

Caracterização geoquímica de folhelhos betuminosos da formação Ipubi, bacia do Araripe, NE Brasil

Ricardo Gonçalves de Castro¹
Thales Lúcio Santos da Silva¹
Gelson Luís Fambrini²
João Adauto de Souza Neto²
Ricardo Pereira^{2,*}

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências
Centro de Tecnologia e Geociências
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
CEP 50.740-550

²Departamento de Geologia
Centro de Tecnologia e Geociências,
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
CEP 50.740-550

ricardo.geologia@yahoo.com.br

*Autor correspondente

RESUMO

A Bacia do Araripe é caracterizada predominantemente por sistemas sedimentares continentais, estando relacionada com a fragmentação do Gondwana e formação do Oceano Atlântico Sul. Este trabalho apresenta a caracterização da matéria orgânica presente em quatro amostras de folhelho betuminoso coletadas na Formação Ipubi utilizando análise de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As amostras apresentaram valores elevados de COT, entre 17,20-28,60 %. A caracterização dos folhelhos por pirólise Rock-Eval permitiu a associação da matéria orgânica com querogênio tipo I, sendo a rocha imatura, no entanto dotada de grande potencial gerador de hidrocarbonetos. Parâmetros geoquímicos moleculares e caracterização de biomarcadores por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas nas frações de hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos obtidas dos betumes apontam para uma matéria orgânica imatura depositada em ambiente lacustre, anóxico e hipersalino, mostrando contribuição de algas e vegetais superiores.

Palavras-chave: Folhelho Betuminoso, Formação Ipubi, Bacia do Araripe, Betume, Querogênio.

ABSTRACT

The Araripe Basin is characterized predominantly by continental sedimentary systems related to the fragmentation of Gondwana and formation of the South Atlantic Ocean. This study aims to characterize the organic matter of four samples of bituminous black shale from Ipubi Formation, collected in different mines of gypsum, using total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography (LC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in order to make an interpretation of the environmental conditions during the deposition event. The samples show high values of TOC, and data provided by pyrolysis show a very immature rock endowed with a large hydrocarbon generating potential and classified as Type I kerogen. Gas Chromatography-Mass Spectrometry data obtained from saturated and aromatic fractions, provided parameters and specific compounds that points to an immature organic matter deposited in lacustrine, anoxic and hypersaline environment, showing contribution of algae and higher plants.

Keywords: Black Shale, Ipubi Formation, Araripe Basin, Bitumen, Kerogen.

1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Araripe ocupa uma área de cerca de nove mil quilômetros quadrados, tendo um formato alongado na direção leste-oeste e se localiza geograficamente entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí (Ponte & Ponte Filho 1996). Sua formação e evolução estão relacionadas com os eventos tectônicos que ocorreram durante o Cretáceo e que levaram à fragmentação do Supercontinente Gondwana e a consequente formação do Oceano Atlântico Sul (Neves 1990).

Apesar de ter sido amplamente estudada no que diz respeito ao seu conteúdo fossilífero, existem poucos trabalhos disponíveis na literatura caracterizando a natureza da matéria orgânica depositada junto às formações geológicas que compõem a bacia. Para rochas das formações Ipubi, Crato e Rio da Batateira (*sensu* Neumann, 1999, ou Formação Barbalha, conforme Assine *et al.* (2014), análises por reflectância de vitrinita, determinação dos teores de carbono orgânico total (COT) e análise elementar por meio das razões H/C, O/C, C/N e C/S, permitiram tanto caracterizar a distribuição da matéria orgânica, quanto determinar seu estágio de evolução térmica (Neumann 1999; Neumann *et al.* 2003). Na Formação Romualdo foram caracterizados biomarcadores como o isorrenieratano e seus derivados diagenéticos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), indicando a ocorrência de eventos anóxicos durante a deposição dos sedimentos que compõem esta formação (Heimhofer *et al.* 2008). Pereira *et al.* (2009a, 2009b), utilizando a mesma técnica, também determinaram a composição molecular, origem botânica e modificações diagenéticas de amostras de âmbar provenientes da Formação Crato, a partir da identificação de diversos biomarcadores associados com coníferas (*e.g.*, diterpenoides das classes dos pimaranos, abietanos, kauranos). A aplicação de um conjunto de técnicas organofaciológicas (microscopia de luz branca transmitida e fluorescência, carbono orgânico total, petrografia orgânica, enxofre total, índice de coloração de esporos e reflectância de vitrinita) na análise de rochas das formações Ipubi, Crato, Rio da batateira e Romualdo (Grupo Santana, de Assine *et al.* 2014) permitiu a avaliação tanto da quantidade quanto qualidade da matéria orgânica presente nessas formações, demonstrando que as rochas apresentam bom potencial para geração de

hidrocarbonetos apesar de pouco evoluídas termicamente (Brito 2010, Spigolon *et al.*, 2015, Menezes, 2017)). Posteriormente, outro estudo semelhante foi desenvolvido para rochas da Formação Ipubi, acrescentando ainda informações cromatográficas, dados provenientes de pirólise Rock-Eval e ensaios de hidropirólise (Delgado 2012). Neste, a análise por CG das frações de hidrocarbonetos saturados obtidas após extração e fracionamento de amostras de betume mostrou diferenças na origem e grau de maturação para as amostras analisadas. Foram identificados *n*-alcanos e isoprenoides (pristano e fitano) que permitiram determinar a origem da matéria orgânica como sendo lacustre. No entanto, terpanos, esteranos e compostos aromáticos não foram caracterizados pelos autores. Adicionalmente, dados mais recentes de Fósforo Orgânico dos folhelhos betuminosos da Formação Ipubi indicaram a deposição destes litotipos em ambiente anóxico (até mesmo euxínico, como sugerido por elevadas concentrações de V, de até 817 ppm, com elevado fluxo de matéria orgânica na interface água - sedimento (indicado pelas concentrações de BaO, de até 2 % peso - Souza Neto *et al.* 2013). Lucio *et al.* (2016), por meio do uso de análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, demonstraram a baixa evolução térmica para amostras de folhelhos da Formação Ipubi.

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização geoquímica de quatro amostras de folhelhos betuminosos da Formação Ipubi, de forma a ampliar o atual conhecimento geoquímico referente à Bacia do Araripe e suas rochas potencialmente geradoras de petróleo. Realizou-se um estudo cromatográfico abrangente dos betumes extraídos dos folhelhos, tendo como alvo a caracterização de diversas classes de compostos orgânicos (*n*-alcanos, isoprenoides, terpanos, esteranos e compostos aromáticos) a fim de determinar a origem da matéria orgânica, sua evolução térmica e características do paleoambiente deposicional. Os folhelhos também foram analisados por meio de determinação do percentual de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval, o que permitiu determinar o tipo de querogênio presente e o potencial gerador das rochas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostragem e contexto geológico

A Formação Ipubi é constituída por uma camada evaporítica composta principalmente por anidrita e gipsita, intercalada por camadas de folhelhos escuros betuminosos (Neumann 1999, Assine 2007, Assine et al. 2014). Sua idade foi inicialmente estimada com base em conteúdo palinológico, encontrando-se no intervalo Aptiano-Albiano (125-100,5 Ma) (Coimbra 2002). Recentemente, no entanto, Silva (2017) determinou o intervalo Albiano-Cenomaniano (em torno de 106 M.a.) com base em datação absoluta utilizando o método Re-Os.

As amostragens foram realizadas em frentes de lavra de minas de gipsita em quatro

pontos diferentes da bacia (Figura 1), tendo sido analisadas quatro amostras provenientes uma de cada ponto de coleta. As coordenadas de coleta são apresentadas na Tabela 1, com as respectivas siglas utilizadas para identificação de cada amostra. Todas apresentaram-se como folhelhos negros, betuminosos, associados com fraturas centimétricas preenchidas por gipsita. Estas menos comuns na parte basal dos afloramentos e se tornam mais frequentes à medida que se chega ao topo, culminando no desaparecimento do folhelho e surgimento de uma camada evaporítica formada por gipsita seguida de anidrita.

2.2 Análises de teor de carbono orgânico total

As amostras de folhelhos foram trituradas e peneiradas em peneira Bertel® de 80 Mesh para posterior pesagem. Aproximadamente 250 mg de cada amostra foram submetidas a ataque com solução ácida de HCl:H₂O na proporção 1:1 (v:v)

por 12 horas, seguindo-se de lavagem com água destilada. Após a secagem das amostras, estas foram levadas a um sistema de análise elementar LECO®, modelo SC-632. A temperatura de queima no forno foi de 1350° C.

2.3 Análises por pirólise Rock-Eval

Entre 8-20 mg de amostra foram dispostos em cadinhos de aço inoxidável com tampas porosas, com capacidade máxima de 100 mg e levados ao pirolisador. A pirólise foi realizada em um pirolisador modelo Rock-Eval II (Vinci

Technologies), utilizando-se atmosfera inerte de hélio de alta pureza, com temperatura inicial de 300° C por 3 minutos e taxa de aquecimento a uma razão de 25° C/min até 650° C, mantendo a isoterma por 3 minutos.

2.4 Extração dos betumes e fracionamento por cromatografia líquida

Os folhelhos foram triturados em um moinho de bolas de ágata modelo Pulverisette 7® (Fritsch®) por 15 minutos a 500 rpm. Os betumes foram extraídos com uso de extrator Soxhlet por um período de 24 h, utilizando em torno de 70 mL de diclorometano como solvente. Foram utilizados 15 g de folhelho em cada extração. Após a extração, o betume obtido foi concentrado por meio da evaporação do solvente em um rotaevaporador sob pressão reduzida. A massa de betume extraída de cada amostra foi determinada em balança analítica.

Após a extração, os betumes foram submetidos a fracionamento por cromatografia líquida em coluna de sílica (0,063-0,200 mm, Merck®), ativada por 24 h a 110° C. Utilizou-se em torno de 2,5 g de sílica ativada em suspensão em

10 mL de *n*-hexano. Foram transferidos 100 mg de betume para o topo da coluna cromatográfica, seguindo-se eluição com 12 mL *n*-hexano, 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2, v:v) e 10 mL de diclorometano:metanol (9:1, v:v), obtendo-se respectivamente as frações de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares (NSO) para cada amostra. Cada fração foi recolhida separadamente em balões e o excesso de solvente foi evaporado em rotaevaporador. As frações foram transferidas para frascos de 1,5 mL previamente pesados utilizando diclorometano como solvente. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente. Posteriormente os frascos foram pesados e as massas de cada fração foram obtidas.

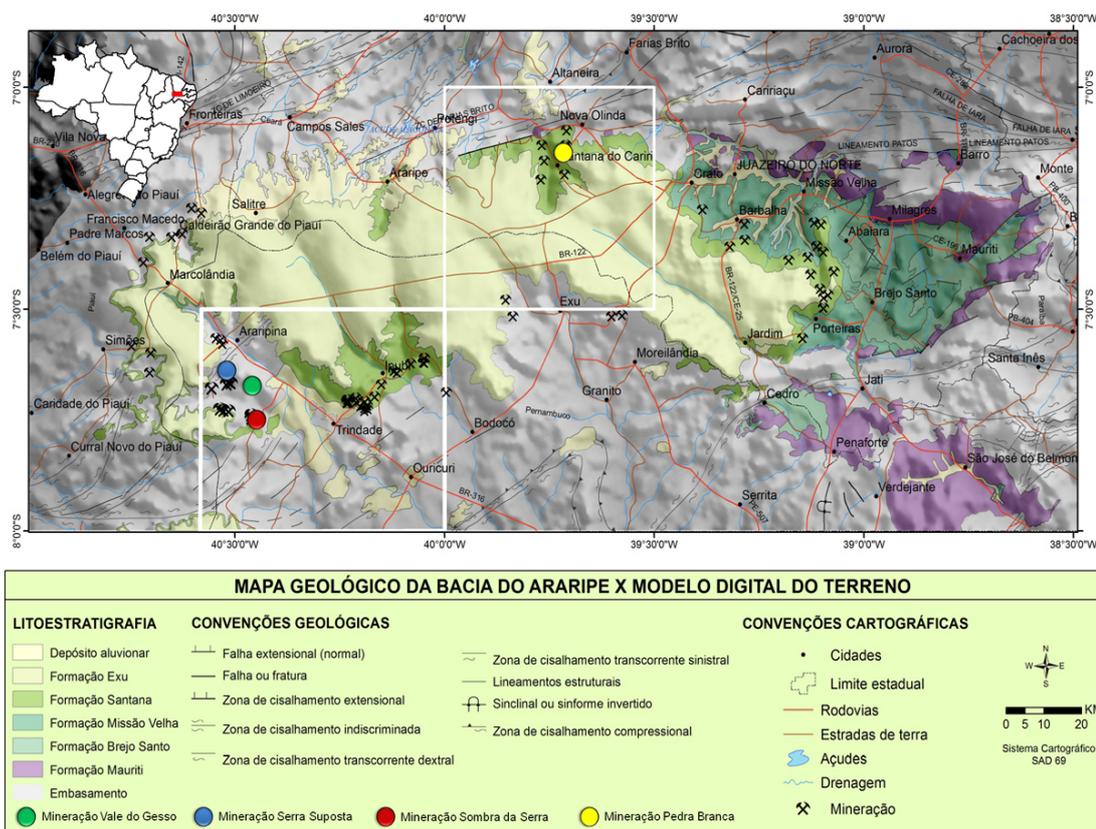


Figura 1

Mapa geológico simplificado da Bacia do Araripe (modificado de Miranda *et al.*, 2012). Os círculos coloridos indicam a localização das minas de gipsita onde as amostras foram coletadas.

Tabela 1. Minas, localização e coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de folhelho estudadas.

| Mina | Localização | Amostra | Longitude | Latitude | Zona |
|-----------------|----------------------|---------|-----------|----------|------|
| Pedra Branca | Santana do Cariri/CE | PB-05 | 420668 | 9212050 | 24M |
| Vale do Gesso | Araripina/PE | VG-02 | 338967 | 9143630 | 24M |
| Serra Suposta | Araripina/PE | SSU-01 | 330074 | 9145580 | 24M |
| Sombra da Serra | Araripina/PE | SSE-01 | 344822 | 9149832 | 24M |

2.4 Extração dos betumes e fracionamento por cromatografia líquida

Os folhelhos foram triturados em um moinho de bolas de ágata modelo Pulverisette 7® (Fritsch®) por 15 minutos a 500 rpm. Os betumes foram extraídos com uso de extrator Soxhlet por um período de 24 h, utilizando em torno de 70 mL de diclorometano como solvente. Foram utilizados 15 g de folhelho em cada extração. Após a extração, o betume obtido foi concentrado por meio da evaporação do solvente em um rotaevaporador sob pressão reduzida. A massa de betume extraída de cada amostra foi determinada em balança analítica.

Após a extração, os betumes foram submetidos a fracionamento por cromatografia

líquida em coluna de sílica (0,063-0,200 mm, Merck®), ativada por 24 h a 110° C. Utilizou-se em torno de 2,5 g de sílica ativada em suspensão em 10 mL de *n*-hexano. Foram transferidos 100 mg de betume para o topo da coluna cromatográfica, seguindo-se eluição com 12 mL *n*-hexano, 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2, v:v) e 10 mL de diclorometano:metanol (9:1, v:v), obtendo-se respectivamente as frações de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares (NSO) para cada amostra. Cada fração foi recolhida separadamente em balões e o excesso de solvente foi evaporado em rotaevaporador. As frações foram transferidas para frascos de 1,5 mL

previamente pesados utilizando diclorometano como solvente. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente. Posteriormente os frascos

foram pesados e as massas de cada fração foram obtidas.

2.5 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

As frações de hidrocarbonetos saturados e compostos aromáticos foram analisadas em um cromatógrafo a gás modelo Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Single quadrupolo modelo 5975C. Utilizou-se coluna capilar de sílica fundida HP5MS (Agilent, 30 m, 25 mm d.i., 0,25 µm d.f.).

As condições cromatográficas utilizadas na análise das frações de hidrocarbonetos saturados foram: temperatura inicial de 70° C, taxa de aquecimento de 20° C/min até uma temperatura de 170° C, seguindo-se uma taxa de aquecimento 2° C/min até uma temperatura final de 310° C, mantendo em isoterma por 5 min. A temperatura do injetor foi de 290° C e do detector de 310° C. A injeção foi feita sem divisão de fluxo, utilizando-se hélio como gás carreador. O volume de amostra de cada fração injetada foi de 2µL, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

Para os compostos aromáticos as condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 40° C por 5 min, taxa de aquecimento de 44° C/min até 300° C, mantendo em isoterma por 10 min. A temperatura do injetor foi de 290° C e do

detector de 310° C. Injetou-se de 2 µL da amostra, sem divisão de fluxo, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

Tantos as frações de hidrocarbonetos saturados quanto de compostos aromáticos foram analisadas por varredura linear na faixa de 50-580 Da. No caso da fração de compostos aromáticos, foi feito também monitoramento seletivo de íons (MSI) para detecção de naftaleno (m/z 128), metilnaftaleno (m/z 142), dimetilnaftaleno (m/z 156), trimetilnaftaleno (m/z 170), tetrametilnaftaleno (m/z 184), fenantreno (m/z 178), metilfenantrenos (m/z 192), dibenzotiofeno (m/z 184), metildibenzotiofenos (m/z 198), dimetildibenzotiofenos (m/z 212), trimetildibenzotiofenos (m/z 226). Os compostos foram identificados por comparação dos espectros de massas obtidos com os existentes na literatura (e.g., Philp 1985) e biblioteca eletrônica Nist Mass Spectral Database (Nist, versão 2.0, 2002), tempo de retenção, ordem de eluição, bem como pelos perfis de distribuição típicos das classes de compostos analisadas

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval

Os resultados obtidos para os percentuais de COT e os parâmetros determinados através de pirólise Rock-Eval são apresentados na Tabela 2.

As amostras apresentaram valores elevados de COT, variando entre 17,2 e 28,6 %. Estes valores podem ser influenciados por inúmeros fatores paleoambientais e geológicos, tais como taxa de sedimentação, disponibilidade de biomassa, índices de pH e Eh, níveis de evolução geológica, entre outros (Tissot & Welte 1984). Considera-se de maneira geral que valores de COT superiores a 1% em rochas sedimentares são típicos de rochas potencialmente geradoras de petróleo (Peters & Cassa 1994). Os valores de COT obtidos

para as amostras, portanto, mostram que as rochas possuem elevada abundância de matéria orgânica, ultrapassando largamente o percentual mínimo de 1 % de matéria orgânica para que elas sejam consideradas rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos. Isso torna a quantidade de matéria orgânica (em média 22,5 %) destes folhelhos mais que o suficiente para considerá-los como rochas com excelente potencial de geração de hidrocarbonetos. Valores elevados de COT reportados anteriormente para folhelhos da Formação Ipubi também ultrapassaram 10% (Neumann *et al.* 2003, Delgado 2012).

Tabela 2. Teores de carbono orgânico total e parâmetros obtidos através de Pirólise Rock-Eval e valores de IH e IO (COT = % de carbono orgânico total; S1 = massa em mg de hidrocarbonetos presentes nos folhelhos, extraíveis por solventes orgânicos, por g de rocha; S2 = massa em mg de hidrocarbonetos liberados dos folhelhos, por craqueamento térmico do querogênio, por g de rocha; S3 = massa em mg de dióxido de carbono liberado durante a pirólise, por g de rocha; Tmax = temperatura máxima de pirólise; IH = índice de hidrogênio = S2/COT; IO = índice de oxigênio = S3/COT; IP = índice de produtividade = S1/(S1+S2)).

| Amostra | COT (%) | S1 (mg/g) | S2 (mg/g) | S3 (mg/g) | Tmax (°C) | IH | IO | IP |
|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-------|-------|
| VG-02 | 25,40 | 5,77 | 167,68 | 6,55 | 403 | 660,16 | 25,79 | 0,033 |
| SSE-01 | 28,60 | 6,45 | 192,27 | 3,83 | 406 | 672,27 | 13,39 | 0,032 |
| PB-05 | 18,90 | 1,61 | 108,02 | 2,97 | 415 | 571,53 | 15,71 | 0,015 |
| SSU-01 | 17,20 | 2,78 | 106,33 | 2,14 | 415 | 618,20 | 12,44 | 0,025 |

Na análise por pirólise Rock-Eval, durante o aumento gradativo de temperatura que acompanha o processo, são liberados primeiro os hidrocarbonetos livres existentes na amostra, assim como hidrocarbonetos e CO₂ produzidos pelo craqueamento térmico de moléculas complexas do querogênio, fornecendo três parâmetros S1, S2 e S3, todos expressos em mg de hidrocarbonetos/g de rocha (mg HC/g rocha). Valores de COT em conjunto com os parâmetros S1 e S2 permitem caracterizar potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha (Peters & Cassa 1994), como descrito na Tabela 3. Os valores obtidos para as amostras em relação aos parâmetros S1 e S2 indicam que os folhelhos apresentam excelente potencial de geração de hidrocarbonetos, mesmo considerando os baixos valores de S1 para as amostras PB-05 e SSU-01.

A partir dos valores de IH e IO (Tabela 2) obtidos, confeccionou-se um diagrama de Van Krevlen para caracterizar o tipo de matéria orgânica (querogênio) presente nos folhelhos da Formação Ipubi (Figura 2A), determinando-se que para todas as amostras predominou querogênio do tipo I, frequentemente associado com rochas de elevado potencial de geração de hidrocarbonetos (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005a 2005b). Este tipo de querogênio apresenta como matéria orgânica predominante aquela derivada de material algálico lacustre (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005a 2005b), é rico em estruturas alifáticas e conseqüentemente em hidrogênio, apresentando elevadas razões H/C e baixas razões O/C (Tissot & Welte 1984, Peters & Cassa 1994), que se refletem nos parâmetros IH e IO aqui obtidos.

À medida que aumenta o IH dos folhelhos, os valores de COT também apresentam tendência em aumentar. Esta relação pode ser observada em

um diagrama COT *versus* IH, como mostrado na Figura 2B. Com a evolução térmica de uma rocha, ocorre a transformação do querogênio em betume através do craqueamento térmico de moléculas complexas de alta massa molecular em moléculas mais simples e mais estáveis termicamente. Esta conversão causa uma progressiva queda nos valores de S2 à medida que o processo se intensifica e moléculas cada vez mais complexas são craqueadas.

O potencial de geração de hidrocarbonetos pode ser avaliado em um diagrama COT *versus* S2 (Figura 2C), onde se observou um aumento linear entre os valores de COT e potencial gerador. Também é possível fazer uma avaliação do potencial gerador a partir dos valores de IH e S2, conforme exibido no diagrama da Figura 2D. Para uma rocha gerar hidrocarbonetos numa taxa considerável, ela precisa entrar nas condições térmicas corretas, a chamada janela de geração de óleo que ocorre durante a catagênese. Os valores de temperatura máxima de pirólise (T_{max}) indicam a temperatura onde houve máxima produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento térmico do querogênio da amostra, refletindo desta forma o grau de evolução térmica da mesma. Em geral, rochas imaturas apresentam T_{max} abaixo dos 435° C, rochas maduras trazem valores de T_{max} entre 435 e 470° C, e valores acima de 470° C são típicos de rochas supermaturas (Peters & Cassa, 1994). As amostras de folhelhos da Formação Ipubi apresentaram valores de T_{max} muito baixos, indicando que estas amostras são imaturas. Valores de T_{max} inferiores a 435° C e IP inferior a 0,1 são indicadores de imaturidade ou não geração de óleo. A Figura 2E mostra um diagrama IP *versus* T_{max}, onde fica evidenciado que as amostras da Formação Ipubi apresentam valores baixos de IP.

3.2 Cromatografia líquida e composição dos betumes extraídos dos folhelhos

A Tabela 4 apresenta os percentuais de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e polares para cada betume analisado e o cálculo de razões entre as frações obtidas. A amostra PB-05 apresentou uma proporção de hidrocarbonetos saturados bem mais elevada, com 17,17 %, o que

contrasta com uma média de aproximadamente 5,54 % das outras amostras. Percentuais elevados de compostos polares indicam de maneira geral que não houve craqueamento térmico eficiente do querogênio. As razões Saturados + Aromáticos/Polares e Saturados/Aromáticos

fornecem informações quanto à evolução térmica da amostra (Peters & Moldowan 1993). Os valores obtidos foram baixos, abrangendo de 0,11 a 0,31 para a razão (S+A)/P e de 1,04 a 2,69 para a razão S/A, apontando para uma matéria orgânica com

baixo grau de maturação. Isto indica que as rochas não foram submetidas a temperaturas adequadas para promover a sua evolução termoquímica (Peters & Moldowan 1993).

Tabela 4. Percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras e razões entre as frações de saturados, aromáticos e polares ((S+A)/P = (Saturados+Aromáticos)/Polares; (S+A) = Saturados+Aromáticos).

| Amostra | Saturados (%) | Aromáticos (%) | Polares (%) | (S+A)/P | (S/A) |
|---------|---------------|----------------|-------------|---------|-------|
| VG-02 | 5,91 | 3,90 | 90,19 | 0,11 | 1,51 |
| SSE-01 | 5,66 | 7,16 | 87,18 | 0,15 | 0,79 |
| SSU-01 | 5,04 | 4,83 | 90,13 | 0,11 | 1,04 |
| PB-05 | 17,17 | 6,39 | 76,44 | 0,31 | 2,69 |

3.3 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e Caracterização Molecular

3.3.1 Análise das frações de hidrocarbonetos saturados

Os cromatogramas obtidos para as frações de hidrocarbonetos saturados apresentaram perfis muito semelhantes, com predomínio de componentes de alto peso molecular, observação de coeluições entre algumas classes de compostos e presença de compostos insaturados representados por hopenos e esterenos (coeluído com os hopanos e os esteranos, respectivamente). A presença dos compostos insaturados é um forte indicativo de baixa maturação térmica, apontando para matéria orgânica provavelmente ainda na diagênese. Todos os compostos identificados estão relacionados na Tabela 5.

Ressalta-se que apesar de terem sido analisadas apenas quatro amostras, estas apresentaram excelente correlação geoquímica tanto para os resultados obtidos por pirólise Rock-Eval e análise de COT, quanto para os resultados possibilitados pela caracterização cromatográfica. As amostras provenientes de pontos de coleta mais próximos, a saber, VG-02, SSE-01 e SSU-01, apresentaram grande similaridade entre si e também quando comparadas com a amostra PB-05, coletada na Mina Pedra Branca e estando mais distante das demais.

A Tabela 6 apresenta alguns parâmetros geoquímicos que puderam ser obtidos para as amostras, apesar das coeluições observadas. Os valores foram obtidos a partir das áreas dos picos identificados. As amostras apresentaram perfis e distribuições de *n*-alcanos similares, não tendo sido detectados homólogos inferiores ao dodecano (*n*-C12) ou superiores ao tetracontano (*n*-C40) (Figura 3). A presença de homólogos com cadeias com mais de vinte e dois carbonos (elevado peso molecular) sugere uma contribuição lacustre para

as amostras (Mello *et al.* 1988). A dominância de homólogos de cadeias ímpares, entre *n*-C23 e *n*-C31, é relacionada à algas não marinhas, típicas de ambiente lacustre, e de *n*-alcanos com cadeias longas, entre *n*-C27 e *n*-C31, são conhecidos como derivados de ceras de plantas superiores (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005b). Por fim, a presença de *n*-alcanos < *n*-C22 com predominância dos homólogos com número ímpar de átomos de carbono, principalmente *n*-C15 e *n*-C17, indica contribuição algálica (lacustre ou marinha) (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005b). Em todas as amostras foi observada a predominância de *n*-C15 e *n*-C17, indicando fonte algálica para a matéria orgânica, mas não se descartando a contribuição de plantas superiores dada pelos *n*-alcanos C27, C29 e C31 (Figura 3A).

Para a razão Pr/Fi, foram obtidos valores menores que 1 estando compreendidos entre 0,16 e 0,37 (Tabela 6). Isto indica condições redutoras/anóxicas durante a deposição da matéria orgânica. Tais valores também podem ser um indicativo de deposição de matéria orgânica em ambiente hipersalino, pois o fitano também pode ser gerado a partir de lipídios de arqueobactérias metanogênicas halofílicas (Tissot & Welte 1984, Peters *et al.* 2005b). Os valores de Pr/Fi, quando abaixo de 0,8, também indicam uma provável associação com deposição em ambiente evaporítico ou carbonático (Peters *et al.* 2005b). Os valores entre 0,27 e 0,87 para as relações entre isoprenoides e *n*-alcanos, pela razão (Pr+n-C17)/(Fi+n-C18), condizem com a baixa evolução térmica das amostras, uma vez que valores menores que 1 são indicativos de baixa maturação.

Tabela 5. Compostos saturados identificados nas amostras listados por ordem crescente da massa molecular.

| Nome do composto | Sigla | F.M. | M.M. | SSU-01 | PB-05 | SSE-01 | VG-02 |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | | | t _r (min) | t _r (min) | t _r (min) | t _r (min) |
| Dodecano | <i>n</i> -C ₁₂ | C ₁₂ H ₂₆ | 170 | 4,09 | 4,09 | 4,25 | n.d. |
| Tridecano | <i>n</i> -C ₁₃ | C ₁₃ H ₂₈ | 184 | 4,79 | 4,79 | 4,96 | 4,78 |
| 2,6,10-trimetildodecano | <i>i</i> -C ₁₅ | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | 5,32 | 5,32 | 5,52 | 5,31 |
| Tetradecano | <i>n</i> -C ₁₄ | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | 5,5 | 5,51 | 5,7 | 5,48 |
| Pentadecano | <i>n</i> -C ₁₅ | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | 6,34 | 6,38 | 6,59 | 6,32 |
| Hexadecano | <i>n</i> -C ₁₆ | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | 7,4 | 7,41 | 7,71 | 7,36 |
| 2,6,10-trimetilpentadecano | <i>i</i> -C ₁₈ | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | 7,99 | 8 | 8,39 | 7,98 |
| Heptadecano | <i>n</i> -C ₁₇ | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 8,76 | 8,82 | 9,18 | 8,73 |
| 2,6,10,14-tetrametilpentadecano | Pr | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | 8,84 | 8,92 | 9,31 | 8,86 |
| Octadecano | <i>n</i> -C ₁₈ | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | 10,48 | 10,53 | 11,04 | 10,52 |
| 2,6,10,14-tetrametilhexadecano | Fi | C ₂₀ H ₄₂ | 282 | 10,69 | 10,86 | 11,4 | 10,88 |
| Nonadecano | <i>n</i> -C ₁₉ | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | 12,65 | 12,75 | 13,33 | 12,65 |
| Eicosano | <i>n</i> -C ₂₀ | C ₂₀ H ₄₂ | 282 | 15,23 | 15,53 | 16,03 | 15,21 |
| Heneicosano | <i>n</i> -C ₂₁ | C ₂₁ H ₄₄ | 296 | 18,19 | 18,69 | 19,1 | 18,19 |
| Docosano | <i>n</i> -C ₂₂ | C ₂₂ H ₄₆ | 310 | 21,42 | 21,75 | 22,41 | 21,41 |
| 2,6,10,15,19 pentameteicosano | <i>i</i> -C ₂₅ | C ₂₅ H ₅₂ | 352 | n.d. | n.d. | 23,58 | 22,52 |
| Tricosano | <i>n</i> -C ₂₃ | C ₂₃ H ₄₈ | 324 | 24,86 | 25,15 | 25,97 | 24,91 |
| Tetracosano | <i>n</i> -C ₂₄ | C ₂₄ H ₅₀ | 338 | 28,35 | 28,58 | 29,42 | 28,3 |
| Pentacosano | <i>n</i> -C ₂₅ | C ₂₅ H ₅₂ | 352 | 31,98 | 32,28 | 33,04 | 31,95 |
| Hexacosano | <i>n</i> -C ₂₆ | C ₂₆ H ₅₄ | 366 | 35,45 | 35,71 | 36,46 | 35,34 |
| Heptacosano | <i>n</i> -C ₂₇ | C ₂₇ H ₅₆ | 380 | 39,17 | 39,6 | 40,1 | 39,01 |
| Octacosano | <i>n</i> -C ₂₈ | C ₂₈ H ₅₈ | 394 | 42,44 | 42,8 | 43,49 | 42,42 |
| Nonacosano | <i>n</i> -C ₂₉ | C ₂₉ H ₆₀ | 408 | 45,96 | 46,35 | 46,9 | 45,85 |
| Triacotano | <i>n</i> -C ₃₀ | C ₃₀ H ₆₂ | 422 | 49,1 | 49,36 | 50,18 | 49,19 |
| Hentriacotano | <i>n</i> -C ₃₁ | C ₃₁ H ₆₄ | 436 | 52,22 | 52,4 | 53,26 | 52,37 |
| Dotriacotano | <i>n</i> -C ₃₂ | C ₃₂ H ₆₆ | 450 | 55,06 | 55,19 | 56,18 | 55,31 |
| Trietriacotano | <i>n</i> -C ₃₃ | C ₃₃ H ₆₈ | 464 | 58,01 | 58,17 | 59,18 | 58,47 |
| Tettriacotano | <i>n</i> -C ₃₄ | C ₃₄ H ₇₀ | 478 | 60,77 | 60,86 | 61,84 | 61,01 |
| Pentatriacotano | <i>n</i> -C ₃₅ | C ₃₅ H ₇₂ | 492 | 63,55 | 63,63 | 64,54 | 63,73 |
| Hexatriacotano | <i>n</i> -C ₃₆ | C ₃₆ H ₇₄ | 506 | 66,21 | 66,26 | 67,13 | 66,26 |
| Heptatriacotano | <i>n</i> -C ₃₇ | C ₃₇ H ₇₆ | 520 | 68,85 | 68,89 | 69,71 | 68,85 |
| Octatriacotano | <i>n</i> -C ₃₈ | C ₃₈ H ₇₈ | 534 | 71,38 | 71,42 | n.d. | 71,38 |
| Nonatriacotano | <i>n</i> -C ₃₉ | C ₃₉ H ₈₀ | 548 | 73,9 | 73,92 | n.d. | 73,88 |
| Tetraacotano | <i>n</i> -C ₄₀ | C ₄₀ H ₈₂ | 562 | 76,43 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Terpano tricíclico C ₁₉ | Tr19 | C ₁₉ H ₃₄ | 262 | n.d. | n.d. | 13,2 | n.d. |
| Terpano tricíclico C ₂₀ | Tr20 | C ₂₀ H ₃₆ | 276 | 16,05 | n.d. | 16,89 | 16,03 |
| Terpano tricíclico C ₂₁ | Tr21 | C ₂₁ H ₃₈ | 290 | 18,53 | 19,51 | 19,46 | 18,51 |
| Terpano tricíclico C ₂₃ | Tr23 | C ₂₃ H ₄₀ | 318 | 25,37 | n.d. | 26,46 | 25,35 |
| Terpano tricíclico C ₂₄ | Tr24 | C ₂₄ H ₄₂ | 332 | 27,16 | 28,25 | 28,28 | 27,14 |
| Terpano tricíclico C ₂₅ | Tr25 | C ₂₅ H ₄₄ | 346 | 31,61 | n.d. | 32,76 | 31,6 |
| Terpano tetracíclico C ₂₄ | TT24 | C ₂₄ H ₄₀ | 330 | 32,35 | n.d. | 33,22 | 32,05 |
| 18 α -22,29,30-trisnorhopano | Ts | C ₂₇ H ₄₆ | 370 | 43,84 | 43,9 | 44,67 | 43,78 |

Tabela 5 - Continuação

| | | | | | | | |
|--|---|---------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 17 α -22,29,30-trisnorhopano | Tm | C ₂₇ H ₄₆ | 370 | 44,68 | 44,98 | 45,9 | 44,71 |
| 17 β (H),21 β (H)-hopano C ₂₇ (22R) | H27 $\beta\beta$ R | C ₂₇ H ₄₆ | 370 | 45,86 | 46,21 | 47,06 | 45,95 |
| 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano + hopeno C ₂₉ | H29 $\alpha\beta$ + Δ H29 | - | - | 49,25 | 49,4 | 50,45 | 49,3 |
| 17 β (H),21 α (H)-30-moretano C ₂₉ | H29 $\beta\alpha$ S | C ₂₉ H ₅₀ | 398 | 50,78 | 51,04 | 52,08 | 51,01 |
| 17 α (H),21 β (H)-hopano C ₃₀ | H30 $\alpha\beta$ | C ₃₀ H ₅₂ | 412 | 51,82 | 52,07 | 53,06 | 52,02 |
| 17 β (H),21 β (H)-30-norhopano (22R) + 17 α (H), 21 β (H)-moretano C ₃₀ (22S) | H29 $\beta\beta$ R + H30 $\beta\alpha$ S | - | - | 53,12 | 53,3 | 54,34 | 53,33 |
| Hopano C ₃₁ (22S) + hopeno C ₃₀ | H31S + Δ H30 | - | - | 55,3 | 55,45 | 56,59 | 55,69 |
| 17 α (H), 21 β (H)-homopano (22S) + hopeno C ₃₂ | H31 $\alpha\beta$ S + Δ H32 | - | - | 55,65 | 55,75 | 56,92 | 56,03 |
| Gamacerano + hopeno C ₃₂ | G + Δ H32 | - | - | 56,08 | 56,27 | 57,35 | 56,46 |
| 17 β (H), 21 β (H)-hopano C ₃₀ (22R) + 17 β (H), 21 α (H)-moretano C ₃₁ (22S) | H30 $\beta\beta$ R + H31 $\beta\alpha$ S | - | - | 56,32 | 56,45 | 57,63 | 56,68 |
| 17 α (H),21 β (H)-bishomhopano (22S) | H32 $\alpha\beta$ S | C ₃₂ H ₅₆ | 440 | 57,23 | 57,36 | 58,52 | 57,47 |
| 17 α (H),21 β (H)-bishomhopano (22R) | H32 $\alpha\beta$ R | C ₃₂ H ₅₆ | 440 | 57,78 | 57,91 | 59,05 | 58,02 |
| 17 β (H),21 α (H)-moretano C ₃₂ | H32 $\beta\alpha$ | C ₃₂ H ₅₆ | 440 | 58,85 | 59,01 | 60,04 | 59,38 |
| 17 β (H),21 β (H)-homopano (22R) | H31 $\beta\beta$ R | C ₃₁ H ₅₄ | 426 | 59,91 | n.d. | n.d. | 60,5 |
| 17 β (H),21 β (H)-homopano (22R) + 17 α (H),21 β (H)-trishomhopano (22S) | H31 $\beta\beta$ R + H33 $\alpha\beta$ S | - | - | - | 60,13 | 61,32 | n.d. |
| 17 α (H), 21 β (H)-trishomhopano (22S) | H33 $\alpha\beta$ S | C ₃₃ H ₅₈ | 454 | 60,08 | n.d. | 61,43 | 60,68 |
| 17 α (H), 21 β (H)-trishomhopano (22R) | H33 $\alpha\beta$ R | C ₃₃ H ₅₈ | 454 | 60,8 | 60,87 | 62,12 | 61,22 |
| 17 β (H), 21 α (H)-moretano C ₃₃ | H33 $\beta\alpha$ | C ₃₃ H ₅₈ | 454 | 61,94 | n.d. | 63,16 | 62,22 |
| 17 β (H), 21 β (H)-bishomhopano (22R) | H32 $\beta\beta$ R | C ₃₂ H ₅₆ | 440 | 62,48 | 62,57 | 63,82 | 62,96 |
| 17 β (H), 21 β (H)-trishomhopano (22R) | H33 $\beta\beta$ R | C ₃₃ H ₅₈ | 454 | 65,56 | 65,62 | 66,82 | 65,95 |
| 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20R) | C ₂₇ $\alpha\beta\beta$ R | C ₂₇ H ₄₈ | 372 | 41,67 | 42,05 | 42,77 | 41,58 |
| 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20R) | C ₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₇ H ₄₈ | 372 | 43,02 | 43,38 | 44,11 | 42,95 |
| 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-metilcolestano (20R) | C ₂₈ $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₈ H ₅₀ | 386 | 46,38 | 46,71 | 47,61 | 46,45 |
| 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24 etilcolestano (20R) | C ₂₉ $\alpha\beta\beta$ R | C ₂₉ H ₅₂ | 400 | 48,08 | 48,4 | 49,29 | 48,11 |
| 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24 etilcolestano (20R) | C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₉ H ₅₂ | 400 | 49,44 | 49,79 | 50,68 | 49,52 |

A detecção do isoprenoide 2,6,10-trimetildodecano ou farnesano (*i*-C15) foi observada em todas as amostras estudadas. Este isoprenoide é associado com matéria orgânica terrestre, originada de coníferas. A presença de 2,6,10,15,19-pentametilicosano (*i*-C25) em duas amostras (SSE-01 e VG-02), junto aos valores apresentados de Pr/Fi, indicam hipersalinidade no ambiente deposicional (Cerqueira & Santos Neto 1986, Araújo *et al.* 2000). Não foi observado o

isoprenoide *i*-C30 (esqualeno) em nenhuma das amostras.

Dentre os terpanos tricíclicos, homólogos com cadeias abrangendo de 19 a 25 átomos de carbono foram detectados em todas as amostras (Figura 3B). Esses terpanos tricíclicos podem indicar fontes derivadas de matéria orgânica proveniente de seres procariontes (Peters & Moldowan 1993).

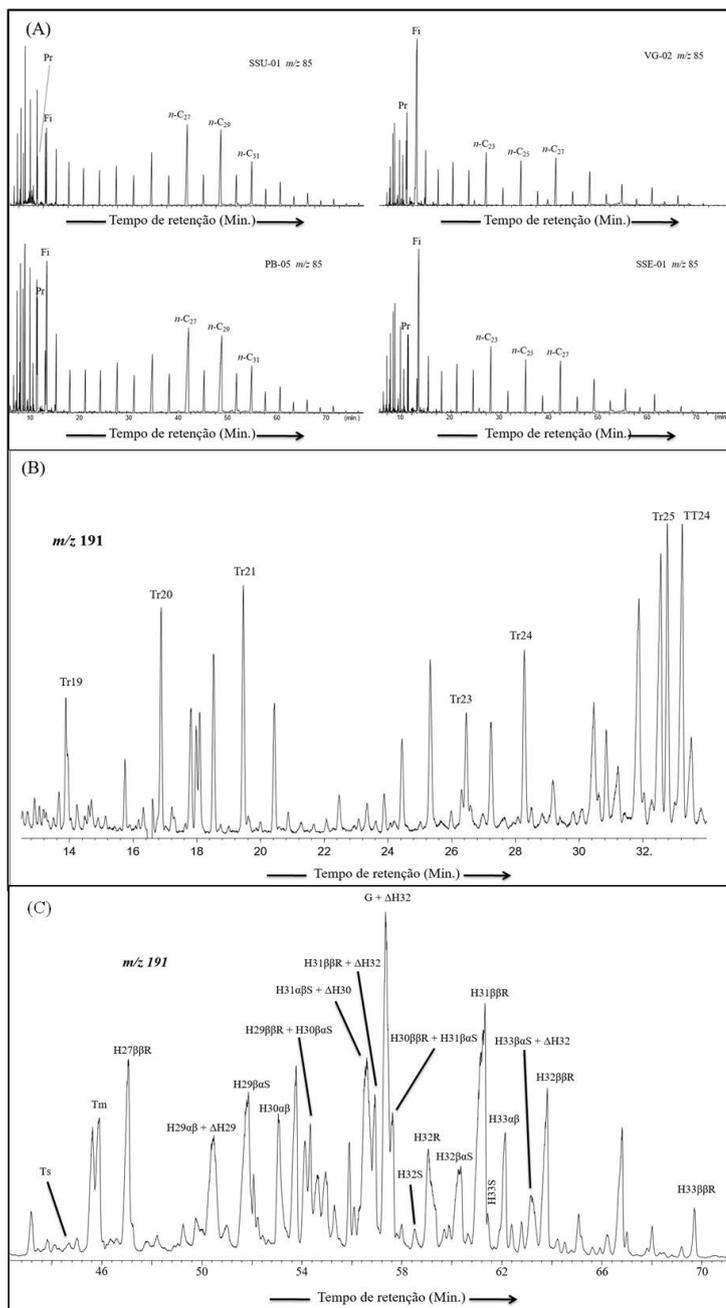


Figura 3 Perfis cromatográficos obtidos para a amostra SSE-01. (A) Cromatogramas de íons extraídos (m/z 85), destacando as séries homólogas de n -alcanos e isoprenoides identificados nas amostras. (B) e (C) Cromatogramas de íons extraídos (m/z 191) para a amostra SSE-01, exibindo os terpanos tri-, tetra e pentacíclicos identificados. Compostos insaturados estão identificados pelo símbolo Δ .

Tabela 6. Parâmetros geoquímicos calculados para as amostras estudadas.

| Parâmetros | SSU-01 | PB-05 | SSE-01 | VG-02 |
|--|--------|-------|--------|-------|
| Pr/Fi | 0,37 | 0,32 | 0,17 | 0,16 |
| $(Pr+n-C_{17})/(Fi+n-C_{18})$ | 0,87 | 0,70 | 0,30 | 0,27 |
| H32 $\alpha\beta$ S/(S+R) | 0,18 | 0,18 | 0,03 | 0,23 |
| Ts/(Ts+Tm) | 0,22 | 0,12 | 0,15 | 0,10 |
| C29 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ | 0,28 | 0,39 | 0,21 | 0,28 |
| %C ₂₇ | 45 | 47 | 51 | 51 |
| %C ₂₈ | 13 | 14 | 13 | 18 |
| %C ₂₉ | 42 | 39 | 36 | 31 |

Apenas um homólogo foi observado para a classe dos terpanos tetracíclicos (Figura 3B), o TT24, e a sua presença pode ser relacionada com ambientes deposicionais evaporíticos e carbonáticos (Connan *et al.* 1985, Peters *et al.* 2005b). Esse composto é originado a partir da degradação termocatalítica e microbiana dos precursores hopanoides, com abertura do anel E da estrutura (Philp 1985), tendo identificado em todas as amostras, exceto na PB-05.

Em relação à identificação dos hopanos, não foram detectados homólogos superiores ao H33, havendo predomínio de isômeros com configuração 17 β (H), 21 β (H), estereoisômeros com configuração 22S e ocorrências de coeluições não resolvidas entre hopanos e hopenos (Figura 3C). Foram identificados ainda o 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts) e o 17 α -22,29,30-trisnorhopeno (Tm). O índice de gamacerano (G) não pode ser calculado, pois ocorreu sua coeluição com o hopeno C32 (Δ H32). Também não foram detectados o α -oleanano e β -oleanano.

Para a razão entre os isômeros S/(S+R) para o hopano H32 $\alpha\beta$, a matéria orgânica madura tem valores dentro da janela de equilíbrio entre 0,52 e 0,62 e rochas imaturas valores próximos a zero (Seifert & Moldowan 1981, Peters *et al.* 2005b). A razão entre os isômeros S/(S+R) obtida para as amostras apresentou valores que variaram entre 0,03 e 0,23 (Tabela 6), indicando um grau de maturação muito baixo. A razão Ts/(Ts+Tm) também é utilizada para avaliar a evolução térmica (Peters & Moldowan 1993). O Tm é sensível ao

processo de maturação, de forma que tende a 0 em amostras imaturas e a 1 em amostras evoluídas termicamente (Peters & Moldowan 1993, Peters *et al.* 2005b). Os valores encontrados da razão Ts/(Ts+Tm) para os folhelhos da Formação Ipubi variaram entre 0,10 e 0,22 (Tabela 6), indicando uma matéria orgânica bastante imatura.

Dentre os esteranos regulares foram detectados colestanos e sitostanos, com configurações $\alpha\alpha\alpha$ R e $\alpha\beta\beta$ R (Figura A). No caso dos ergostanos, foi identificado apenas o isômero $\alpha\alpha\alpha$ R. Não foram detectados homólogos inferiores ao C27 ou superiores ao C29, bem como diasteranos. O cálculo da razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para a isomerização de esteranos regulares foi feito a partir do esterano C29. Os valores obtidos por esta razão variaram entre 0,21 e 0,39 (Tabela 6). Valores entre 0,67 e 0,71 são interpretados como sendo os valores de equilíbrio em óleos maduros (Seifert & Moldowan 1981, Peters *et al.* 2005b). Os valores obtidos das razões $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para o esterano C29 e suas relações com a razão Ts/(Ts+Tm) e com a razão S/(S+R) para os isômeros do hopano H32 $\alpha\beta$ nas amostras de folhelhos da Formação Ipubi novamente apontam para uma matéria orgânica imatura. A relação entre as abundâncias dos esteranos regulares C27, C28 e C29 foi utilizada para caracterizar o tipo de matéria orgânica que originou o betume em questão. A Figura 4B mostra o comportamento destes compostos expostos neste diagrama, indicando uma contribuição predominante de matéria orgânica terrestre.

3.3.2 Análise das frações de compostos aromáticos

A Tabela 7 apresenta os compostos aromáticos identificados nas amostras estudadas, com seus respectivos tempos de retenção. Os perfis cromatográficos das amostras para o naftaleno e seus alquilderivados podem ser observados na Figura 5, enquanto a Figura 6 apresenta a

identificação do naftaleno e alquilnaftalenos. A identificação dos isômeros foi feita por meio da ordem de eluição dos mesmos, a partir dos trabalhos de Heckmann (2008) e Heckmann *et al.* (2011).

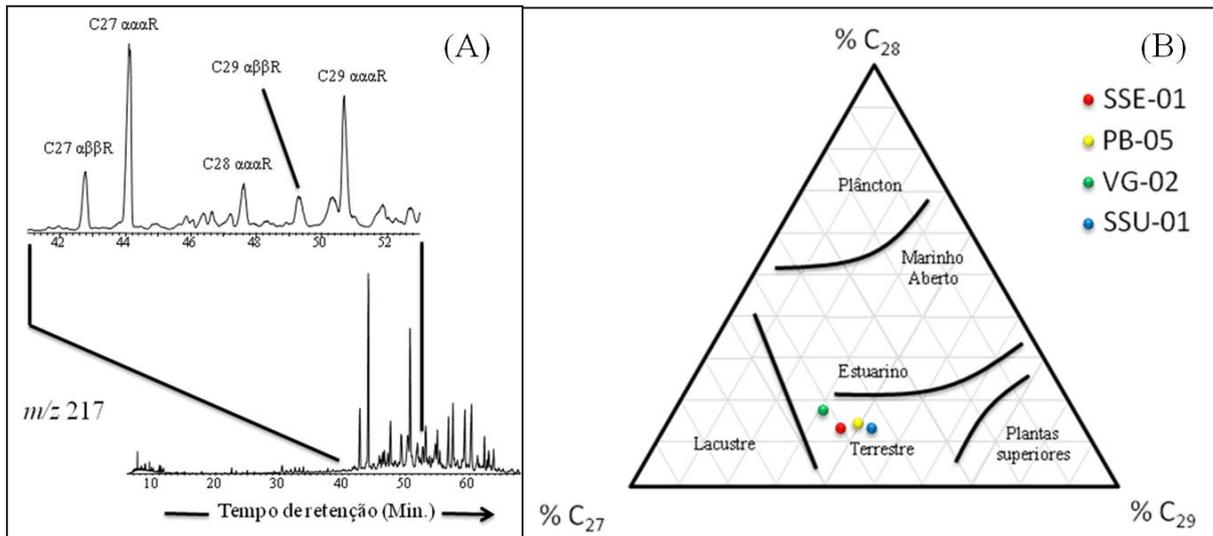


Figura 4

(A) Cromatograma de íons extraídos m/z 217 apresentando os esteranos regulares identificados na amostra SSE-01.
 (B) Diagrama ternário com abundâncias relativas dos esteranos regulares ($5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ 20R) C27, C28 e C29.

Tabela 7. Compostos aromáticos identificados nas amostras listados por ordem crescente da massa molecular (M.M.).

| Composto | F.M. | M.M. | t_R (min) |
|---------------------------------|----------------|------|-------------|
| Naftaleno | $C_{10}H_8$ | 128 | 20,36 |
| 2-metilnaftaleno | $C_{11}H_{10}$ | 142 | 24,38 |
| 1-metilnaftaleno | $C_{11}H_{10}$ | 142 | 24,94 |
| 2,6-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 27,73 |
| 2,7-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 27,83 |
| 1,3+1,7-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 28,09 |
| 1,6-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 28,56 |
| 1,4-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 28,66 |
| 2,3-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 29,15 |
| 1,5-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 29,25 |
| 1,2-dimetilnaftaleno | $C_{12}H_{12}$ | 156 | 29,64 |
| Trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 32,03 |
| 1,3,7-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 32,45 |
| 1,3,6-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 32,58 |
| 1,3,5 + 1,4,6-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 32,95 |
| 2,3,6-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 33,04 |
| 1,2,5-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 34,18 |
| 1,2,3-trimetilnaftaleno | $C_{13}H_{14}$ | 170 | 34,40 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 36,52 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 36,63 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 37,08 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 37,34 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 37,77 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 38,12 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 38,79 |
| Tetrametilnaftaleno | $C_{14}H_{16}$ | 184 | 38,91 |
| Fenantreno | $C_{14}H_{10}$ | 178 | 38,84 |
| 3-metilfenantreno | $C_{15}H_{12}$ | 192 | 41,82 |
| 2-metilfenantreno | $C_{15}H_{12}$ | 192 | 41,95 |
| 9-metilfenantreno | $C_{15}H_{12}$ | 192 | 42,42 |
| 1-metilfenantreno | $C_{15}H_{12}$ | 192 | 42,54 |

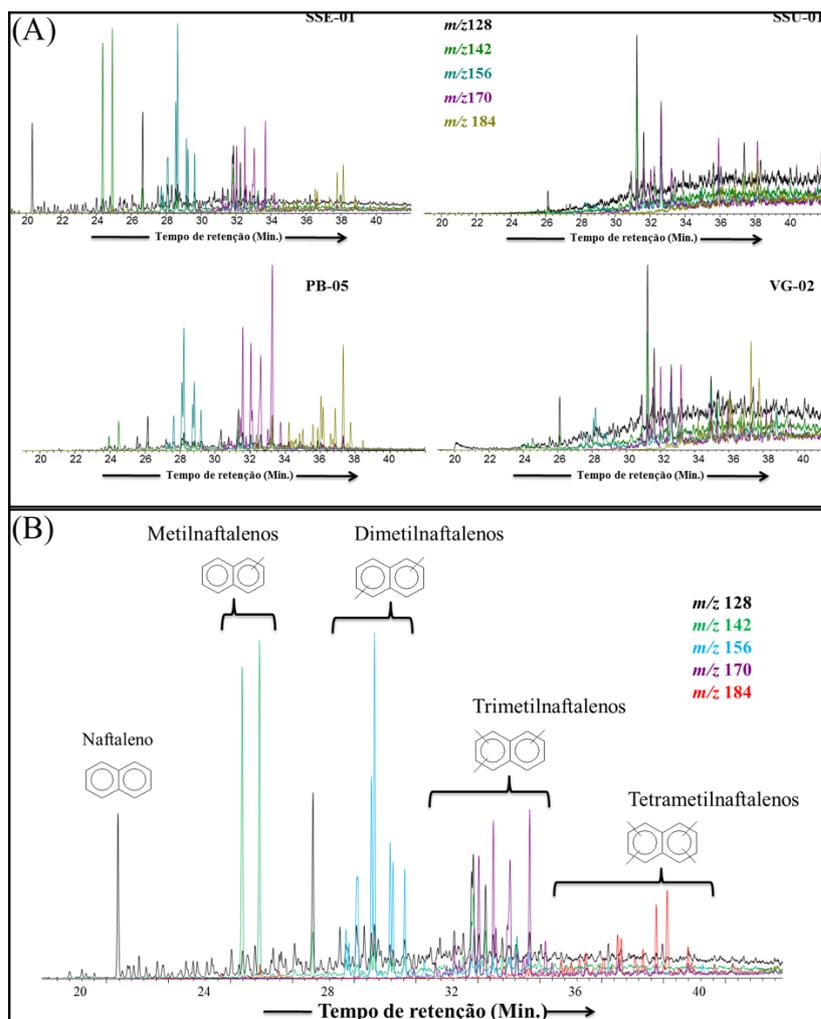


Figura 5
 (A) Cromatogramas de íons extraídos dos íons m/z 128 – naftaleno, m/z 142 – metilnaftalenos, m/z 156 – dimetilnaftalenos, m/z 170 – trimetilnaftalenos e m/z 184 – tetrametilnaftalenos para as amostras analisadas. (B) Identificação do naftaleno e seus alquilderivados para a amostra SSE-01.

Para os metilnaftalenos e trimetilnaftalenos foi possível o cálculo de três razões: Razão Metilnaftaleno (RMN), Razão Dimetilnaftaleno (RDMN1) e Razão Trimetilnaftaleno (RTMN). Os valores obtidos de RMN são 0,5 e 0,92 para as amostras SSE-01 e PB-05, respectivamente. Os valores de RDMN1 são de 0,11 para a amostra SSE-01 e 0,43 para a amostra PB-05. Nas amostras SSU-01 e VG-02 foram calculados apenas os valores para RTMN, que variaram entre 0,33-0,55 (Tabela 8). Quanto aos isômeros do metilfenantreno foram calculadas as razões: Razão Metilfenantreno (RMF) E Índice de metilfenantreno 1 (IMF1), onde RMF variou entre 0,61-1,17 e IMF1 entre 0,53-0,78 (Tabela 8).

Além de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, foi possível ainda a identificação de diversos compostos sulfurados nas amostras, tais como alquildibenzotiofenos representados por metil-, dimetil- e trimetildibenzotiofenos. A

identificação destes compostos sulfurados permitiu o cálculo da razão metildibenzotiofeno (RMD), dada por 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno. As razões entre os isoprenoides Pr/Fi *versus* RMD servem para avaliar a origem da matéria orgânica, sendo que valores para os parâmetros RMD <1 e Pr/Fi <1 são característicos de um ambiente deposicional predominantemente lacustre e que valores RMD <1 e 1 < Pr/Fi <3 são compatíveis com ambiente deposicional transicional (entre marinho e lacustre) (Radke et al. 1990, 1994, Peters *et al.* 2005b, Peters & Cassa 1994, Heckamnn *et al.* 2011). Nas amostras estudadas, os valores muito baixos de Pr/Fi associados aos valores próximos ou inferiores a uma unidade para RMD (Figura 7A), indicam um ambiente lacustre, onde apenas a amostra VG-02 apresentou valor de RMD intermediário (1,03) compatível com ambientes de caráter transicional, ainda que muito próximo do limite lacustre.

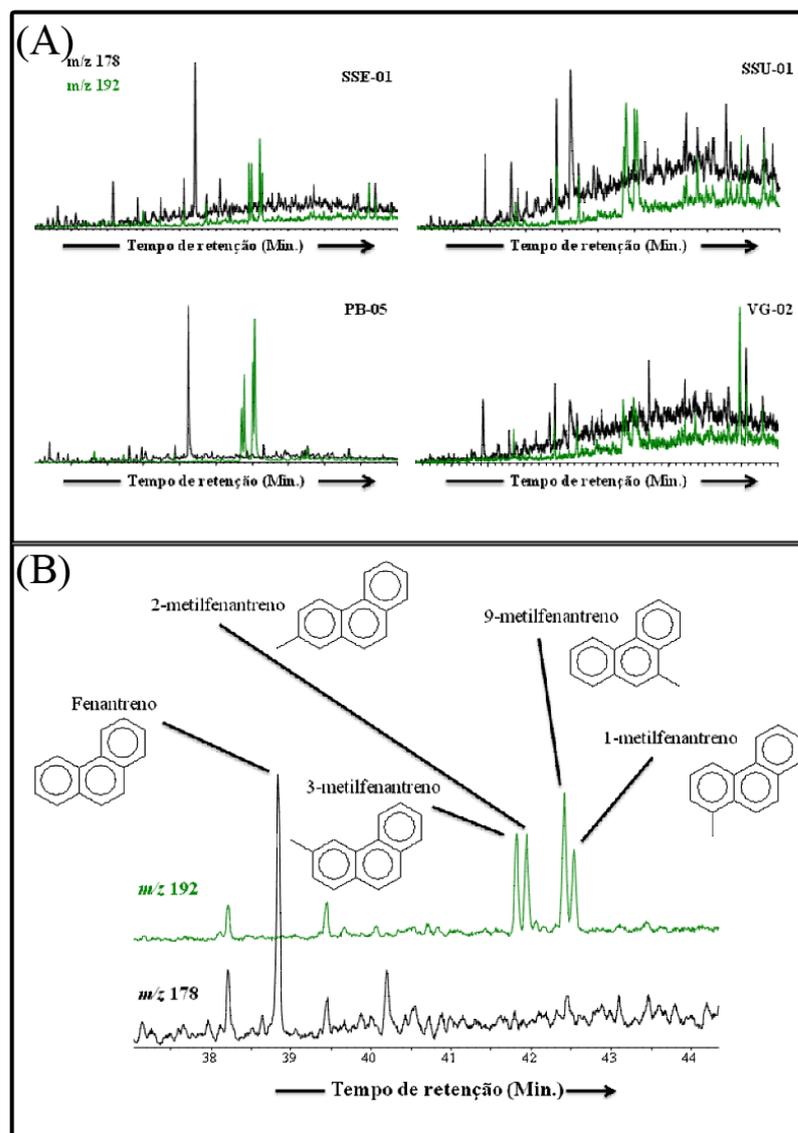


Figura 6

(A) Cromatogramas de íons extraídos dos íons m/z 178 (fenantreno) e m/z 192 (metilfenantreno) para as amostras analisadas. (B) Identificação do fenantreno e isômeros do metilfenantreno (m/z 192), para a amostra SSE-01.

Tabela 8. Parâmetros geoquímicos* obtidos para compostos aromáticos identificados nas amostras investigadas (n.d. = isômero não detectado)

| Razão/sigla | Parâmetro | SSE-01 | SSU-01 | PB-05 | VG-02 |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| Razão Metilnaftaleno (RMN) | 2MN/1MN | 0,92 | n.d. | 0,50 | n.d. |
| Razão Dimetilnaftaleno (RDMN) | (2,6-DMN + 2,7-DMN)/1,5-DMN | 0,43 | n.d. | 0,11 | n.d. |
| Razão Trimetilnaftaleno (RTMN) | 2,3,6-TMN / (1,4,6-TMN + 1,3,5-TMN) | 0,33 | 0,35 | 0,38 | 0,55 |
| Razão Metilfenantreno (RMF) | 2-MF/1-MF | 1,17 | 1,06 | 0,61 | 0,61 |
| Índice de metilfenantreno 1 (IMF1) | 1,5(2-MF+3-MF)/(F+1-MF+9-MF) | 0,63 | 0,78 | 0,53 | 0,68 |
| Razão Metildibenzotiofeno | 4-metil-dibenzotiofeno/F | 0,51 | 0,61 | 0,37 | 1,03 |

(*): RMN = razão 2-metil-naftaleno/1-metil-naftaleno; RDMN = razão (2,6-dimetil-naftaleno + 2,7-dimetil-naftaleno)/1,5-dimetil-naftaleno; RTMN = razão 2,3,6-trimetil-naftaleno/(1,4,6-trimetil-naftaleno+1,3,5-trimetil-naftaleno); RMF = razão 2-metil-fenantreno/1-metil-fenantreno; IMF 1 = índice de metil-fenantrenos; 3-MF = 3-metil-fenantreno; F = fenantreno; 9-MF = 9-metil-fenantreno; RMD = razão 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno.

Radke *et al.* (1990, 1994) e Heckmann *et al.* (2011) utilizaram a RMN e IMF como indicadores de maturação de rochas e óleos. A análise de RTMN junto a valores de IMF1 ou da razão $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ forneceram informações quanto a maturação dos folhelhos estudados, levando a valores compatíveis com uma matéria orgânica pouco matura (Figura 7B). Este resultado

está de acordo com o que foi obtido para os parâmetros de maturação envolvendo compostos saturados, discutidos anteriormente. Os valores de IMF1 *versus* RTMN (Figura 7C) tendem a se elevar com o aumento da maturação. Entre as amostras estudadas, os baixos valores encontrados mostram evolução térmica semelhante, exceto pela amostra VG-02 que parece ser mais matura.

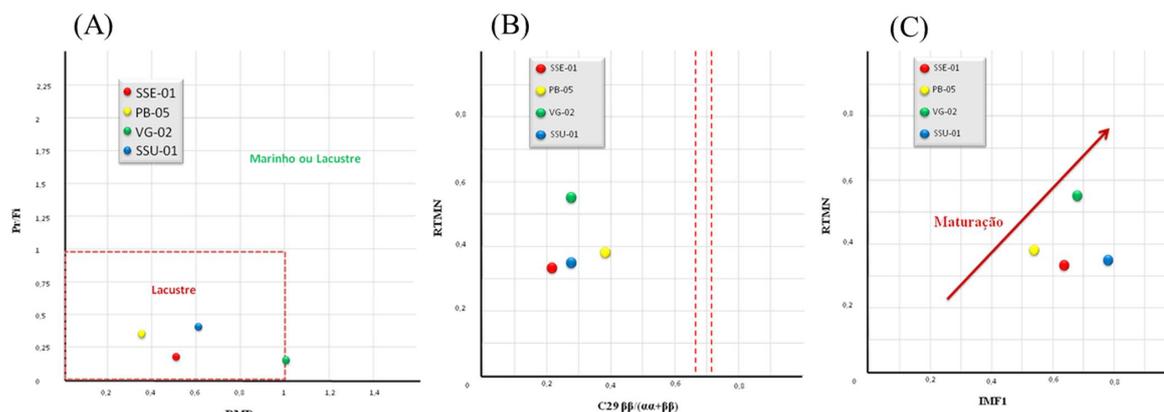


Figura 7

Diagramas utilizados para correlações entre parâmetros geoquímicos para os compostos aromáticos. (A) Diagrama Pr/Fi *versus* RMD; (B) Diagrama RTMN *versus* $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, onde as linhas vermelhas delimitam valores de equilíbrio para $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$; (C) Diagrama RTMN *versus* IMF1, onde a seta vermelha indica aumento da evolução térmica.

4. CONCLUSÃO

Os teores de COT observados são elevados o suficiente para que estes folhelhos sejam considerados rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos. As informações obtidas por meio de pirólise Rock-Eval mostraram um excelente potencial gerador e baixo grau de evolução térmica, onde os valores de T_{max} se apresentaram muito baixos. Os valores obtidos para IH e IO apontam para matéria orgânica predominantemente algálica (Tipo I).

A cromatografia líquida possibilitou informações quanto à evolução térmica do betume extraído, onde a fração NSO teve maior contribuição composicional em relação aos compostos aromáticos e saturados, indicando um baixo grau de evolução térmica.

A distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides indicou contribuição de algas, mas também de vegetais superiores. Razões Pr/Fi apontaram para uma condição anóxica no ambiente deposicional e também para um ambiente evaporítico ou carbonático. As relações entre isoprenoides e *n*-alcanos também apresentaram valores baixos, indicando uma matéria orgânica imatura.

A presença de TT24 pode ser relacionada com ambientes deposicionais evaporíticos e carbonáticos, suportando as informações obtidas pelos *n*-alcanos e isoprenoides. Os valores das

razões $S/(S+R)$ para o hopano H32 $\alpha\beta$ das amostras se apresentaram fora da faixa de equilíbrio, indicando imaturidade térmica. As razões $Ts/(Ts+Tm)$ apresentaram valores muito baixos, levando também a uma identificação das condições de baixa maturação dessa matéria orgânica. A presença de compostos insaturados nos betumes estudados, coelindo com hopanos e esteranos, dificultou ou impossibilitou os cálculos de outros parâmetros geoquímicos, sendo, por outro lado, outro forte indicativo da baixa evolução térmica destes folhelhos.

A razão entre as concentrações relativas dos esteranos regulares C27, C28 e C29 caracterizou a matéria orgânica destes betumes como lacustre, com contribuição terrestre. O cálculo das razões $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para esteranos regulares indicou a já observada imaturidade térmica destes folhelhos.

Os valores para a razão RMD obtido das frações de compostos aromáticos em associação aos valores de Pr/Fi observados apresentam comportamento compatível com ambientes lacustres para todas as amostras, exceto VG-02 que está associada com ambiente lacustre ou marinho. A razão RTMN e os valores de IMF1 levaram a valores compatíveis com uma matéria orgânica pouco matura.

5. AGRADECIMENTOS

Ao PRH-26/ANP/UFPE pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor e de iniciação científica ao segundo autor, além dos recursos de taxa de bancada para realização dos trabalhos de campo e parte experimental na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Ao Laboratório de Geologia Sedimentar e Ambiental (LAGESE/UFPE) pela cessão dos veículos para os trabalhos de campo. Ao Prof. Dr. René Rodrigues, por ter possibilitado as análises de COT e pirólise

Rock-Eval no Laboratório de Geoquímica da UERJ. Ao Prof. Dr. Mario Kato, por ter possibilitado as análises cromatográficas junto ao Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE. À Prof^a Dr^a Eliete Zanardi Lamardo, por ter disponibilizado os extratores Soxhlet do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR/UFPE) para a extração das amostras.

6. REFERÊNCIAS

- Araújo, L.M., Triguís J.A., Cerqueira, J.R., Freitas, L.C. 2000. *The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil*. In: Mello, M. R. & Katz, B. J. (eds), *Petroleum systems of South Atlantic margins*. AAPG Memoir, **73**:377-402.
- Assine M.L. 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15**:371-389.
- Assine, M.L.; Perinotto, J.A.J.; Custódio, M.A.; Neumann, V.H.M.L.; Varejao, F.G.; Mescolotti, P.C. 2014. Sequências deposicionais do Andar Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil *Boletim de Geociências da Petrobras*, **22** (1): 3-28.
- Brito, D.M. 2010. Análise organofaciológica e determinação do potencial de geração de petróleo no intervalo formacional Rio da Batateira-Santana, Bacia do Araripe, NE do Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Cerqueira, J.R. & Santos Neto, E.V. 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, Brasil. In: 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, *Anais*, **73**:15.
- Coimbra, J.C., Arai, M., Carreño, A.L. 2002. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe basin, northeastern Brazil. Paris. *Geobios*, **35**:687-698.
- Connan, J., Bouroulec, J., Dessort, D., Albrecht, P. 1985. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Org. Geochem.*, **10**:29-50.
- Delgado, T.V.O. 2012. Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo - Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Heckmann, J.R. 2008. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Heckmann, J.R., Landau, L., Gonçalves, F.T.T., Pereira, R., Azevedo, D.A. 2011. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Química Nova*, **34** (8):1328-1333.
- Heimhofer, U., Hesselbo, S.P., Pancost, R.D., Martill, D.M., Hochuli, P.A., Guzzo, J.V.P. 2008. Evidence for photic-zone euxinia in the Early Albian Santana Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Terra Nova*, **20**:347-354.
- Lucio, T., Almeida, C.M.T., Pacheco Filho, J.G.A., Araújo, J.C.M., Souza Neto, J.A. & Pereira, R. 2016. Grau de maturação dos hidrocarbonetos dos folhelhos pirotetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe: um estudo integrado de termogravimetria, cromatografia e espectroscopia na região do infravermelho. *Estudos Geológicos (UFPE)*, **26**(1): 81-97.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R. 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Mar. Petrol. Geol.* **5**:205-223.
- Menezes, J. D. O. 2017. Geoquímica e petrografia orgânica da Formação Santana, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Neumann, V.H.M.L. 1999. Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagénesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de la Cuenca de Araripe (Nordeste de Brasil). Tese de Doutorado, Universidad de Barcelona.

- Neumann, V.H., Borrego, A.G., Cabrera, L., Dino, R., 2003. Organic matter composition and distribution through the Aptian–Albian lacustrine sequences of the Araripe Basin, northeastern Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **54**:21-40.
- Neves, B.B. 1990. A Bacia do Araripe no contexto Geotectônico Regional. *In*: 1º Simp. sobre a Bacia do Araripe e Bacias Inter. do Nordeste. DNPM. Crato-CE. 43-51.
- Pereira, R., Carvalho, I.S., Simoneit, B.R.T., Azevedo, D.A. 2009a. Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. *Org. Geochem.*, **40**:863–875.
- Pereira, R., Carvalho, I.S., Fernandes, A.C.S., Azevedo, D.A. 2009b. Composição Molecular e Origem Paleobotânica de Âmbar da Bacia do Araripe, Formação Santana. *Quím. Nova*, **26**:1528-1533.
- Peters, K.E. & Cassa, M.R. 1994. *Applied Source Rock Geochemistry*. AAPG Memoir, 60:93-120.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 363p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 2005a. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Vol.1, Cambridge University Press, Cambridge. 471p.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 2005b. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Vol.2, Cambridge University Press, Cambridge, 684p.
- Philp, R.P. 1985. *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*. Elsevier, New York, 293p.
- Ponte, F.C. & Ponte Filho, F.C. 1996. Evolução Tectônica e Classificação da Bacia do Araripe. *In*: 4º Simpósio Sobre o Cretáceo do Brasil, *Boletim*, Águas de São Pedro-SP. UNESP, Rio Claro. 123-133.
- Radke, M., Garrigues, P., Willisch, H. 1990. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the handil field, Indonesia. *Org. Geochem.*, **6**:423- 430.
- Radke, M. & Willisch, H. 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**:5223-5244.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1981. Paleoreconstruction by Biological Markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**:783-794.
- Silva, T. L. S. 2017. Geocronologia, geoquímica isotópica Re-Os e elemental em folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco.
- Souza Neto, J. A., Mort, H.P., Pereira, R., Barbosa, J.A., Neumann, V. H. M. L., Vortisch, W.B., Correia Filho, O. J., Brandao, P. A. L. S., Pacheco, J. G. A. 2013. Carbonaceous Shales in the Araripe Basin, NE Brazil: A Potential Shale Gas Reservoir. *In*: American Association of Petroleum Geologists (AAPG) 2013 Annual Convention & Exhibition. Pittsburgh, E.U.A. Abstracts CD-ROM. 1 p.
- Spigolon, A. L. D., Lewan, M. D., Penteadó, H. L. B., Coutinho, L. F. C., Mendonça Filho, J. G. 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 83/84, p. 27-53.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699p.