W

CAMPANHA	BACIA	FORMAÇÃO	PONTO / AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
			<p>TNSB 17.1C1 - Arenito TNSB 17.1C2 - Folhelho TNSB 17.1C3 - Arenito TNSB 17.1C4 - Folhelho TNSB 17.1C5 - Arenito TNSB 17.1C6 - Folhelho TNSB 17.1C7 - Dolomito TNSB 17.2C1 - Arenito TNSB 17.2C2 - Folhelho TNSB 17.2C3 - Arenito TNSB 17.2C4 - Folhelho TNSB 17.2C5 - Arenito TNSB 17.2C6 - Folhelho</p>	<p>Trincheira na drenagem do Riacho Barbudinho 9° 43' 18,5" S 38° 07' 35,8" W</p>
	Bacia de Jatobá	Arenitos do Juro-Cretáceo	JC-P1 Arenito	<p>Estrada Inajá-Ibimirim (cerca de 20 Km de Ibimirim) 8° 40' 47,4" S 37° 40' 28,5" W</p>
			JC-P2 Arenito	

Fonte: Autora 2019.

APÊNDICE C

Continuação dos materiais e métodos desenvolvidos nessa dissertação

4.3.2 COT e Pirólise (Rock-Eval) **RETIRAR ESSA NUMERAÇÃO , pois o apêndice não faz parte do capítulo da dissertação**

4.3.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

Para analisar quantitativamente o teor de matéria orgânica das rochas argilosas essas foram maceradas e peneiradas a 80 mesh. Em seguida, foram colocadas em barcas de filtração de porcelana (1 grama) e tratadas com 1ml de ácido clorídrico (HCl – 6M), para descarbonatação (remoção dos carbonatos), até não haver mais borbulhamento da amostra. Imediatamente foram lavadas com água fervente para retirada do HCl e secas. Posteriormente, foram levadas à combustão em um analisador elementar da marca LECO 628CN. Para determinar teores de (COT) por combustão no analisador de carbono. Aproximadamente 0,1 g de amostra é queimada, e o CO₂ produzido, analisado usando detector infravermelho. A massa de COT é convertida para percentagem de carbono baseada na massa de amostra analisada.

4.3.2.1 Pirólise (Rock-Eval)

A pirólise foi realizada no equipamento *Rock-Eval* VI. O método consiste no aquecimento de rocha pulverizada de 300°C a 600°C, num período de aproximadamente 25 minutos para as análises. Neste equipamento, durante a análise são obtidos os picos (S1, S2 e S3) em diferentes faixas de temperatura e o T_{max}.

As amostras foram maceradas e peneiradas aproximadamente 80 mg a 80 mesh e 1mg de amostra acondicionada em um cadinho de material tipo Incoloy é aquecida em atmosfera de hélio inerte. A temperatura foi aumentada até 350°C e foi medido o S1 em torno de 10 minutos, depois até 600°C sendo identificado o pico S2 e o T_{máx}. Após esse aquecimento, o querogênio libera CO₂ medindo assim o seu teor (CO₂) na amostra, que é representado pelo pico S3.

4.3.3 Extração Soxhlet

Para a extração da Matéria Orgânica Solúvel (MOS) e do extrato oleoso foram usados aproximadamente 100 g de rochas geradoras (Folhelhos) e rochas reservatório (Arenitos e Dolomitos). O material orgânico solúvel foi extraído das amostras que apresentaram maiores teores de COT e as amostras contendo óleo exsudado foram extraídos os extratos oleosos. As amostras foram pesadas e inseridas em cartuchos de papel filtro para a extração em aparato de *Soxhlet* com 150 ml de diclorometano, por 32 horas. Após o processo de extração foram adicionados fios de cobre, previamente ativados com HCl (1 molar, o cobre foi lavado com água destilada, Acetona, *n*-hexano e diclorometano), ao extrato para remoção do enxofre. Em seguida, os extratos contidos no balão foram concentrados através da evaporação do diclorometano no evaporador rotatório, para serem analisados pelo cromatógrafo gasoso.

4.3.4 Cromatografia Gasosa do Óleo Total (*Whole Oil*)

Os extratos foram analisados utilizando o cromatógrafo a gás (CG), marca Agilent 7890B, acoplado com o detector de ionização de chama (FID). O método de *fingerprint whole oil*, desenvolvido por Kaufman, Ahmed e Elsinger (1990) tornou possível a identificação da variação composicional em extratos oleosos a partir do resultado da cromatografia da fase gasosa. Neste estudo foram analisadas amostras de betumes e óleos extraídos respectivamente de rocha geradora e reservatório. Para o procedimento da análise foi injetada a amostra de betume/óleo no cromatógrafo de fase gasosa com um detector de ionização de chama (CG-DIC). O gás de arraste foi o hidrogênio (pureza > 99,999%) com fluxo constante de 1 ml min⁻¹. A temperatura do injetor foi 300°C e as injeções foram feitas no modo “splitless”. A rampa de temperatura usada para o forno foi 40°C por 2 min., aumentando a uma taxa de 10°C/min. até 300°C onde permanece por 12 min. (tempo total de análise 40 minutos), à coluna capilar de sílica fundida DB-1 (15m x 0,25mm x 0,25µm).

4.3.5 Coluna de Purificação e Fracionamento

A quantidade usada para fracionamento em compostos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (NSO), dos extratos oleosos foi < 0,02ml. Através da cromatografia de absorção em coluna de vidro preenchida até a altura de 12 cm de sílica 100% ativada. A amostra foi misturada com a alumina e adicionadas na parte superior da coluna. As três frações foram separadas com a seguinte eluição consecutiva de solventes: hidrocarbonetos saturados (F1) foram eluídos com 30 ml de *n*-hexano; hidrocarbonetos aromáticos (F2) com 30 ml de um mistura 4:1 de *n*-hexano:diclorometano; e, por fim, a terceira fração (F3) combinado pelos os compostos NSO que é retirada com 40 ml de uma mistura 4:1 de diclorometano: metanol. As frações coletadas em balões distintos foram transferidas para vials, previamente pesados, e o solvente foi removido em temperatura e pressão ambiente. As frações F1 (saturados) foi posteriormente eluídas com solvente *n*-hexano para detecção de biomarcadores através da técnica CG-EM.

4.3.6 Identificação e Quantificação dos Biomarcadores

A cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa foi usada para a identificação dos compostos saturados, foi injetada 1µL de extrato em um cromatógrafo de fase gasosa da Agilent modelo 7890B acoplada a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5977A. A injeção foi realizada em modo splitless a uma temperatura de 280°C. O gás de arraste utilizado é o Hélio comum fluxo 1 mL.min⁻¹. A coluna usada foi um DB5-MS de dimensões 60 m x 0,25 µm x 0,25 µm x 0,25µm, para a quantificação dos biomarcadores saturados. Para as análises dos compostos saturados, a rampa de temperatura utilizada teve temperatura inicial de 55°C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de 20°C/min. até 180°C, e posteriormente até 310°C a uma taxa de 1,3°C/min, permanecendo na temperatura de 310°C por 12 minutos. O tempo total da análise foi de 221,25 minutos. O espectrômetro de massas permaneceu a uma temperatura de 250 °C na interface e a multiplicadora de elétrons operando a 70 eV. Os compostos saturados foram identificados através do monitoramento dos m/z 191, 217 e 259. O tempo de eluição de cada composto biomarcador foi baseado em literaturas específicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), sendo sua quantificação efetuada de forma absoluta.

4.3.7 Isótopos Estáveis de Carbono Orgânico

Aproximadamente 100 mg de amostra pulverizada de rocha geradora e reservatório foram tratadas com 20 ml HCl concentrado durante 2 horas na atmosfera do dessecador. Posteriormente, 50 mg de amostra descarbonatada foi acondicionada em cartuchos de estanho (5 por 9 mm) e submetidos a análise por espectrometria de massas acoplado a cromatografia gasosa, PDZ-Europa modelo GLS 20-20, usando o método de Gat (1996).

4.3.8 Palinoestratigrafia

O procedimento iniciou-se com a remoção da superfície com evidência de oxidação ou de alteração. Foi pesado 40 gramas de amostras de folhelhos fragmentadas em almofariz de ágata entre 1 e 2,8mm e colocadas em bécker de polipropileno de 1000mL, onde foram submetidas a ataques com ácidos inorgânicos, com o intuito de remover a fração mineral, segundo método proposto pelo ICCP, 1998, 2001. Durante cerca de 2 horas, as amostras foram sujeitas a tratamento com ácido clorídrico (HCL), concentrado a 32%. Este primeiro passo permitiu a eliminação total dos carbonatos, e ao fim desse tempo procedeu-se a neutralização do resíduo através da lavagem com água destilada.

O passo seguinte após a neutralização da amostra, foi colocar o resíduo em contato com ácido fluorídrico (HF – concentrado a 40%) para a eliminação dos silicatos. Deixou-se em repouso por 24 horas, e ao fim desse tempo repetiu-se o processo de neutralização com água destilada e descarte da água utilizando-se peneira de 10 μ m.

Após a digestão da fase mineral com auxílio do HCL e HF, o resíduo pode conter minerais secundários como fluoretos insolúveis e sulfetos derivados deste primeiro tratamento. Acidificou-se novamente a amostra com ácido clorídrico e deixou em repouso por 2 horas.

Após neutralização com água, o resíduo foi lavado e filtrado (filtro 15 a 20 μ m), a esse resíduo foi, por último, acrescentada algumas gotas de um dispersante

(hidroxietilcelulose), para facilitar a dispersão das partículas para a montagem nas lâminas, assim como, o seu estudo posterior.

Procedeu-se seguidamente à homogeneização da solução por agitação manual e, com auxílio de uma pipeta distribui-se a amostra palinológica por lâminas de vidro devidamente identificadas, com recurso a um meio de montagem (resina acrílica - Entelan®). O tempo de secagem da resina foi de cerca de 2 horas, após o qual as lâminas definitivas se encontravam prontas para observação ao microscópio.

Para cada amostra foram observadas pelo menos duas lâminas, procedendo-se à identificação e registro de cada palinomorfo ou componente orgânico presente em cada lâmina.

4.3.9 Sistema petrolífero

Um sistema petrolífero é definido por Magoon & Dow (1994) como um sistema natural que abranja uma cozinha de geração, com todo o óleo e todo o gás a ela relacionados, e que inclua todos os elementos e processos geológicos essenciais para a existência de uma acumulação de hidrocarbonetos.

Tais elementos, para além da rocha geradora, incluiriam as rochas reservatórios e selantes bem como as trapas. Já os processos compreendem a geração, migração e acumulação do petróleo e a própria formação das trapas.

Naturalmente, para que ocorra a acumulação de hidrocarbonetos, a existência de tais elementos e interação funcionamento desses processos devem se dar de forma coordenada no tempo geológico. A esse relacionamento temporal entre os elementos e processos chama-se sincronismo, ou timing. Além do sincronismo adequado deverá haver, necessariamente, um balanço de massa positivo ao final dos processos

Elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências da UFBA

Brito, Urânia Catarina Freire Fagundes de.

Caracterização geoquímica do novo sistema petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) para a Sub-Bacia de Tucano Norte e Bacia de Jatobá, Brasil / Urânia Catarina Freire Fagundes de Brito. – Salvador, 2019.

110 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2019.

1. Sistema Petrolífero Santa Brígida-Sergi (?) 2. Sub-Bacia do Tucano Norte 3. Bacia de Jatobá 4. Formação Santa Brígida. I. Brito, Urânia Catarina Freire Fagundes de. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. III. Título.