



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 508

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO BARREIRINHA,
DEVONIANO SUPERIOR DA BACIA DO AMAZONAS,
MUNICÍPIO DE RURÓPOLIS, PA: IMPLICAÇÕES
PALEOAMBIENTAIS E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
GERADOR DE HIDROCARBONETOS**

Dissertação apresentada por:

SEBASTIAN MOLINA CALDERÓN

Orientador: Prof. Afonso Cesar Rodrigues Nogueira (UFPA)

Coorientador: Prof. Sidney Gonçalo de Lima (UFPI)

**BELÉM
2017**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Molina Calderón, Sebastián, 1991-

Geoquímica orgânica da Formação Barreirinha, Devoniano Superior da Bacia do Amazonas, Município de Rurópolis, Pa: implicações paleoambientais e avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos / Sebastián Molina Calderón. – 2017.

xv, 90 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Afonso Cesar Rodrigues Nogueira

Coorientador: Sidney Gonçalo de Lima

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2017.

1. Geologia estratigráfica – Devoniano. 2. Geoquímica Orgânica. 3. Formação Barreirinha. 4. Bacia do Amazonas. I. Título.

CDD 22. ed.:553.2098115

Elaborado por
Luciana de Fátima Imbiriba de Sousa
CRB-2/652




Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

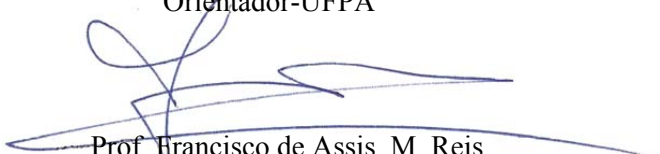
**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO BARREIRINHA,
DEVONIANO SUPERIOR DA BACIA DO AMAZONAS,
MUNICÍPIO DE RURÓPOLIS, PA: IMPLICAÇÕES
PALEOAMBIENTAIS E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
GERADOR DE HIDROCARBONETOS**


DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
SEBASTIAN MOLINA CALDERÓN

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA.

Data de Aprovação: 22 / 11 / 2017


Prof. Afonso Cesar Rodrigues Nogueira
Orientador-UFPA


Prof. Francisco de Assis M. Reis
Membro-UNICAMP


Prof. Dr. Joelson Lima Soares
Membro-UFPA

Ao meu pai Alfredo Calderón (*In memoriann*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser meu guia na oportunidade de realizar este trabalho, onde cresci tanto profissional como pessoalmente.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) e ao Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras (GCUB) pelos convênios e programas internacionais que tornaram possível esta dissertação.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do Instituto de Geociências, pela infraestrutura e conhecimentos subministrados.

À professora Iracilda Sampaio e à equipe da PROPESP, pelo caloroso recebimento e ajuda brindada na UFPA.

A meu orientador e amigo Afonso Nogueira, com quem estou muito agradecido pela oportunidade de realizar este projeto a seu lado, por sua orientação e pelos momentos de alegria e descontração que tornaram muito legal nossa convivência.

A meu co-orientador Prof. Sidney Lima e ao pessoal do Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), pelo tempo, paciência e ajuda brindada, tanto na pesquisa como na minha visita à cidade de Teresina.

Ao Prof. René Rodrigues e a equipe da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), por toda a infraestrutura oferecida na minha pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro prestado.

Ao pessoal do Grupo de Análise de Bacias Sedimentares da Amazônia (GSED), especialmente aos professores José Bandeira (JB) e Joelson, e a meus companheiros Ailton, Pedro,

Quezia, Renato, Franco e Jhon, por me fazer sentir em casa com sua amizade e assessoria neste manuscrito.

A minha família por estar a meu lado em todo momento, principalmente a meu pai, Alfredo Calderón, quem foi embora no decorrer do presente trabalho. Obrigado papai pelo apoio, compressão e amor, que serviram de estímulo durante toda a minha vida pessoal e profissional.

A meus amigos Hector, Heliana, Leidy, Lesly, León e Roxiris, pela sua companhia neste longo trajeto, pelos momentos vividos e pelas alegrias brindadas.

Por último, ao Brasil, principalmente ao povo de Belém do Pará, por sua hospitalidade, gentileza e por ter sido muito pai d'égua comigo, fazendo-me sentir um paraense mais na sua cidade. Muito obrigado!

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Durante o Devoniano Superior a Plataforma Sul-Americana sofreu transgressões marinhas que determinaram a acumulação de folhelhos negros – cinza escuros com alto conteúdo de matéria orgânica, de origem marinha e em condições anóxicas, vinculados à Formação Barreirinha. O paleoambiente e potencial gerador foi determinado a partir de afloramentos no município de Rurópolis, identificando-se cinco fácies sedimentares agrupadas nas associações de fácies de Plataforma profunda (AF1) e Plataforma transicional-profunda (AF2). Estas associações indicam as consequências da *Grande Transgressão Devoniana* ocorrida na Bacia do Amazonas. AF1 apresenta teores de COT < 3,23%, indicando um potencial gerador alto a muito alto, enquanto AF2 registra valores de COT < 1%, correspondendo a um potencial para hidrocarbonetos baixo a médio. De acordo aos dados de pirólise *Rock Eval*, o Índice de Hidrogênio (IH) comparece tanto valores inferiores a 200 mg HC/g de COT, associados à geração somente de gás, atribuídos a AF2, como valores entre 200 e 300 mg HC/g de COT para AF1, correspondentes a um potencial para gás e condensado. Os valores de $T_{max} < 440^{\circ}C$ indicam um estágio de evolução térmica imaturo, enquanto o querogênio é do tipo II e III, associados a uma origem marinha e de vegetais superiores respectivamente. Os biomarcadores apresentam uma distribuição bimodal dos n-alcenos ($C_{11}-C_{35}$), sugerindo matéria orgânica depositada num ambiente predominantemente marinho, porém com contribuição de material derivado de vegetais superiores, corroborado pelas razões TAR, C_{27}/C_{29} , Hopano/Esterano e MPI-1. Enquanto os valores de CPI, OEP, Pr/n- C_{17} e F/n- C_{18} indicam uma baixa evolução térmica durante um estágio imaturo. Este fato é corroborado pelas razões T_s/T_m , $T_s/(T_s+T_m)$ e pelo índice de homohopanos, C_{35}/C_{31} . Por conseguinte, a matéria orgânica deriva de organismos plântonicos e/ou de algas marinhas, e em menor proporção, segundo a razão C_{27}/C_{29} dos esteranos, de matéria orgânica derivada de vegetais superiores. A geração de hidrocarbonetos em AF1 é alta a muito alta, principalmente para gás e condensado, sendo o resultado da influência de soleiras de diabásio que modificaram as condições de pressão e temperatura para potencializar o craqueamento da matéria orgânica durante o Triássico-Jurássico.

Palavras – chave: Geoquímica orgânica. Formação Barreirinha. Biomarcadores. Bacia do Amazonas.

ABSTRACT

During the Late Devonian the South American Platform suffered marine transgressions that determined the accumulation of dark black-gray shales with high content of organic matter, of marine origin and in anoxic conditions, associated to the Barreirinha Formation. The paleoenvironment and potential generator was determined from outcrops in the municipality of Rurópolis, Pará, identifying five sedimentary facies grouped in the associations of facies of Deep platform (AF1) and Deep-transitional platform (AF2). These associations indicate the consequences of the *Upper Devonian Transgression* occurred in the Gondwana. AF1 presents TOC levels <3.23%, indicating a high to very high potential generator, while AF2 recorded TOC values <1%, corresponding to a potential for low to medium hydrocarbons. According to the Rock Eval pyrolysis data, the Hydrogen Index (IH) shows both values lower than 200 mg HC / g of TOC, associated to the generation of gas, attributed to AF2, as values between 200 and 300 mg HC / g of COT for AF1, corresponding to a potential for gas and condensate. Values of Tmax <440 ° C indicate a stage of immature thermal evolution, while the kerogen is type II and III, associated with a marine and continental origin, respectively. The biomarkers present a bimodal distribution of n-alkanes (C₁₁-C₃₅), suggesting organic matter deposited in a predominantly marine environment, but with contribution of material derived from higher plants, corroborated by TAR, C₂₇ / C₂₉, Hopano/Esterano and MPI- 1. While the CPI, EPO, Pr / n-C₁₇ and F / n-C₁₈ values indicate a low thermal evolution during an immature stage. This fact is corroborated by the Ts / Tm, Ts / (Ts + Tm) and the homohopane index, C₃₅ / C₃₁. Therefore, the organic matter is derived from planctonic organisms and / or seaweed, and to a lesser extent, according to the C₂₇ / C₂₉ ratio of the sterols, derived from higher plants. The generation of hydrocarbons in AF1 is high to very high, mainly for gas and condensate, being the result of the influence of diabase sills that modified the conditions of pressure and temperature to advance with the cracking of organic matter during the Triassic-Jurassic periods.

Key words: Organic geochemistry. Barreirinha Formation. Biomarkers. Amazonas Basin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo, mostrando os afloramentos das amostras da Formação Barreirinha	2
Figura 2 - Perfil C-D realizado à Bacia do Amazonas, mostrando as soleiras de diabásio (em vermelho), ocorrendo tanto na sequência evaporítica quanto na clástica	5
Figura 3 - Carta estratigráfica da Bacia do Amazonas	8
Figura 4 - Paleogeografia do devoniano das bacias intracratônicas do Brasil e de margem continental (emersa ou submersa). Convenções: Bacia intracontinental: AC - Acre; AM - Amazonas; AR - Araripe; AT - Alto Tapajós; PC - Parecis; PA - Pantanal; PN - Parnaíba; PR - Paraná; SF - Sanfranciscana; SO - Solimões; Rife intracontinental: JA - Jatobá; RE - Recôncavo; TK - Takutu; TU - Tucano; Bacia marginal: BA - Barreirinhas; CA - Camamu; ES - Espírito Santo; MA - Marajó; PL - Pelotas; PO - Potiguar; PP - Pernambuco-Paraíba; SA - Sergipe-Alagoas; SL - São Luís; SS - Santos	12
Figura 5 - Inundação do eodevoniano (Praguiano/Eo-emsiano) no Brasil (aprox. 400 Ma). Convenções: 1 - Área emersa; 2 - Ambientes sedimentares marinhos; 3 - Ambientes transicionais; 4 - Ambientes sedimentares não-marinhos; 5 - Setas indicativas das principais direções de suprimento sedimentar; 6 - Posição estimada do Polo Sul. Cidades: A - Assunção; B - Brasília; BA - Buenos Aires; Be - Belém; C - Caracas; L - Lima; M - Manaus; P - Porto Alegre; Q - Quito; R - Rio de Janeiro; S - Salvador	13
Figura 6 - Inundação do Eodevoniano (Praguiano/Eo-emsiano) no Brasil (aprox. 400 Ma). Convenções da Fig. 5.	15
Figura 7 - Inundação neo-emsiana/eifeliana no Brasil (aprox. 390 Ma). Convenções da Fig. 5	16
Figura 8 - Inundação mesodevoniana (Eifeliano/Givetiano) no Brasil (aprox. 380 Ma). Convenções da Fig. 5, exceptuando 6 - Provável extensão máxima oriental dos ambientes não-marinhos e transicionais na Bacia do Solimões (Sub-bacia Juruá)	17
Figura 9 - Paleogeografia da Bacia do Amazonas no Gondwana durante o Devoniano	18
Figura 10 - Íon de fragmentação m/z 85 da estrutura molecular do n-alcano $C_{14}H_{30}$	22
Figura 11 - Comportamento do fitol como precursor do pristano	24
Figura 12 - Exemplos de multi-anéis de cicloalcanos	24
Figura 13 - Estrutura molecular dos esteranos de C_{27} a C_{30} presentes em organismos fotossintéticos.....	25

Figura 14 - A análise da estrutura química dos esteranos se realiza a partir do íon de fragmentação m/z 217, sabendo que a maioria dos esteranos no petróleo se originam de esteróis (1) nas membranas lipídicas dos organismos eucarióticos. Na estereoquímica dos esteranos os círculos abertos indicam posição (α) do hidrogênio, enquanto os fechados indicam a posição em (β). A configuração biológica [14 α (H),17 α (H),20R] indica o precursor esterol e seu produto saturado (2) gerado pela ação de enzimas em organismos vivos é instável durante a catagênese e isomerizando para as configurações geológicas (3, 4 e 5)	26
Figura 15 - Estrutura molecular dos hopanoides e íons característicos	28
Figura 16 - Estrutura do composto 17 α (H)-22,29,30-trinorhopano (Tm) e 18 α (H)-22,29,30-trinorneohopano (Ts)	29
Figura 17 - Os compostos 25,28,30-Trisnorhopano (TNH) e 28,30-Bisnorhopano (BNH), também conhecido como 28,30-dinorhopano (DNH)	29
Figura 18 - Estrutura dos terpanos tricíclicos, onde R representa um radical alquila	30
Figura 19 - Des-e-hopano, C ₂₄ 17,21-secohopano	31
Figura 20 - Organograma dos procedimentos e análises realizados no desenvolvimento deste trabalho	33
Figura 21 - Amostras peneiradas para a análise de DRX no laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do Instituto de Geociências da UFPA	35
Figura 22 - Equipamento LECO SC-632 no LGQM da Faculdade de Geologia da UERJ	36
Figura 23 - Ciclo do processo de Pirólise Rock- Eval	39
Figura 24 - Micro-forno Rock Eval 6 da marca Vinci LECO SC-632 para realizar o processo de pirólise no LGQM da UERJ	38
Figura 25 - Extração pelo método de Soxhlet no LAGO da UFPI	40
Figura 26 - Estágios da evolução térmica da MO para a geração de HC e os biomarcadores associados	43
Figura 27 - Diagrama do tipo “Van Krevelen” mostrando a distribuição dos tipos de querogênios segundo as proporções dos elementos H, O e C	45
Figura 28 – Afloramento de folhelhos negros - cinza escuros pertencentes à AF1 no Km 12 da BR-163 no município de Rurópolis, Pará	48
Figura 29 - Perfil estratigráfica da Formação Barreirinha na zona estudada no município de Rurópolis, Pará	49
Figura 30 - Agrupação de resultados de DRX das amostras coletadas no afloramento A na rodovia BR-163	54
Figura 31 - Difratoograma da amostra BAR-163-1-K, correspondente a uma amostra de arenito ...	55
Figura 32 - Difratoograma da amostra BR-230-9-B	55

Figura 33 - Difratoograma da amostra BR-230-9-C	56
Figura 34 - Diagrama tipo “Van Krevelen” para as amostras de AF1 e AF2 da Formação Barreirinha	59
Figura 35 - Relação entre S2 e COT para as amostras de AF1 e AF2 da Formação Barreirinha	60
Figura 36 - Cromatogramas de Íons Totais (TIC) da fração de hidrocarbonetos saturados da Formação Barreirinha	61
Figura 37 - Fragmentograma do íon m/z 85 para a distribuição dos alcanos simples e ramificados das amostras da Formação Barreirinha	64
Figura 38 - Relação Pristano/ n -C ₁₇ Versus Fitano/ n -C ₁₈ para amostras da Formação Barreirinha	68
Figura 39 - Cromatogramas da fragmentação do íon m/z 191 para a distribuição dos terpanos das amostras da Formação Barreirinha	68
Figura 40 - Diagrama ternário dos esteranos regulares C27-C28, e C29, relacionados ao tipo de MO associada do paleoambiente deposicional	70
Figura 41 - Cromatogramas da fragmentação do íon m/z 217 para a distribuição dos esteranos das amostras da Formação Barreirinha	71
Figura 42 - Fragmentograma do íon m/z 192 para a distribuição metil-fenantreno das amostras da Formação Barreirinha	73
Figura 43 - Desenvolvimento de soleira de diabásio na região central da Bacia do Amazonas	75
Figura 44 - Reconstrução paleoambiental da Fm. Barreirinha na região de Rurópolis, PA. A. Paleogeografia da Bacia do Amazonas durante o Devoniano Superior. B. Localização da Bacia do Amazonas na América do Sul. C. Distribuição de unidades geológicas na zona de trabalho. D. Modelo deposicional da Formação Barreirinha. Convenções: A. Devoniano na América do Sul. B. C. C2i: Fm. Itaituba, C2ma: Fm. Monte Alegre, C2no: Fm. Nova Olinda, D2e: Fm. Ererê, D2ml: Fm. Longá, D3C1c: Grupo Curuá, J_delta_pe: Diabásio Penatecaua, K2E1ac: Fm. Alter do Chão. D. AF1 – Associação de Fácies de Plataforma Profunda, AF2 – Associação de Fácies de Plataforma Transicional-Profunda	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial gerador segundo valores de COT	19
Tabela 2 - Estágios evolutivos da matéria orgânica segundo Tmax	20
Tabela 3 - Tipo de produto gerado segundo o Índice de Hidrogênio (IH) e o S2	20
Tabela 4 - Relação entre o tipo de querogênio	21
Tabela 5 - Fácies sedimentares da sucessão devoniana corresponde à Formação Barreirinha	50
Tabela 6 - Associações de fácies sedimentares da sucessão devoniana corresponde à Formação Barreirinha	50
Tabela 7 - Resultados de COT e Pirólise <i>Rock-Eval</i> das amostras da Formação Barreirinha	58
Tabela 8- Parâmetros dos biomarcadores calculados da Formação Barreirinha	62
Tabela 9 – Picos dos hopanos identificados a través dos íons de fragmentação m/z 191 nas amostras da Formação Barreirinha	69
Tabela 10 – Picos dos esteranos identificados a través dos íons de fragmentação m/z 217 apresentados nas amostras da Formação Barreirinha	72

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 LOCALIZAÇÃO E ACESSO A ÁREA DE TRABALHO.....	2
1.3 OBJETIVO GERAL	3
1.3.1 Objetivos Específicos	3
2 BACIA DO AMAZONAS	4
2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS.....	4
2.2 ASPECTO DEPOSICIONAL E LITOESTRATIGRÁFICA	5
2.3 GRUPO CURUÁ	7
2.3.1 Formação Barreirinha	7
3 PALEOGEOGRAFIA NO DEVONIANO	11
4 AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	19
4.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	19
4.2 PIRÓLISE <i>ROCK – EVAL</i>	19
4.3 BIOMARCADORES	21
4.3.1 Hidrocarbonetos Saturados (HS)	22
4.3.2 Hidrocarbonetos Aromáticos	31

5	MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1	ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES	34
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	34
5.3	GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	35
5.3.1	Carbono Orgânico Total (COT)	35
5.3.2	Pirólise <i>Rock-Eval</i>	36
5.3.3	Separação e Análise de Biomarcadores	38
6	ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA	42
6.1	ACUMULAÇÃO E MATURAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	42
6.2	ROCHA GERADORA.....	43
6.3	TIPOS DE QUEROGÊNIO	44
7	ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES	47
7.1	ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES DE PLATAFORMA PROFUNDA – AF1	50
7.1.1	Interpretação	51
7.2	ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES DE PLATAFORMA TRANSICIONAL - PROFUNDA(AF2).....	52
7.2.1	Interpretação	53
8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ARGILOMINERAIS	54
9	GEOQUÍMICA ORGÂNICA	57
9.1	AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	58
9.2	ANÁLISE DE BIOMARCADORES.....	61
10	MODELO DEPOSICIONAL	74
11	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A Bacia do Amazonas representa uma das sinéclises mais importante para a prospecção de petróleo em onshore, sendo seu potencial econômico focado principalmente à exsudação de gás natural, enquanto a geração de hidrocarbonetos é considerada apenas de caráter subcomercial (Cunha *et al.* 1994, 2007).

Os principais sistemas petrolíferos da Bacia do Amazonas tem idade Devoniano - Carbonífera e são definidos como o Sistema Barreirinha - Monte Alegre e Barreirinha – Nova Olinda (Cunha *et al.* 2007). Por conseguinte, a Formação Barreirinha, de idade Frasniana/Fameniana é considerada a principal rocha geradora da Bacia do Amazonas (Cunha *et al.* 2007), estando constituída essencialmente por folhelhos negros - cinza escuros, radiativos, laminados e físseis, de origem marinha, sendo o membro inferior, Abacaxis, o de maior importância econômica a causa do seu alto conteúdo de carbono orgânico (Caputo 1984, Cunha *et al.* 2007, Ferreira *et al.* 2015).

As pesquisas realizadas acerca da Formação Barreirinha têm sido focadas principalmente em determinar as características geológicas e geoquímicas que definem o paleoambiente e o potencial gerador na Bacia do Amazonas. No entanto, a existência de trabalhos prévios realizados na região de Rurópolis, tais como os de Caputo (1984) e Cunha *et al.* (2007) e relatórios internos da PETROBRAS são limitados, chegando a apresentar dados pontuais e generalizados da unidade sedimentar. Devido a este fato, o presente trabalho pretende aprofundar-se no conhecimento da evolução paleoambiental e as características químicas, composicionais, estruturais e geológicas mais relevantes da formação, servindo de base para um maior conhecimento do potencial econômico que apresenta a Formação Barreirinha como rocha geradora da Bacia do Amazonas.

1.2 LOCALIZAÇÃO E ACESSO A ÁREA DE TRABALHO

A área de trabalho encontra-se localizada no município de Rurópolis, microrregião de Itaituba, mesorregião do Sudeste Paraense (Figura 1), aproximadamente a 1.170Km de Belém, Pará. Situada no entroncamento da Rodovia Transamazônica e a Estrada Cuiabá-Santarém, a cidade de Rurópolis se localiza a 129 m.s.n.m. e tem coordenadas geográficas 4°5'18''S, 54°54'51''W ("Município de Rurópolis, 2015", IBGE 2016).

A área de estudo encontra-se localizada no Km-215 da rodovia BR-163 (Santarém - Cuiabá), aproximadamente a 5 Km da entrada da cidade de Rurópolis. O **afloramento A** apresenta as coordenadas 4°02'50.82'' S, 54°55'17.091''W, 81 m.s.n.m., enquanto o **afloramento B** está localizado nas coordenadas 4°10'28.429''S, 55°22'32.022''W, 108 m.s.n.m. (Figura 1).

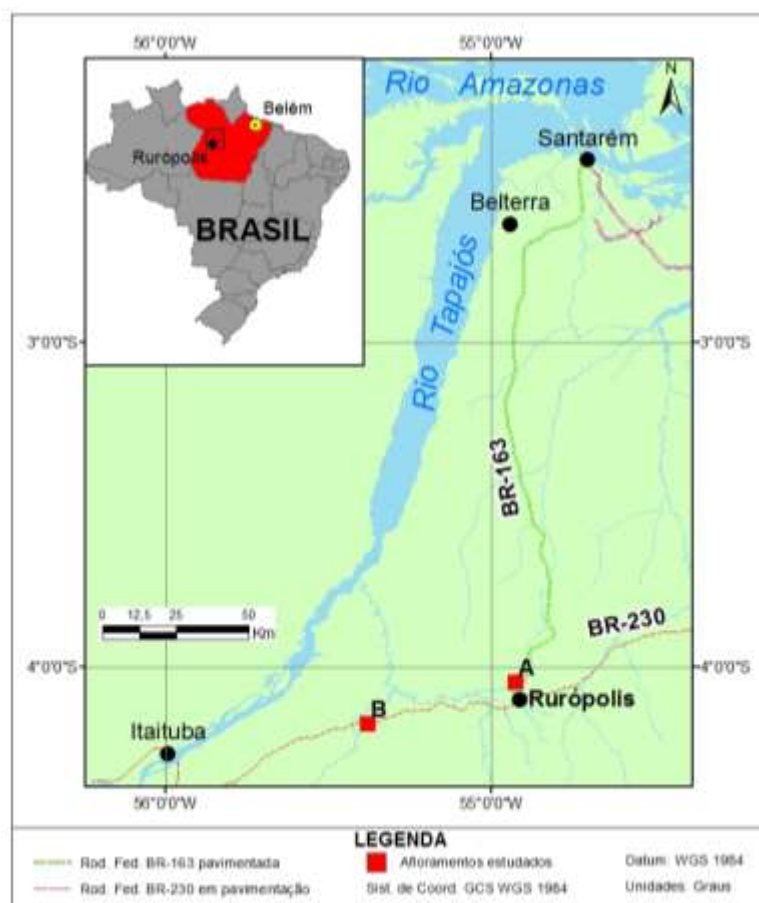


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo, mostrando os afloramentos das amostras da Formação Barreirinha. Fonte: (IBGE 2016).

1.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar o paleoambiente deposicional e o potencial gerador de hidrocarbonetos de rochas geradoras da Formação Barreirinha, na região de Rurópolis, Estado do Pará.

1.3.1 **Objetivos Específicos**

- Determinar as características da matéria orgânica, incluindo o tipo, origem e grau de maturação térmica.
- Avaliar as características do querogênio associado à matéria orgânica dos folhelhos da Formação Barreirinha.
- Determinar através da geoquímica orgânica a evolução térmica e o potencial para a geração de hidrocarbonetos das amostras de rocha estudadas.

2 **BACIA DO AMAZONAS**

2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS

A Bacia do Amazonas encontra-se localizada entre os estados do Amazonas e Pará, possui uma área de 500.000 Km² aproximadamente. Limita ao norte com o Escudo das Guianas, ao sul com o Escudo Brasileiro, ao oeste com a Bacia de Solimões, separada pelo Arco de Purus, e ao leste com a Bacia do Marajó, separada pelo Arco de Gurupá. Caracteriza-se por apresentar o eixo deposicional com direção principal E-W e estreita N-S, seguindo uma tendência E-NE (Costa 2002, Cunha *et al.* 1994, 2007, Wanderley Filho 1991, Zalán 1991, 2004).

Segundo Neves (1990) a origem da Bacia do Amazonas está relacionada à dispersão de esforços no fechamento do Ciclo Proterozóico Brasileiro, tanto assim, podendo estar influenciada à zona de alívio gerada na Faixa Móvel Araguaia-Tocantins, a qual está vinculada à Orogenia Brasileira/Pan-Africana, desenvolvendo esforços de compressão em direção leste a oeste, os quais reativaram estruturas pré-cambrianas e esforços de alívio de norte a sul que geraram o equivalente ao rifte precursor da Bacia do Amazonas, involucrando movimentos da pluma mantélica que produziram a Província Magmática de Piranhas no Cambriano Médio (507 Ma) (Bizzi *et al.* 2003). Posterior ao episódio de distensão aconteceu o resfriamento das massas plutônicas, produzindo uma subsidência térmica regional e o desenvolvimento de uma sinéclise intracontinental (Almeida 1967 *apud* Cunha *et al.* 2007)

A bacia intracratônica do Amazonas teve seu desenvolvimento sobre o Cráton Amazônico, o qual está composto por rochas arqueanas a neoproterozoicas, conformando o núcleo cratônico definido como Província Amazônia Central, constituído pelas faixas móveis de Maroni-Itacaiúnas, Rio Negro-Juruena e Araguaia-Tocantins (Cordani *et al.* 1984). Como resultado da reativação de estruturas pré-cambrianas na Bacia do Amazonas foram gerados quatro blocos estruturais entre os arcos de Purus e de Gurupá (Figura 2), os quais estão separados por estruturas fanerozóicas de caráter transversal. O bloco 1, conformado pela megassequência carbonífero/devoniana com estruturas transversais; o bloco 2, que apresenta dobras de caráter inverso; o bloco 3, com dobras e falhas de empurrão; por último o bloco 4, que evidencia as principais características tectônicas de charneira (Wanderley Filho *et al.* 2006).

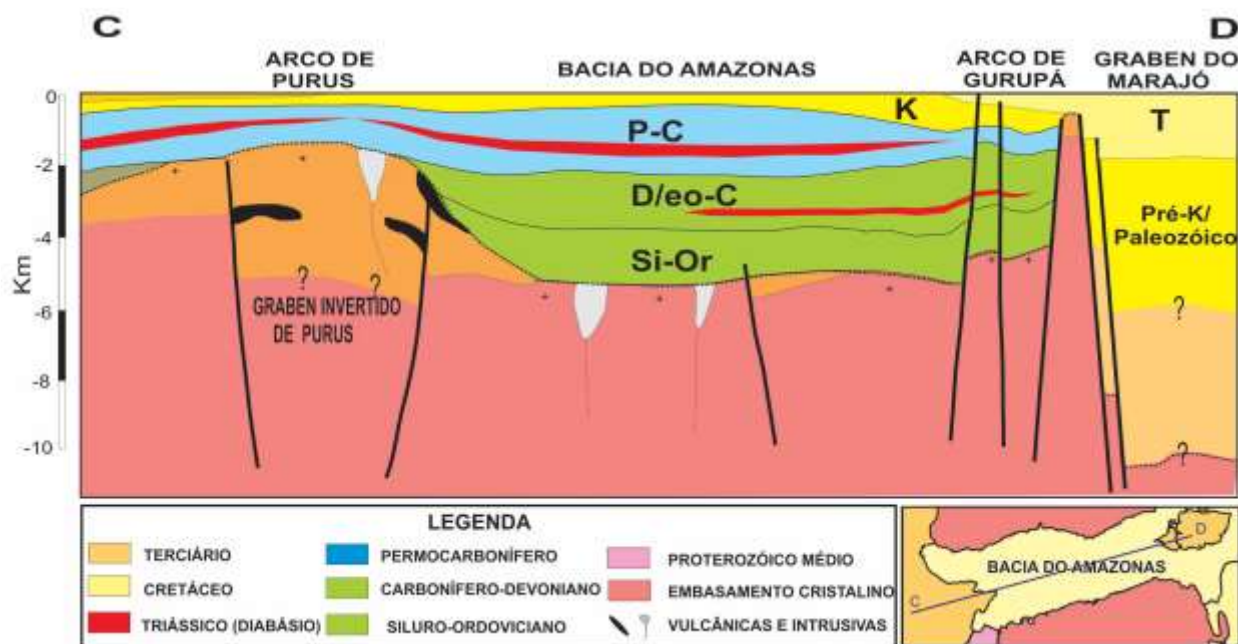


Figura 2 - Perfil C-D realizado à Bacia do Amazonas, mostrando as soleiras de diabásio (em vermelho), ocorrendo tanto na seqüência evaporítica quanto na clástica.
Fonte: (Wanderley Filho *et al.* 2006).

2.2 ASPECTO DEPOSICIONAL E LITOESTRATIGRÁFICA

Durante o Fanerozóico a Bacia do Amazonas teve um preenchimento ígneo e sedimentar de aproximadamente 5.000m, constituído por duas megassequências de primeira ordem, de idade Paleozoica e Mesozoica – Cenozoica, separadas por discordâncias regionais (Cunha *et al.* 1994, 2007).

A Megasequência Paleozóica está associada a eventos epirogenéticos intraplaca que influenciaram o desenvolvimento dos arcos regionais, determinando o ambiente deposicional conforme às variações do nível médio do mar. Por conseguinte, esta megasequência é subdividida em quatro sequências de segunda ordem (Ordovício-Devoniana, Devono-Tournaisiana, Neoviseana e Pensilvaniano-Permiana), todas separadas por quebras significativas de sedimentação, decorrentes da atividade tectônica da borda de Gondwana, as quais se manifestaram nas discordâncias regionais (Cunha *et al.* 2007).

A Sequência Ordovício-Devoniana está constituída pelo Grupo Trombetas (Ludwig 1964), apresentando da base para o topo as formações: Autás-Mirim, constituída de arenitos e folhelhos neríticos; Nhamundá, composta por arenitos neríticos e diamictitos; Pitinga, conformada por

folhelhos e diamictitos marinhos; Manacapuru, constituída por arenitos e pelitos neríticos, e Jatapú, definida por arenitos e siltitos marinhos parálicos (Cunha *et al.* 1994, Gradstein *et al.* 2004 *apud* Cunha *et al.* 2007).

A Sequência Devono-Tournaisiana se desenvolveu depois da discordância da Orogenia Caledoniana, sendo vinculada a um novo evento transgressivo – regressivo. Composicionalmente está constituída da base para o topo pelo Grupo Urupadí (Caputo 1984), conformado de forma ascendente pelas formações: Maecuru, constituída por arenitos e pelitos neríticos a deltaicos; e Ererê, composta por siltitos, folhelhos e arenitos neríticos e parálicos (Melo & Loboziak 2003). Posterior a um pequeno pulso regressivo se depositou o Grupo Curuá (Ludwig 1964), composto de forma ascendente pelas formações: Barreirinha, constituída por folhelhos negros a cinza escuros; Curirí, composta por diamictitos, e em menor proporção folhelhos, siltitos e arenitos; e Oriximiná, constituída por arenitos e siltitos subordinados (Figura 3) (Cunha *et al.* 2007).

A sequência Neoviseana é composta pela Formação Faro, constituída por arenitos e pelitos flúvio-deltaicos e litorâneos, com influência de tempestades (Cunha *et al.* 2007).

A sequência Pensilvaniana – Permiana é composta pelo Grupo Tapajós, correspondente da base para o topo das formações: Monte Alegre, constituída de arenitos eólicos; Itaituba, composta por carbonatos e siliclásticos plataformais; Nova Olinda, por evaporitos e arenitos de *sabkha*; e Andirá, de arenitos e evaporitos continentais. (Cunha *et al.* 1994, 2007).

Posteriormente, a Bacia do Amazonas sofreu eventos distensivos em direção leste - oeste, acompanhados do desenvolvimento de enxames de diques e soleiras de diabásio como resultado de um magmatismo básico (Cunha *et al.* 2007). Além disso, produziu-se o desenvolvimento de dutos em direção norte-sul, ligados às intrusões permo-jurássicas do final dos esforços gondwanides, permitindo o preenchimento das fraturas originais ou reativadas pela separação das placas sul-americana e africana com magma básicos do Jurássico – Triássico (Cunha 2000).

Como complemento, o desenvolvimento do Arco de Gurupá serviu de divisor da sinéclise paleozóica do incipiente rifte de Marajó, o qual precedeu a abertura do Atlântico Norte (Zalán 2004). Enquanto a abertura do Atlântico Equatorial foi atribuída à orogêneses Kimmeridgiana tardia e Oregoniana, causante de esforços compressivos nas direções ENE-WSW e WNW-ESSE. Segundo Campos & Teixeira (1988) este evento gerou a reativação de fraturas pré-existentes e deformações compressivas ou cisalhantes, produzindo o episódio denominado Diatrofismo, evento

de deformação de importante consideração na evolução geológica da Plataforma Sul-Americana durante a ativação Meso-Cenozóica (Almeida 1972 *apud* Cunha *et al.* 2007).

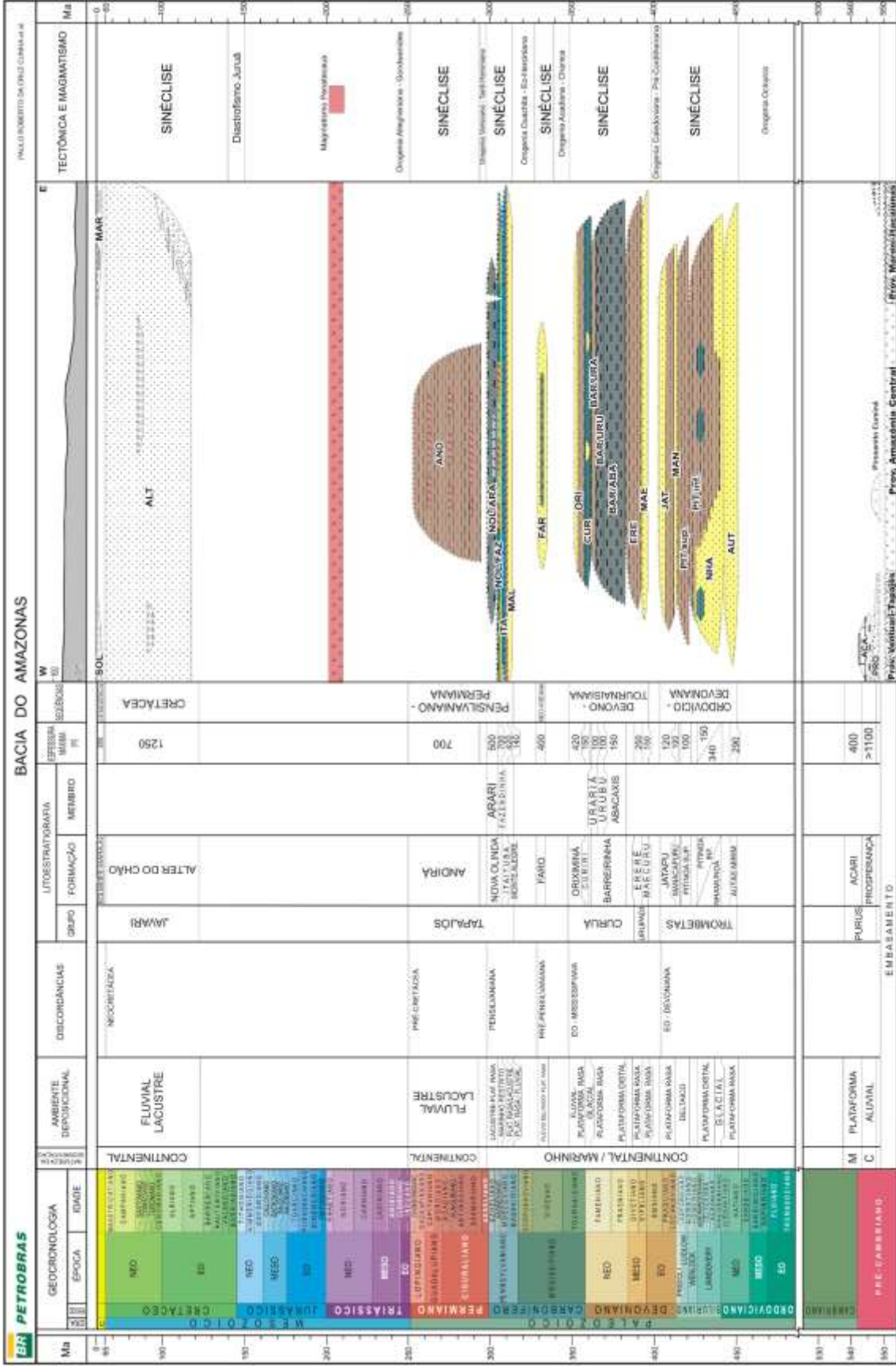
Finalmente, posterior ao efeito gerado pelo Diatrofismo Juruá, produz-se um relaxamento tectônico seguido da deposição da outra unidade de primeira ordem da Bacia do Amazonas, a Megassequência Mesozóico-Cenozóica, constituída pelo Grupo Javari, definido pelas sequências Cretácea e Terciária (Eiras *et al.* 1994, Cunha *et al.* 1994), representadas pelas formações Alter do Chão e Solimões, localizadas sobre a discordância pré-cretácea (Cunha 2000).

2.3 GRUPO CURUÁ

O Grupo Curuá inicialmente foi definido como um folhelho negro sobreposto à Formação Ererê (Derby 1878). Posteriormente se determinou a subdivisão do grupo em três formações, tal como o explica o trabalho de Caputo (1984). Da base a topo as formações são: Barreirinha, Curirí e Oriximiná. Além disso, o Grupo Curuá foi associado ao topo da Sequência Devoniano-Carbonífera, limitada por discordâncias produzidas pela Orogenia Eo-Herciniana (Melo & Loboziak 2003, Cunha *et al.* 2007).

2.3.1 Formação Barreirinha

Inicialmente Carvalho (1926) definiram o termo "Barreirinha" para os folhelhos que afloravam nas margens do rio Tapajós ao sul da vila Barreirinha. Posteriormente Lange (1967), Caputo *et al.* (1972) e Santos *et al.* (1975) propuseram a definição do Membro Barreirinha, pertencente à Formação Curuá; Caputo (1984) propôs a designação de Formação Barreirinha para a base do Grupo Curuá; definindo o tipo entre a localidade de Pauinin Grande e a Ilha Goiana, nas margem do rio Tapajós (Loboziak *et al.* 1997).



Morfologicamente a Formação Barreirinha se caracteriza por ser arrasada e plana em ambos lados da Bacia do Amazonas, sendo só descontínua pela presença do Arco de Purus, indicando um evento erosivo ou não deposicional (Loboziak *et al.* 1997). A espessura da mesma varia de 150m no flanco norte a 120m no flanco sul, enquanto no eixo deposicional chega até 280m (Loboziak *et al.* 1997, Reis *et al.* 2006).

Composicionalmente apresenta folhelhos cinza escuros a negros, com concreções de caráter esferoidal e discoidal de carbonatos de Fe, Ca e Mn, ocasionalmente silicificadas (Loboziak *et al.* 1997). Seu estágio inicial de deposição está vinculado a uma rápida subida do nível médio do mar, relacionada à máxima transgressão registrada na Bacia do Amazonas durante o Frasniano, expressada como um espesso pacote de folhelhos negros betuminosos, altamente radioativos, que variam gradacionalmente ao topo, tornando-se cinzas e menos radiativos com presença de arenitos finos e siltitos (Cunha 2000). Por último, o contato superior da Formação Barreirinha com a Formação Curirí varia de uma conformidade a discordância erosiva, enquanto o contato inferior com a Formação Ererê é concordante (Loboziak *et al.* 1997). O ambiente deposicional é marinho anóxico, associado à preservação de um grande volume de Matéria Orgânica (MO), vinculado à deposição costa-a-fora adjunta a uma grande transgressão marinha na Bacia do Amazonas (Caputo 1984). Litoestratigraficamente a Formação Barreirinha está subdividida em três membros, em ordem da base a topo: Abacaxis, Urubu e Ururiá (Cunha *et al.* 1994), sendo descritos a seguir.

O Membro Abacaxis corresponde à porção basal da Formação Barreirinha, constituída por folhelhos negros a cinza-escuros, físseis e carbonosos, com perfis elétrico-radioativos de alta resistividade e baixa densidade e velocidade sônica (Loboziak *et al.* 1997, Cunha *et al.* 2007, Garcia 2014). Caracteriza-se por ser a porção da Formação Barreirinha que apresenta o maior potencial gerador de hidrocarbonetos na Bacia do Amazonas. Segundo as palinozonas definidas por Melo & Loboziak (2003) sua deposição involucrou um intervalo de tempo entre 12Ma e 18 Ma, com idade entre o eofrasniano ao eo-mesofameniano (Cunha *et al.* 2007). Aliás, a preservação de um alto conteúdo de MO está vinculado à Superfície de Inundação Máxima (SIM) da sequência Devoniano-tournaisiana de segundo ordem (Cunha 2000).

O Membro Urubu corresponde ao terço médio da Formação Barreirinha, constituída por folhelhos cinza-escuros, pouco físseis, com menor conteúdo de MO e níveis subordinados de siltitos. Nos perfis elétrico-radiativos, em contraste com o Membro Abacaxis, apresenta menor radioatividade, baixa resistividade e alta velocidade sônica (Cunha *et al.* 2007). O ambiente

deposicional associado é marinho distal, levemente regressivo ou progradacional, enquanto a sua idade é meso-neo fameniana (Melo & Loboziak 2003).

O membro Ururiá corresponde à porção superior da Formação Barreirinha, inicialmente foi atribuído à porção inferior da Formação Curirí, sendo chamado “Curirí inferior”, embora posteriormente foi separado pela ausência de diamictitos (Loboziak *et al.* 1997, Melo & Loboziak 2003). Composicionalmente apresenta folhelhos cinza-escuros a claros e siltitos. Em perfis eléctrico-radioativos manifesta uma radioatividade e velocidade sônica regular, além de altos valores de resistividade, mas menores aos do Membro Abacaxis. O ambiente deposicional associado é marinho francamente regressivo, de idade neo-fameniana (Melo & Loboziak 2003).

3 **PALEOGEOGRAFIA NO DEVONIANO**

A Plataforma Sul-Americana teve sua origem no final da orogênese Brasileira/Pan-Africana, desenvolvida entre cerca de 725 e 500 Ma, quando se construíram cinturões móveis como resultado da saturação de blocos continentais de Rodínia, crescendo-se à parte ocidental do que seria a Gondwana, enquanto a parte oriental resistira à fragmentação neoproterozóica (Unrug 1996). Por conseguinte, desenvolveram-se condições tectônicas e estruturais ao longo do território brasileiro, permitindo a separação do continente Sul-Americano da África no Neocretáceo (Almeida & Carneiro 2004).

Durante o Fanerozóico ocorreu a estabilização das bacias sedimentares intracratônicas do Brasil, tais como a do Acre, Solimões, Amazonas, Alto Tapajós, Parecis, Paraná e Parnaíba (Figura 4), sofrendo grandes sinéclises que permitiram o desenvolvendo de camadas de grande extensão, com espessura variável de até milhares de metros, sedimentos maduros e presença de fósseis (Almeida & Carneiro 2004).

No caso da paleogeografia do Devoniano no continente Sul-Americano, seu estudo foi realizado a través das principais ocorrências ao longo dos Andes, em países como a Argentina, Bolívia, Chile, Colômbia, Peru e Venezuela (Almeida & Carneiro 2004). Durante o paleozoico ocorreram três (3) grandes ciclos transgressivos marinhos que moldaram a plataforma Sul-Americana, permitindo registrar nas bacias intracratônicas do Brasil, as variações estratigráficas que condicionaram o paleoambiente e as características deposicionais das unidades sedimentares durante o Devoniano (Haq & Schutter 2008).

No contexto geral, outras bacias intracratônicas do Brasil, tal como a do Alto Tapajós, registraram o primeiro ciclo transgressivo-regressivo, indicando a presença de um mar Siluriano – Devoniano com fósseis de graptólitos e quitizoários sob condições marinhas (Schobbenhaus & Campos 1984); enquanto a Bacia do Parnaíba registra sedimentos neríticos e fossilíferos da formação Vila Maria do Siluriano no Grupo Rio Ivaí (Almeida & Carneiro 2004).

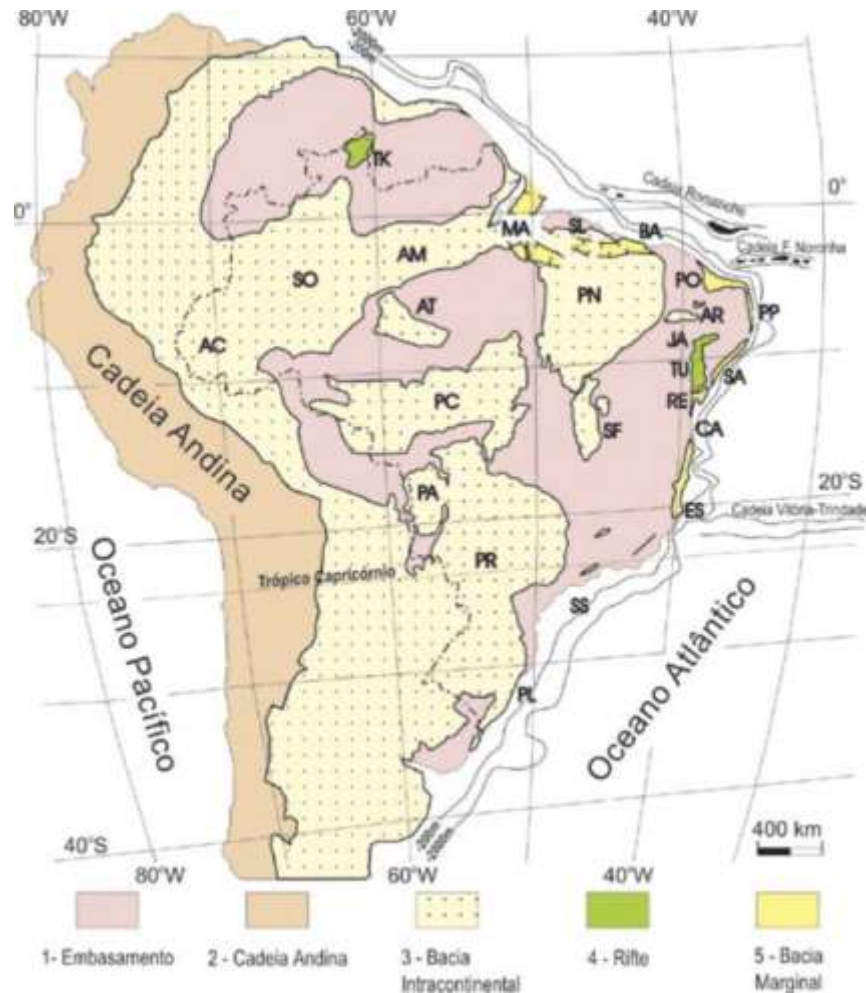


Figura 4 – Paleogeografia do devoniano das bacias intracratônicas do Brasil e de margem continental (emersa ou submersa). Convenções: Bacia intracontinental: AC - Acre; AM - Amazonas; AR - Araripe; AT - Alto Tapajós; PC - Parecis; PA - Pantanal; PN - Parnaíba; PR - Paraná; SF - Sanfranciscana; SO - Solimões; Rife intracontinental: JA - Jatobá; RE - Recôncavo; TK - Takutu; TU - Tucano; Bacia marginal: BA - Barreirinhas; CA - Camamu; ES - Espírito Santo; MA - Marajó; PL - Pelotas; PO - Potiguar; PP - Pernambuco-Paraíba; SA - Sergipe-Alagoas; SL - São Luís; SS – Santos.

Fonte: (Modificado de Melo 1989).

Durante a maior parte do paleozoico, o Gondwana se localizou em altas latitudes meridionais, apresentando no transcorrer do Siluriano mares frios, com ausência de formações coralíneas e salinas, sem calcários, com certa atividade glacial, e apresentando diversos tipos de organismos, tais como, braquiópodes, lamelibrânquios, cefalópodes, foraminíferos e graptólitos, além de algas e outros vegetais (Almeida & Carneiro 2004). Por conseguinte, como resultado da margem ativa do Gondwana, durante o Eodevoniano se desenvolveu a Orogenia Caledoniana, evento que permitiu o levantamento epirogenético que obrigou o mar ao regredir, facilitando a erosão da

maioria dos sedimentos depositadas nas bacias durante a fase regressiva, tal como aconteceu na Bacia do Amazonas (Figura 5) (Almeida & Carneiro 2004).

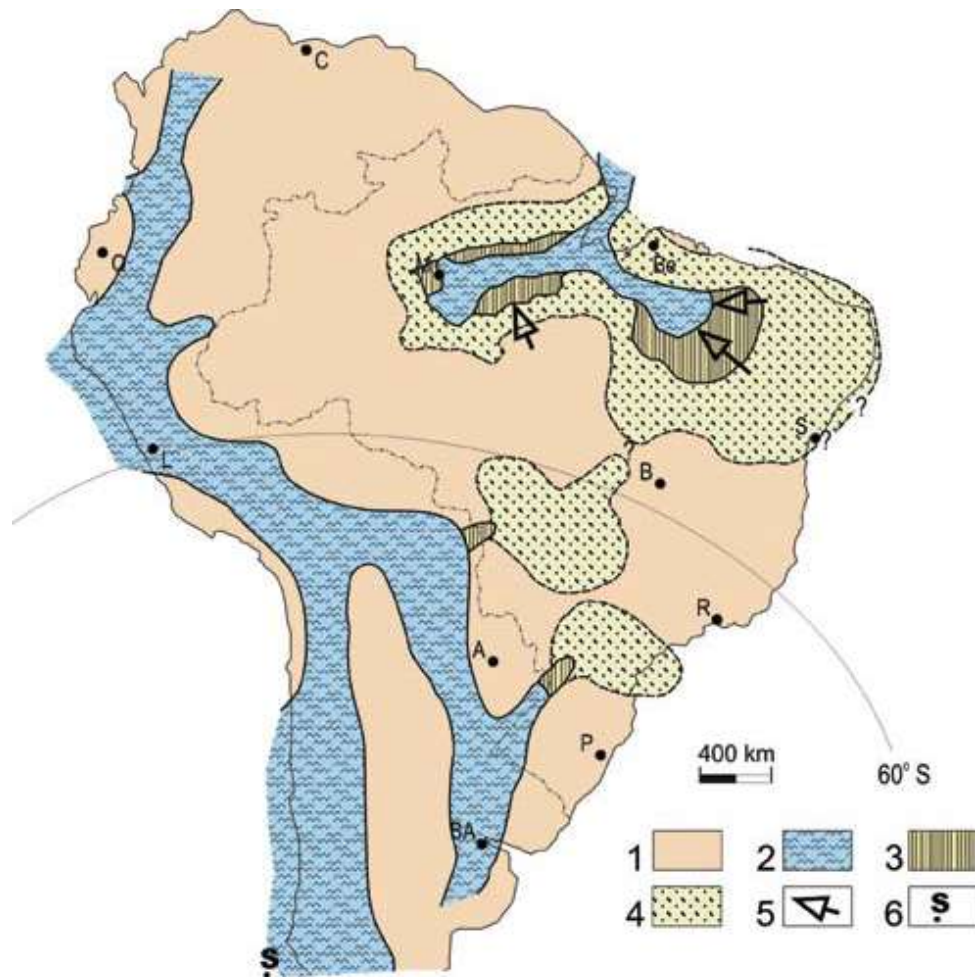


Figura 5- Inundação do eodevoniano (Praguiano/Eo-emisiano) no Brasil (aprox. 400 Ma). Convenções: 1 - Área emersa; 2 - Ambientes sedimentares marinhos; 3 - Ambientes transicionais; 4 - Ambientes sedimentares não-marinhos; 5 - Setas indicativas das principais direções de suprimento sedimentar; 6 - Posição estimada do Polo Sul. Cidades: A - Assunção; B - Brasília; BA - Buenos Aires; Be - Belém; C - Caracas; L - Lima; M - Manaus; P - Porto Alegre; Q - Quito; R - Rio de Janeiro; S - Salvador.

Fonte: (Almeida & Carneiro 2004).

Posteriormente, a partir da correlação entre as bacias intracratônicas da Argentina, Brasil e Paraguai, determinou-se que a maioria das sedimentações tiveram seu início durante o Emsiano ou Eifeliano (Góes & Feijó 1994), sendo atribuídas à *Grande Transgressão Devoniana* desenvolvida plenamente a nível mundial no Mesodevoniano (Almeida & Carneiro 2004).

A Grande Transgressão Devoniana das bacias paleozoicas do norte do Brasil aconteceu na transição Eodevoniano/Mesodevoniano (Caputo 1984), cobrindo o mar, de modo geral, nas

mesmas áreas que o mar siluriano, penetrando a Bacia do Amazonas pela região da ilha de Marajó, como extensão de bacias africanas inundadas pelo oceano de Tethys (Cunha *et al.* 1994). Este evento ocorreu pela inexistência do Alto de Gurupá, um *horst* erguido no Triássico, o qual separa a Bacia do Amazonas do complexo tafrogênico da Bacia do Marajó (Almeida & Carneiro 2004). Por tanto, a transgressão devoniana se estendeu até o Arco de Purus, permitindo a deposição dos grupos Urupadi e Curuá na Bacia do Amazonas (Figura 6), vinculados aos ambientes nerítico, glácio-marinho, flúvio-deltaico, lagunar e de mar restrito, regredindo no final do Devoniano (Fameniano ao Ecocarbonífero), momento no qual ocorreu o desenvolvimento da porção superior do Membro Inferior da Formação Barreirinha, como resultado da sedimentação marinha altamente condensada e de longa duração, permitindo a acumulação de uma considerável quantidade de fósseis marinhos (Bless & Streel 1986 *apud* Cunha *et al.* 1994).

No contexto regional, a Bacia do Solimões foi penetrada por um mar proveniente da borda ativa da Plataforma Sul-Americana, depositando sedimentos marinhos neríticos e glácio-marinhos contidos no Grupo Marimari (Almeida & Carneiro 2004). Contudo, a formação superior, Jandiatuba, foi definida com idade tournaisiana (Quadros *et al.* 1992), associada ao retiro de um mar durante o Carbonífero como resultado da orogênese Eo-herciana (Figura 6); a continuação ocorreu um hiato erosivo até o Neocarbonífero, quando teve lugar um segundo ciclo de transgressões marinhas (Almeida & Carneiro 2004).

Por outro lado, na Plataforma Sul-Americana o mar proveniente do sudoeste da borda do continente submergiu a partir do Eodevoniano as bacias do Paraná e dos Parecis; para posteriormente conectar as bacias do Parnaíba e do Paraná no Mesodevoniano, como consequência de eventos transgressivos (Melo 1989), permitindo registrar sua ligação a partir de dados faunísticos (Figura 7).

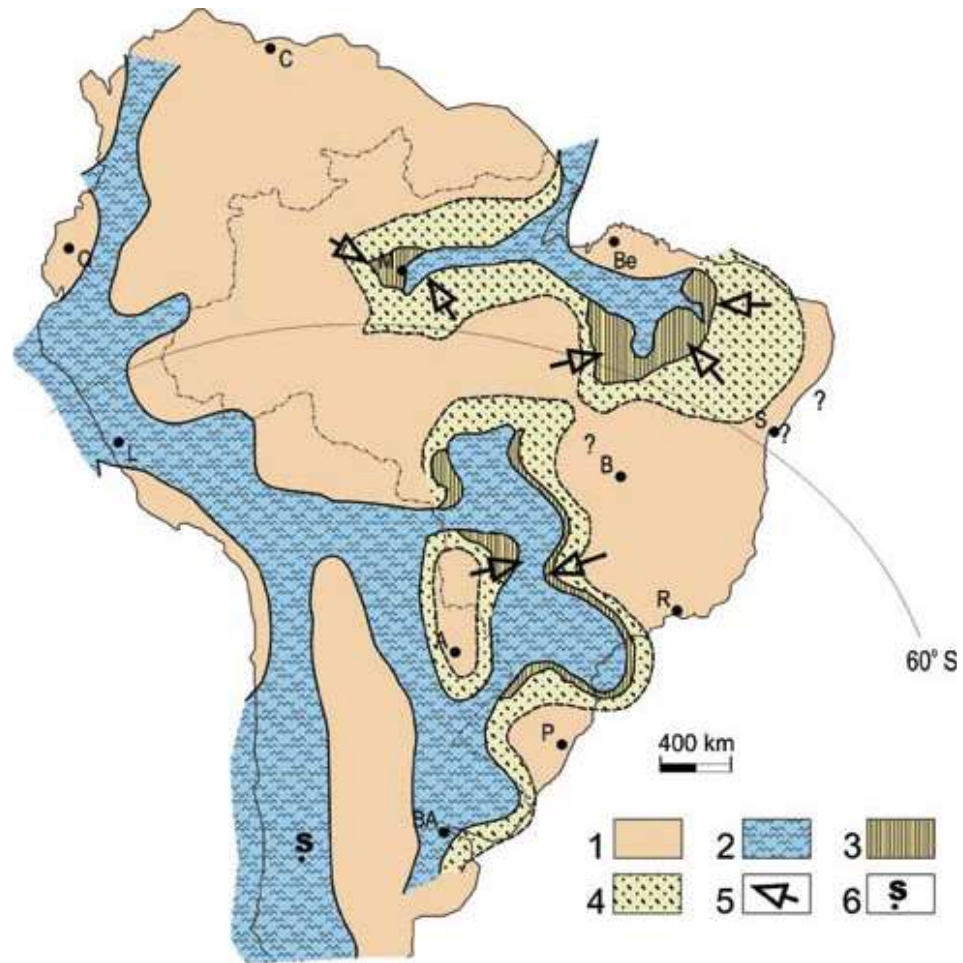


Figura 6 - Inundação eodevoniana (Praguiano/Eo-emsiano) no Brasil (aprox. 400 Ma). Convenções da Fig. 5.
Fonte: (Almeida & Carneiro 2004).

A conexão entre as bacias se realizou através de um estreito localizado entre os crátons Amazônico e do São Francisco, com mais de 600 quilômetros de extensão. Durante este tempo geológico a Bacia do Amazonas apresentava um vasto mar epicontinental aberto para o proto-Pacífico, logrando cobrir até uma quarta parte do atual território do Brasil (Petri & Fúlfaro 1983).

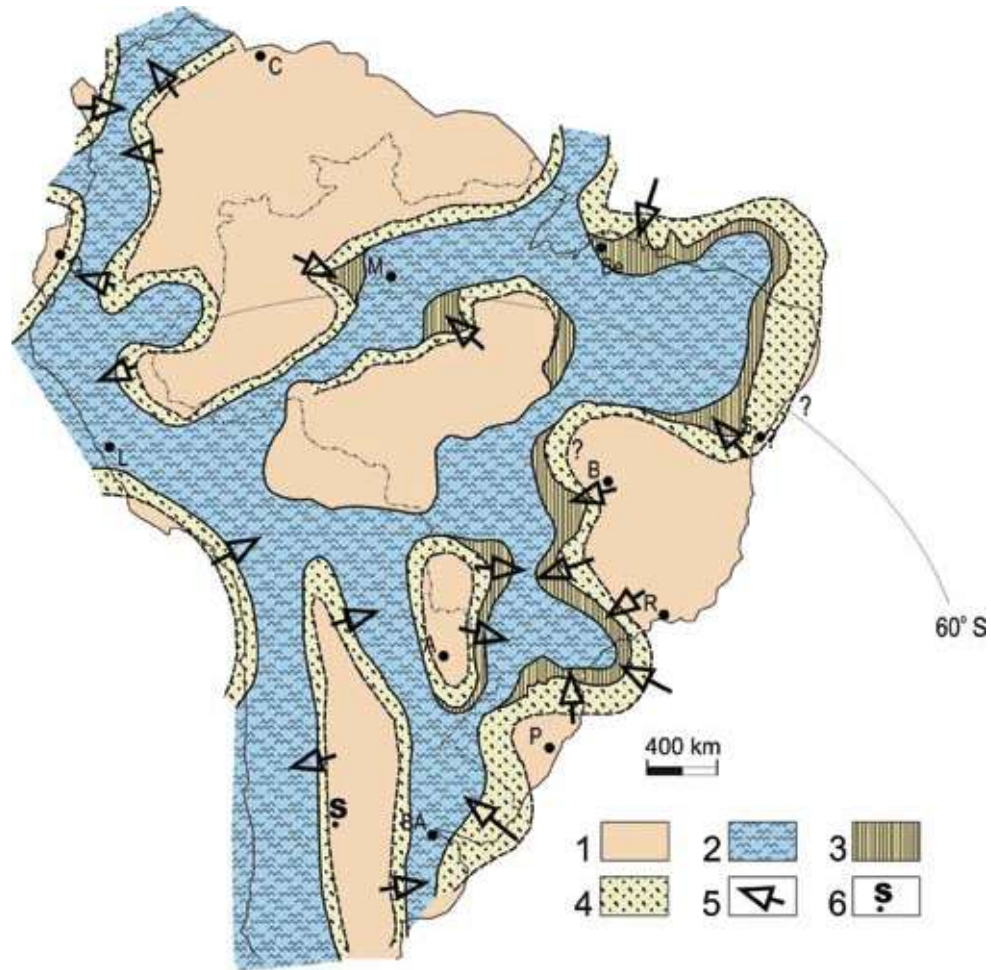


Figura 7 – Inundação neo-emisiana/eifeliana no Brasil (aprox. 390 Ma). Convenções da Fig. 5.
Fonte: (Almeida & Carneiro 2004).

Além disso, a inundação mesodevoniana (Eifeliano/Givetiano) na Plataforma Sul-Americana permitiu o desenvolvimento da Bacia do Amazonas, registrando a acumulação e preservação de uma ampla variedade de organismos, tais como os braquiópodes, lamelibrânquios, trilobitas, ostracodes, gastrópodes, crinóides, euripterídeos e peixes, entre outros, além de vegetais (Almeida & Carneiro 2004), o que facilitou posteriormente o desenvolvimento da Formação Barreirinha no Devoniano Superior, logrando a acumulação e preservação de matéria orgânica num ambiente de plataforma marinha, associada à colonização de zonas bentônicas na Bacia do Amazonas (Figura 8 e 9) (Cunha 2000). No entanto, devido à posição da Gondwana em relação ao polo Sul (Figura 9), o mar devoniano no Brasil apresentava águas frias, que influíram na escassez de calcários, corais e briozoários (Cunha et al. 2007, Haq & Schutter 2008). Enquanto a presença de certo conteúdo de matéria orgânica de origem continental, possivelmente está relacionado ao transporte de

sedimentos das bordas da bacia para o interior dela, sendo vinculados a um sistema flúvio deltaico atuante nas proximidades da bacia (Almeida & Carneiro 2004).

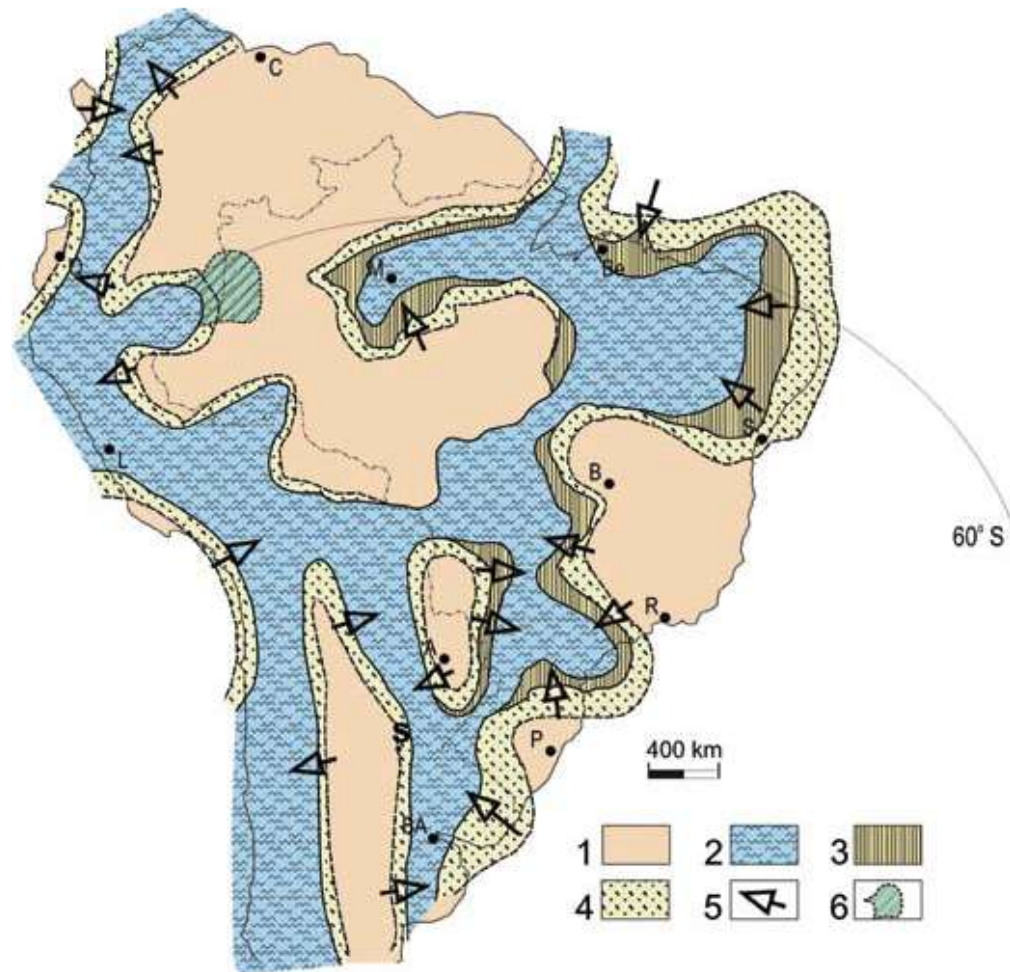


Figura 8 - Inundação mesodevoniana (Eifeliano/Givetiano) no Brasil (aprox. 380 Ma). Convenções da Fig. 5., exceptuando 6 - Provável extensão máxima oriental dos ambientes não-marinhos e transicionais na Bacia do Solimões (Sub-bacia Juruá).

Fonte: (Almeida & Carneiro 2004).



Figura 9 – Paleogeografia da Bacia do Amazonas no Gondwana durante o Devoniano.
 Fonte: (Modificado de Torsvik & Cocks 2013).

4 AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

4.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O primeiro critério para a avaliação das características geoquímicas de uma rocha sedimentar é a quantificação da MO. Sua medição é realizada determinando o COT, expressado em porcentagem em peso relativo de carbono orgânico (Jarvie 1991 *apud* Tyson 1995).

A determinação da quantidade de carbono unificado em um composto orgânico serve como indicador da riqueza orgânica de uma formação sedimentar, definindo o potencial gerador da mesma e as proporções, tanto de querogênio como de betume presentes (Peters & Cassa 1994, Jarvie 1991 *apud* Tyson 1995). Na Tabela 1 se apresenta a relação entre o COT e o potencial de geração de hidrocarbonetos associado.

Tabela 1 - Potencial gerador segundo valores de COT.

COT (%)	Potencial Gerador de HC
0 – 0,5	Baixo
0,5 – 1,0	Médio
1,0 – 2,0	Alto
2,0 – 4,0	Muito alto
>4,0	Excelente

Fonte: (Peters & Cassa 1994).

4.2 PIRÓLISE ROCK – EVAL

A pirólise *Rock-Eval* é um método físico-químico que permite estabelecer a maturidade e qualidade da MO, complementando a informação obtida pelo COT. Sua síntese consiste em someter as amostras de rocha a altas temperaturas para efetuar a decomposição da MO por aquecimento na ausência de oxigênio. A técnica recria em laboratório as condições que requereriam milhões de anos numa bacia sedimentar para acontecer, envolvendo processos de metagênese e catagênese, além da geração de hidrocarbonetos (McCarthy 2011).

Com referência à temperatura máxima (T_{max}), na qual ocorre a máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento querogênico, está serve como indicador da evolução térmica da MO ao representar diferentes estágios evolutivos (Tabela 2) (Espitalié *et al.* 1977, McCarthy 2011).

Tabela 2 - Estágios evolutivos da matéria orgânica segundo T_{max} .

T_{max} (°C)	Evolução térmica
<440	Imatura
440 – 470	Matura
> 470	Super Matura

Fonte: (Espitalié *et al.* 1977).

Na Tabela 3 se apresentam os intervalos sugeridos para a classificação do potencial gerador da MO de acordo à avaliação dos valores de S_2 (mg HC/g Rocha) e IH (mg HC/g COT) (Espitalié *et al.* 1977).

Tabela 3 –Potencial Gerador a partir do Índice de Hidrogênio (IH) e o S_2 .

IH (mg HC/g de COT)	Potencial Gerador	S_2 (mg HC/g Rocha)	Potencial Gerador
50 -200	Gás	<2	Baixo
200 – 300	Gás e condensado	2 – 5	Moderado
> 300	Óleo	5 – 10	Bom

Fonte: (Espitalié *et al.* 1977).

O Índice de Hidrogênio (IH) está em função da razão $S_2/ COT \times 100$ e é expressado na unidade de mg de HC/g de COT, enquanto o Índice de Oxigênio (IO) depende da razão $S_3/COT \times 100$ e é expressado na unidade de mg de CO_2/g de COT, permitindo assim o desenvolvimento do diagrama tipo “Van Krevelen” para determinar o tipo de MO associada. Na Tabela 4 se apresenta a relação entre o IH e IO na determinação do tipo de querogênio e a origem da MO associada; uma vez avance o processo de maturação os valores de IH e IO tendem a diminuir, chegando a zero (Tissot & Welte 1984).

Tabela 4 - Relação entre o tipo de querogênio.

Querogênio	IH (mg HC/g de COT)	IO (mg CO ₂ /g de COT)	Origem
Tipo I	> 600-700	< 100	Lacustre
Tipo II	400 – 700	< 100	Marinha
Tipo III	< 300	> 100-200	Terrestre

Fonte: (Modificado de Espitalié *et al.* 1977).

4.3 BIOMARCADORES

Os biomarcadores são definidos como fósseis moleculares de compostos orgânicos constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos em menor proporção (Peters *et al.* 2005a). Pode-se identificar marcadores biológicos em amostras de sedimentos, extratos de rochas sedimentares e no petróleo, de tal forma que sua estrutura molecular esteja correlacionada individualmente a um precursor biológico, podendo ser de origem vegetal, planctônico ou bacteriano (Peters & Moldowan 1993, Peters *et al.* 2005b).

Em geral, os marcadores biológicos apresentam poucas ou nenhuma mudança na estrutura das moléculas orgânicas originais, as quais estão localizadas nas membranas plasmáticas dos organismos vivos, tanto eucarióticos como procarióticos (Eglinton & Murphy 1969 *apud* Silva 2007). A análise dos biomarcadores fornece informações sobre a fonte biológica, grau de maturação térmica, biodegradação da MO, idade geológica da rocha geradora, processos de migração do óleo, correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora, servindo como elementos diagnósticos na interpretação geológica do ambiente deposicional (Ortiz *et al.* 2003, Peters *et al.* 2005).

Segundo Peters *et al.* (2005a) os compostos orgânicos provenientes de organismos vivos são considerados marcadores biológicos quando apresentam as seguintes características:

- Uma estrutura química definida a qual proporciona informação sobre sua origem biológica
- Estar presentes em altas concentrações.
- A estrutura do composto orgânico deve ser quimicamente estável ao ser submetida aos processos de sedimentação e soterramento.

Em consequência, o processo de preservação da MO requer circunstâncias especiais de sedimentação e soterramento, em função da quantidade de oxigênio no ambiente sedimentar, a

quantidade de sedimentos na coluna da água, condições de circulação da água, produtividade orgânica e taxa de sedimentação (Demaison e Moore 1980 *apud* Peters & Moldowan 1993).

4.3.1 Hidrocarbonetos Saturados (HS)

Compostos químicos que apresentam átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) com ligações simples; cada átomo de carbono (C) está associado a quatro ligações (C-C), enquanto cada átomo de hidrogênio (H) se encontra conectado a um átomo de carbono (C), gerando ligações (C-H). Portanto, os HS podem ser subdivididos em hidrocarbonetos lineares (n-alcenos), ramificados e cíclicos (cicloalcenos ou compostos naftênicos) (Peters *et al.* 2005b).

4.3.1.1 Alcanos Acíclicos

4.3.1.1.1 Alcanos Lineares (*n*-alcenos)

Apresentam na série de HS desde sua forma mais simples como metano (CH₄) e etano (C₂H₆), estando associados à fórmula genérica C_nH_{2n+2}. Caracterizam-se por exibir um arranjo linear de átomos de carbono com poucas mudanças na estrutura química, definidos pelo número de carbonos na série homologa do composto (Peters & Moldowan 1993, Killops & Killops 2005)

Os n-alcenos se analisam a partir do TIC ou do RIC *m/z* 85 (Figura 10), permitindo avaliar o tipo de MO, grau de biodegradação, evolução térmica e ambiente deposicional da rocha geradora (Peters & Moldowan 1993, Garcia 2014).

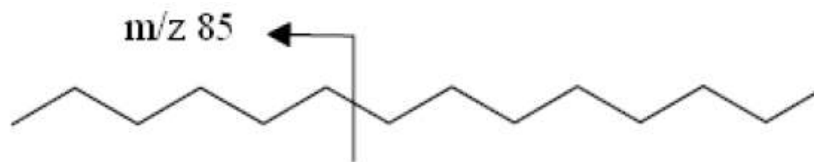


Figura 10 - Íon de fragmentação *m/z* 85 da estrutura molecular do n-alceno C₁₄H₃₀. Foto: (Peters & Moldowan 1993).

No caso de abundância de n-alcenos de alto peso molecular (C₂₅ até C₃₁), o predomínio de compostos ímpar sobre par se associa a uma origem continental, vinculada a plantas superiores e/ou algas de água doce (*Botryococcus braunii*) de ambiente lacustre ou continental. Enquanto o

predomínio dos n-alcenos de baixo peso molecular (C_{15} até C_{17}) sugere uma origem marinha. As características bimodais dos n-alcenos nas duas faixas de concentração correspondem a um ambiente transicional (Tissot & Welte 1984, Eglinton & Murphy 1969 *apud* Silva 2007).

Não obstante, segundo Tissot & Welte (1984) o aumento da evolução térmica provoca o craqueamento e destruição das ligações C-C, desenvolvendo compostos de baixo peso molecular, e dificultando a interpretação de uma possível origem algálica. Aliás, o aumento da biodegradação da MO acontece devido a que os primeiros compostos consumidos pelas bactérias nos seu estágios iniciais eram as parafinas (Tissot & Welte 1984, Peters & Moldowan 1993).

4.3.1.1.2 Alcanos ramificados (*isoprenoides*)

Os isoprenoides são *n*-alcenos ramificados constituídos pela união de várias estruturas de isopreno (C_5). Os mais abundantes são o pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}), localizados à direita do nC_{17} e nC_{18} respectivamente, sendo ambos derivados da cadeia lateral da clorofila, fitol, presente em organismos fototróficos e na bacterioclorofila a e b em bactérias roxas de enxofre (Brooks *et al.* 1969 *apud* Peters & Moldowan 1993, Powell & McKirdy 1973 *apud* Peters & Moldowan 1993).

A razão Pristano/Fitano (Pr/F) permite determinar a natureza e condições de deposição da MO, servindo para definir o potencial redox ou a salinidade de um ambiente sedimentar, embora só é levada em consideração quanto está acompanhada da presença do composto gamacerano. A razão $Pr/F > 1$ indica condições oxidantes no ambiente deposicional, enquanto valores de $Pr/F < 1$ correspondem a condições anóxicas (Peters & Moldowan 1993). Por outro lado, a razão $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18} > 1$ indicam um estágio imaturo, enquanto os valores < 1 estão associados a um maior grau de maturação (Peters *et al.* 2005a, Silva 2007).

Na Figura 7 se apresenta o fitol como precursor do pristano, tendo a mesma estequiometria que a configuração biológica (meso) do pristano em sedimentos imaturos. O pristano contém dois átomos de carbono assimétricos, C-6 e C-10, sendo as configurações 6(R),10(S) e 6(S),10(R) idênticas, definidas como meso-pristano. Enquanto as configurações 6(R),10(R) e 6(S),10(S) se definem como imagens espelho (enantiômeros) de acordo a uma linha vertical tracejada como um reflexo, determinando assim que o pristano apresenta dois pares diastereométricos: meso-pristano e 6R,10R-pristano, e meso-pristano e 6S,10S-pristano (Peters *et al.* 2005a).

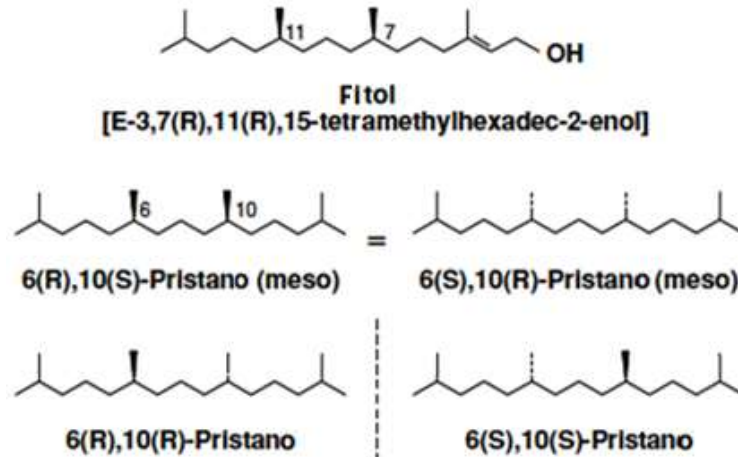


Figura 11 - Comportamento do fitol como precursor do pristano.
Fonte: (Peters *et al.* 2005a).

4.3.1.2 Hidrocarbonetos Naftênicos

Os alcanos cíclicos, também chamados de cicloparafinas ou naftenos são HS de cadeia fechada e alto peso molecular, formados por ligações simples entre átomos de carbono em forma de anéis, com fórmula genérica $C_nH_{2n+2-2z}$, onde z corresponde ao número de anéis e/ou ligações duplas (Peters *et al.* 2005a).

Os principais grupos de alcanos cíclicos são definidos como terpanos e esteranos, sendo o primeiro subdividido segundo o número de cadeias cíclicas: tricíclicos (três cadeias), tetracíclicos (quatro cadeias) e pentacíclicos ou hopanos (cinco cadeias). Enquanto os precursores biológicos associados aos esteranos correspondem aos triterpanoides, esteroides e esteróis (Figura 12) (Peters & Moldowan 1993).

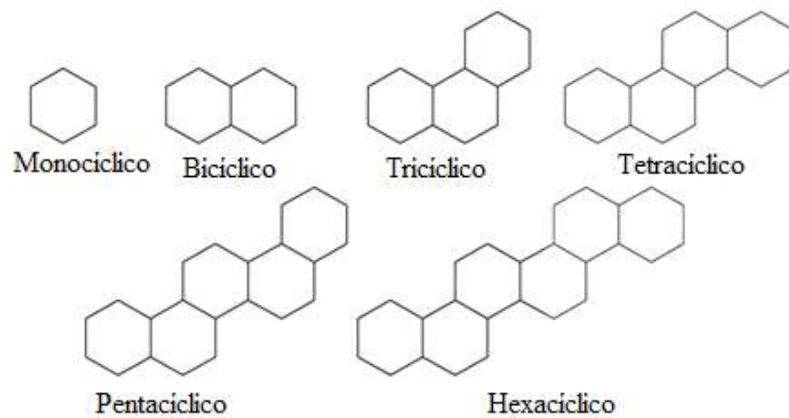


Figura 12 - Exemplos de multi-anéis de cicloalcanos.
Fonte: (Peters *et al.* 2005a).

4.3.1.2.1 Esteranos

Biomarcadores associados a vegetais superiores e algas, sendo essenciais em organismos eucariontes, e raros ou ausentes em organismos procarióticos (Volkman 1986). Para sua identificação se utiliza o íon de fragmentação m/z 217. Durante a diagênese os esteróis dão origem aos esteranos regulares, considerados membros de uma série homóloga, variando entre si pela adição do metileno (CH_2) na sua estrutura molecular, tal como se evidencia na Figura 13.

Os principais precursores dos esteróis chegam a conter na sua estrutura molecular 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono, podendo ser identificados em diversos organismos fotossintéticos. Estes compostos podem ser chamados de Colestano, Ergostano, Sitostano e 24- n propil-colestano (Mackenzie *et al.* 1980, Waples & Machihara 1991, Leeuw *et al.* 1989 *apud* Peters & Moldowan 1993).

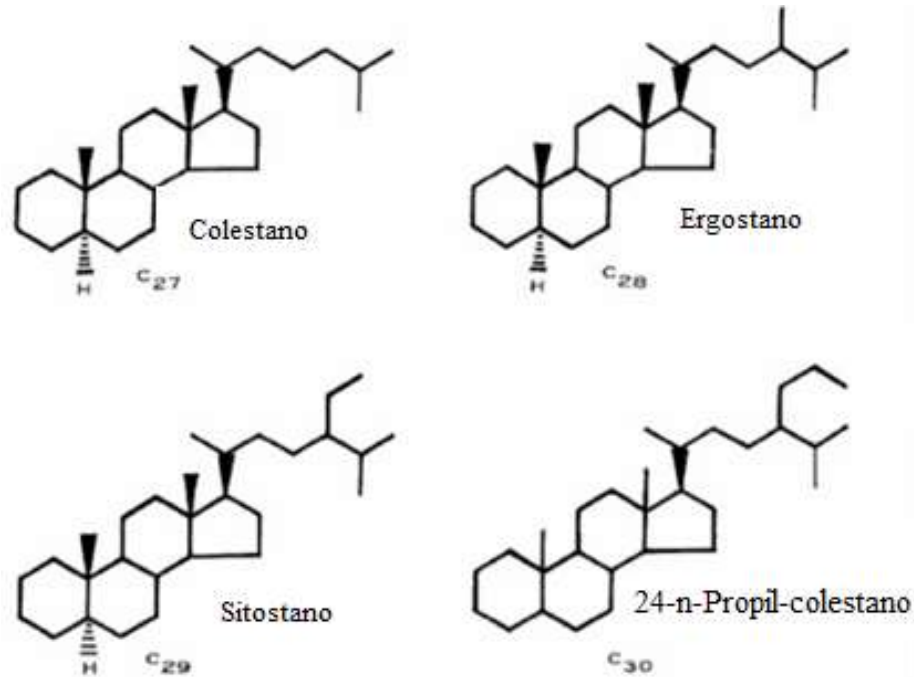


Figura 13 - Estrutura molecular dos esteranos de C_{27} a C_{30} presentes em organismos fotossintéticos. Fonte: (Modificado de Waples & Machihara 1991).

A estequiometria dos carbonos C_{14} e C_{17} apresenta modificações devido à transformação biológica produzida pelo aumento da evolução térmica, modificando a configuração “ α ” em ambas posições (Waples & Machihara 1991, Silva 2007). Por conseguinte, a configuração biológica dos esteranos, definida 5α (H), 14α (H), 17α (H) ou 14α (H), 17α (H), de forma simplificada “ $\alpha\alpha\alpha$ ” ou “ $\alpha\alpha$ ”, pode ser alterada durante a diagênese à forma 5α (H), 14β (H), 17β (H) ou 14β (H), 17β (H), equivalente à forma simplificada “ $\alpha\beta\beta$ ” ou “ $\beta\beta$ ”, chegando a apresentar uma conversão de até o

75% da configuração “ $\alpha\alpha$ ” a “ $\beta\beta$ ”, ainda estando associado a um ambiente hipersalino (Waples & Machihara 1991, Silva 2007).

Tanto esteranos como hopanos apresentam epímeros, por tanto, ao analisar a configuração $\alpha\alpha$ R com isomerização em C-20, identifica-se que durante a diagênese se produz a isomerização a uma configuração mais estável, até lograr a relação de equilíbrio “ $\alpha\alpha$ R”, “ $\alpha\alpha$ S”, “ α R” e “ α S” na proporção 1:1:3:3 (Figura 14) (Peters & Moldowan 1993, Silva 2007).

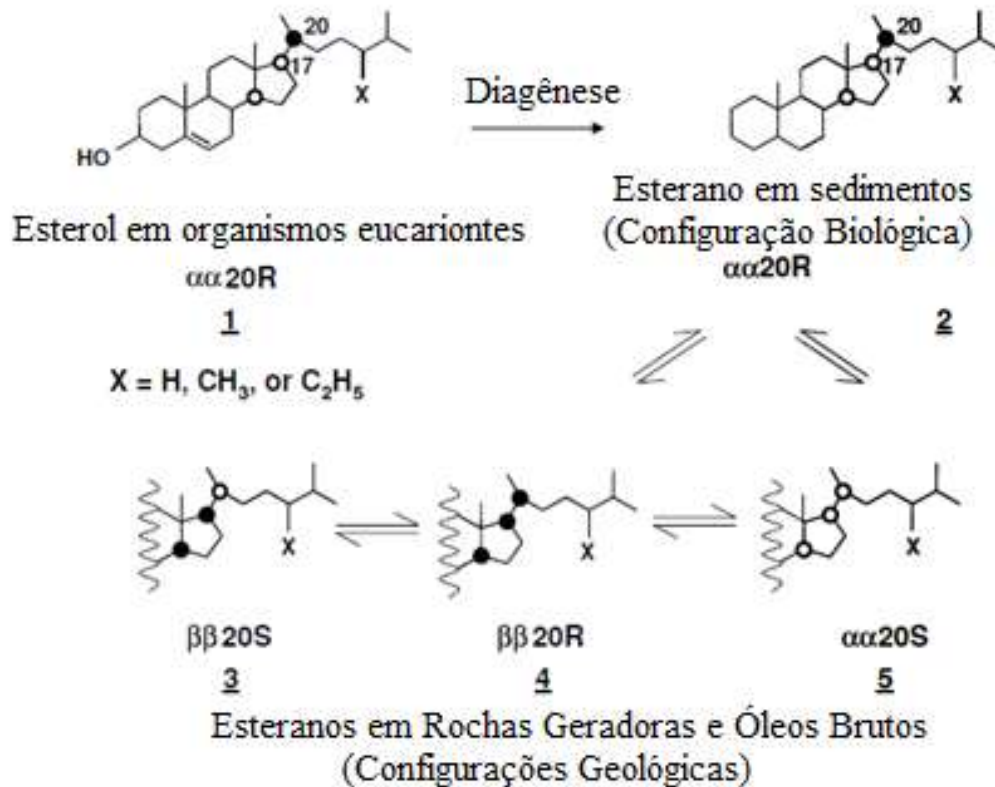


Figura 14 - A análise da estrutura química dos esteranos se realiza a partir do íon de fragmentação m/z 217, sabendo que a maioria dos esteranos no petróleo se originam de esteróis (1) nas membranas lipídicas dos organismos eucarióticos. Na estereoquímica dos esteranos os círculos abertos indicam posição (α) do hidrogênio, enquanto os fechados indicam a posição em (β). A configuração biológica [14 α (H),17 α (H),20R] indica o precursor esterol e seu produto saturado (2) gerado pela ação de enzimas em organismos vivos é instável durante a catagênese e isomerizando para as configurações geológicas (3, 4 e 5).

Fonte: (Modificado de Waples & Machihara 1991).

A estereoquímica “R” está associada aos precursores biológicos dos esteranos, e a epimerização para o isômero “S”, produzindo uma mistura de epímeros de origem biológico (R) e geológico (S), como valores entre o 50 e 60% (Waples & Machihara 1991, Silva 2007). Segundo Huang e Meinschein (1979) a predominância do C₂₇ é resultado da abundância de fitoplâncton no

ambiente marinho, enquanto a predominância do C₂₈ se associa a uma maior contribuição de algas lacustres, no entanto acostuma se apresentar em menor proporção.

4.3.1.2.2 *Diasteranos*

Esteranos rearranjados como resultado da conversão dos esteróis durante a diagênese, associados à migração do grupos metil C₁₀ e C₁₃ para C₅ e C₁₄, sendo favorecidos pela catálise de argila e/ou altas temperaturas em condições ácidas. Aliás, a proporção de diasteranos se incrementa em comparação com os esteranos devido à maturação termal (Mello *et al.* 1988 *apud* Peters *et al.* 2005a).

A partir do íon de fragmentação *m/z* 217, a razão diasteranos/esteranos > 1 indicam rochas geradoras ricas em argila, enquanto valores de diasteranos/esteranos < 1 são associados a rochas geradoras carbonáticas e/ou pobres em argilas num ambiente anóxico (Peters *et al.* 2005b).

4.3.1.2.3 *Terpanos*

Os terpanos apresentam uma origem bacteriana. Tanto assim, que alguns terpanos derivados de moléculas de triterpenos (triterpanóides) contem feições dos grupos de -OH e duplas ligações, sendo caracterizados como importantes constituintes da membrana celular das bactérias (Freeam *et al.* 1990 *apud* Waples & Machihara 1991). Os terpanos são analisados a partir do íon de fragmentação *m/z* 191, sendo classificados no grupo dos pentacíclicos, tricíclicos e tetracíclicos (Peters *et al.* 2005b).

Segundo Waples & Machihara (1991) os terpanos pentacíclicos são divididos entre “hopanóides” e “não - hopanóides”. Nos hopanóides se encontram inclusos os hopanos, constituídos por três séries esteroisoméricas: 17 α ,21 β , 17 β ,21 β e 17 β ,21 α (H)-hopanos. Também se apresentam os morenatos, com configuração 17 β (H), 21 α (H), sendo no caso dos não-hopanóides o gamacerano e o oleanano os mais estudados. A abundância relativa dos terpanos pentacíclicos determina o ambiente deposicional, origem, evolução térmica e biodegradação dos compostos orgânicos, vinculados a organismos procariontes e a plantas superiores, ausentes em algas eucariontes (Waples & Machihara 1991, Peters *et al.* 2005b). A identificação dos hopanoides é feita a partir de fragmentação da sua estrutura (Figura 15), apresentando a fragmentação do íon *m/z* 191 associado à clivagem do anel C, incluindo os anéis A e B na molécula. Enquanto a

fragmentação do íon m/z 148 + R se realiza a partir dos anéis D e E, sendo R a massa da cadeia lateral da molécula (Silva 2007).

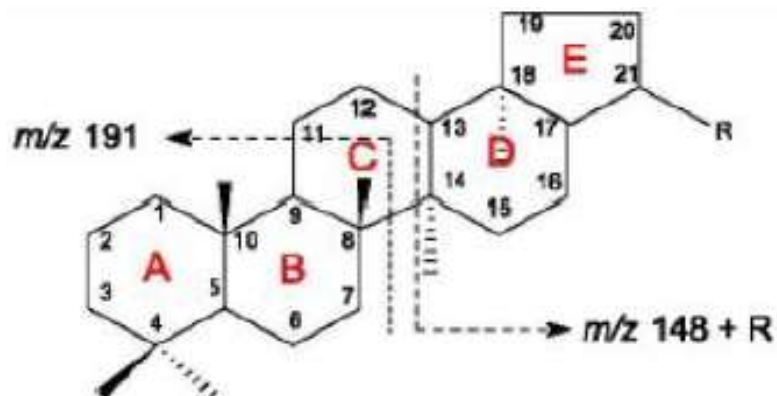


Figura 15 - Estrutura molecular dos hopanoides e íons característicos.
Fonte: (Seifert & Moldowan, 1980).

Os hopanos C_{29} e C_{30} $17\alpha(H),21\beta(H)$ não apresentam carbono quiral na sua estrutura, enquanto os compostos C_{31} a C_{35} $17\alpha(H),21\beta(H)$, definidos como homohopanos, possuem na cadeia lateral um átomo de carbono quiral (C_{22}), permitindo a isomerização da configuração R (biológica) para a configuração S (geológica) durante o processo de diagênese (Franco 2007, Peters *et al.* 2005b, Garcia 2014). Por outro lado, o $17\alpha(H)-22,29,30$ -trinorhopano (Tm) é o isômero do C_{27} , associado à estrutura biológica do composto, sendo instável no transcorrer da evolução térmica da MO e apresentando-se em menor proporção, enquanto o isômero $18\alpha(H)-22,29,30$ -trinorneohopano (Ts) indica a influência de um evento diagenético na evolução térmica da rocha sedimentar, como se observam na Figura 16 (Waples & Machihara 1991, Peters & Moldowan 1993, Franco 2007).

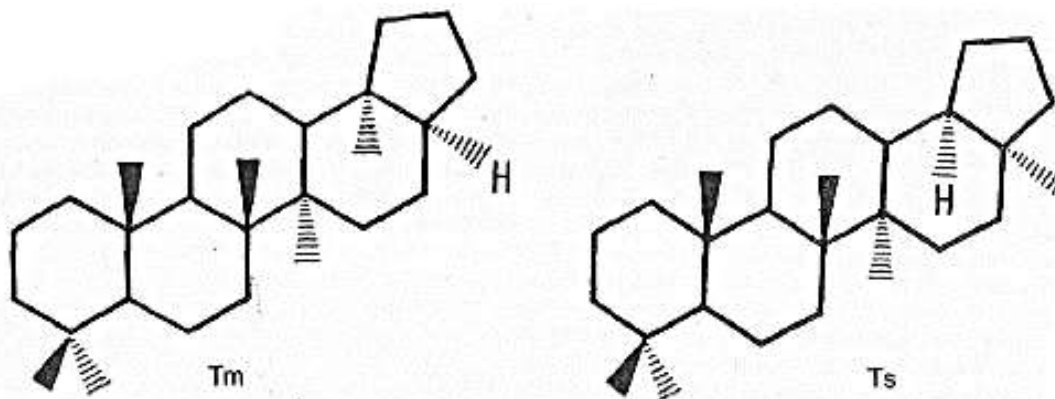


Figura 16 - Estrutura do composto $17\alpha(H)-22,29,30$ -trinorhopano (Tm) e $18\alpha(H)-22,29,30$ -trinorneohopano (Ts).
Fonte: (Waples & Machihara 1991).

Os compostos 28,30-bisnorhopano (BNH) e 25,28,30-trisnorhopano (TNH) são desmetilhopanos que ocorrem como os epímeros $17\alpha,18\alpha,21\beta(H)-$, $17\beta,18\alpha,21\alpha(H)-$, e $17\beta,18\alpha,21\beta(H)$ (Figura 17). A alta concentração de BNH e TNH são típicas de rochas fonte de petróleo depositadas sob condições anóxicas (Peters *et al.* 2005b).

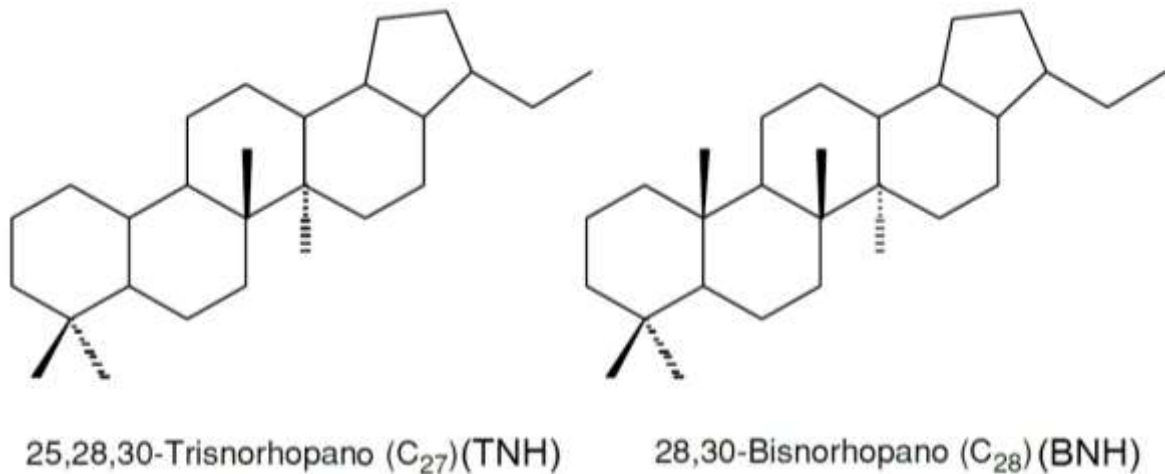


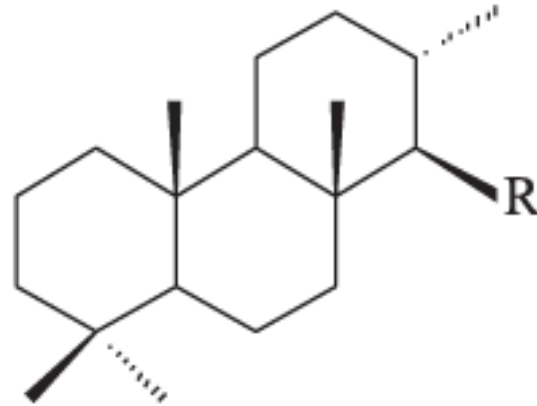
Figura 17 - Os compostos 25,28,30-Trisnorhopano (TNH) e 28,30-Bisnorhopano (BNH), também conhecido como 28,30-dinorhopano (DNH).

Fonte: (Modificado de Peters *et al.* 2005b).

Os terpanos tricíclicos se estendem desde C₁₉ até C₅₄ devido às cadeias laterais dos isoprenoídes. Composicionalmente se apresentam como três anéis de seis membros, constituídos de C₂₁ a C₄₀, sendo os compostos menores a C₂₅ os de maior interesse no estudo (Peters & Moldowan 1993, De Grande *et al.* 1993 *apud* Peters *et al.* 2005a, Silva 2007). Os tricíclicos C₂₈ e C₂₉ foram usados na correlação de óleos e extratos de rocha (Seifert & Moldowan 1980, 1981).

Os terpanos tricíclicos < C₃₀ são derivados do isoprenoide regular C₃₀, tal como o triciclohexaprenol (Aquino Neto *et al.* 1983), o qual poderia ser constituinte das membranas de organismos procariontes (Ourisson *et al.* 1982 *apud* Peters *et al.* 2005a). Além do mais, a alta concentração de terpanos tricíclicos está correlacionada a rochas sedimentares ricas em *Tasmanites*, o que implica uma relação com algas primitivas, no entanto, também se apresentam terpanos tricíclicos em sedimentos terrígenos (Figura 18) (Volkman *et al.* 1989, Azevedo *et al.* 1992 *apud* Peters *et al.* 2005a).

Segundo Rodrigues (2004) o aumento de terpanos tricíclicos de baixo peso molecular, tal como o C₁₉ e C₂₀, e os terpanos tetracíclicos C₂₄ a C₂₇, indicam uma origem terrestre do óleo e betume derivado da MO.



Terpano Tricíclico

Figura 18 - Estrutura dos terpanos tricíclicos, onde R representa um radical alquila.
Fonte: (Seifert & Moldowan 1980).

Os terpanos tetracíclicos apresentam uma estrutura similar à dos hopanos (Trendel *et al.* 1982), sendo sua origem associada à degradação termocatalítica e microbiana dos hopanos e dos precursores dos hopanoides, além da rotura do anel E na estrutura (Peters *et al.* 2005a). Segundo Aquino Neto *et al.* (1983) o rango dos terpanos tetracíclicos é de C₂₄ a C₂₇, com algumas evidencias de homólogos superiores a C₃₅. Alguns desses compostos são identificados no pico do cromatograma do íon de fragmentação m/z 191, como se evidencia na Figura 19, sendo o composto C₂₄ o mais estendido entre os tetracíclicos, seguido dos seus homólogos C₂₅ e C₂₇.

A abundância do C₂₄ no petróleo indica uma rocha geradora de um ambiente carbonático e evaporítico. Embora, segundo Philip & Gilbert (1986) o C₂₄ também está presente em óleos derivados de material orgânico terrígeno, sendo comum na maioria de óleos marinhos gerados a partir de argilitos até de rochas carbonáticas, o que implica que este composto tem uma origem diversa, pelo qual é necessária sua utilização conjunta com outros biomarcadores (Peters *et al.* 2005a).

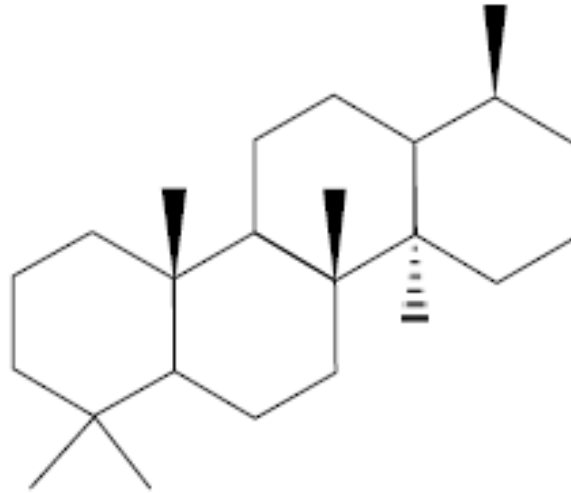


Figura 19 - Des-e-hopano, C₂₄ 17,21-secohopano.
Fonte: (Modificado de Peters *et al.* 2005a).

4.3.2 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam um ou mais anéis com ligações π , e obedecem à fórmula C_nH_{2n-6y} , onde y é o número de anéis aromáticos, considerando o Benzeno como o hidrocarboneto aromático mais simples, estando constituído de um anel aromático com seis carbonos. Além disso, os anéis aromáticos são desenhados com a alternância de ligações duplas ou com um círculo interno. No entanto, são tecnicamente imprecisos devido a que os elétrons são igualmente compartilhados entre todos os átomos de carbono no anel, sendo o círculo interno a representação dessa deslocação (Peters *et al.* 2005a).

4.3.2.1 Fenantrenos

Os fenantrenos são derivados de esteroides e triterpanoides como resultado de reações sedimentares que se apresentam nos compostos orgânicos (Van Assen *et al.* 1992 *apud* Garcia 2014). Segundo Heckmann *et al.* (2011) a origem da MO determina a distribuição do metil-fenantreno (MPh), sendo utilizada a fragmentação do íon m/z 192 para sua identificação.

A abundância de 9-MPh (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MPh (isômero β) estão associadas a MO de origem marinha, enquanto a presença de 1-MPh (isômero α) e 2-MPh (isômero β) correspondem a MO de origem continental (Budzinski *et al.* 1995). Aliás, o aumento da

maturação térmica produz o incremento dos isômeros 2-MPh e 3-MPh, associados a uma maior estabilidade térmica do isômero β sobre o α . O tipo de querogênio está associado à origem da MO, apresentando a predominância de algum tipo de metil-fenantreno. Os querogênios tipo I e II tem abundancia do 2 e 3-MPh em compostos maduros, enquanto o predomínio de 1-MPh está vinculada ao querogênio do tipo III, e o 9-MPh é dominante no querogênio do tipo I e II. Por tanto, a evolução térmica pode influir no tipo de querogênio, mas a origem da MO é fundamental na definição dos fenantrenos associados (Radke *et al.* 1986, Cassine *et al.* 1988, Heppenheimer *et al.* 1992 *apud* Garcia 2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho inicialmente se realizou um levantamento bibliográfico sobre as características geológicas da área de estudo, servindo como base das análises sedimentológicas e da geoquímica da matéria orgânica, identificando o tipo, maturação, origem e condições paleoambientais na sua deposição. Por outro lado, na etapa de campo as amostras de rocha foram coletadas com cuidado, evitando intempéries e contaminação com outros materiais, sendo embaladas com alumino e posteriormente guardadas em sacolas de plástico devidamente marcadas. A continuação na Figura 20 se apresentam as análises realizadas com as amostras de rocha:



Figura 20 - Organograma dos procedimentos e análises realizadas no desenvolvimento deste trabalho.

5.1 ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES

A interpretação da sequência de fácies sedimentares se implementou a partir do modelo de fácies proposto por Walker (1992) e Reading (1996) estabelecendo a relação entre os ambientes deposicionais, tanto em espaço como dentro das sucessões estratigráficas, ajudado com perfis estratigráficos. A continuação se indicam os tópicos que abarca o modelo de fácies do presente trabalho:

- Identificação de fácies sedimentares, incluindo composição mineralógica, geometria, distribuição e estruturas sedimentares.
- Definição dos processos e/ou eventos geológicos que levaram ao desenvolvimento das fácies.
- Utilização de perfis colunares para a definição da evolução paleoambiental da unidade sedimentar estudada. Além do reconhecimento de fácies cogenéticas e contemporâneas, permitindo a agrupação de associações de fácies, refletindo o ambiente deposicional.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para determinar os tipos de argilominerais contidos nas amostras de rocha da Formação Barreirinha. Para a aplicação de esta análise se levou em consideração o peneiramento da rocha, para posteriormente ser pulverizada (<0.2mm) e depositada em potinhos, assegurando uma orientação aleatória dos cristais e garantindo a conservação dos que estão originalmente orientados. Por último, os potinhos são colocados num difratômetro para determinar a mineralogia da amostra, gerando assim as condições propicias para a difração do feixe de raios X de acordo ao estabelecido na lei de Bragg.

A análise de DRX foi realizada no laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do Instituto de Geociências da UFPA (Figura 21), o difratômetro utilizado foi o X'Pert MPD-PRO PANalytical, constituído por um ânodo de Cu de $\lambda=1,5406$. Os resultados foram interpretados utilizando o software X'Pert HighScore Plus, encarregado de analisar e comparar os dados obtidos com a base à informação do *International Center on Diffraction Data* (ICDD).



Figura 21 – Amostras peneiradas para a análise de DRX no laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do Instituto de Geociências da UFPA.

5.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

5.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)

Através da análise do COT se realizou a quantificação do carbono orgânico contido na MO, tanto solúvel (betume) quando insolúvel (querogênio) presente em 18 amostras de rochas sedimentares, de acordo com os seguintes passos:

1. Pulverização e peneiramento das amostras de rocha a 0,177 mm (malha de 80 mesh).
2. Pesagem de 1g do material da amostra em cadinho de porcelana filtrada.
3. Acidificação em ácido clorídrico (HCl) em concentração 1:1, a quente durante 6 hora para a eliminação do carbonato inorgânico.
4. Secagem dos cadinhos em estufa a uma temperatura de 80°C durante 12hrs, para obter como resultado o resíduo insolúvel (querogênio).
5. Pesagem do querogênio e ubiquação em forno de indução de alta frequência a uma temperatura de 1200°C, onde se desenvolve o processo de combustão, transformando em CO e CO₂, liberando SO₂. A medição do COT e enxofre é realizada com um detector de condutividade térmica, sendo registrada como porcentagem em peso mássico da rocha.

Para a análise de COT, utilizou-se o equipamento LECO SC-632, pertencente ao Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia da UERJ (Figura 22). Para garantir a precisão dos resultados inicialmente o equipamento foi calibrado com os padrões adequados, aliás, para garantir a qualidade dos resultados da análise se utilizaram amostras de controle de qualidade a cada 10 amostras analisadas, verificando os valores obtidos com os parâmetros definidos.



Figura 22 -Equipamento LECO SC-632 no LGQM da Faculdade de Geologia da UERJ.

5.3.2 Pirólise *Rock-Eval*

Para a análise de Pirólise *Rock-Eval* foram selecionadas 12 amostras de rocha que apresentavam valores de COT > 1%. A metodologia utilizada foi a de Espitalié *et al.* (1977), simulando o processo de evolução térmica em laboratório. Inicialmente se realizou a pulverização e peneiramento a 0,177mm (80 mesh) de 10 a 100 mg das amostras de rocha, sendo colocadas em cadinhos de aço para posteriormente serem aquecidas progressivamente no micro-forno *Rock Eval* 6 da marca Vinci, com uma atmosfera inerte até os 850°C, utilizando nitrogênio como gás carregador.

Os compostos orgânicos liberados foram medidos com um detector de ionização de chama (FID), enquanto o detector de infravermelho (IR) determinou o CO e CO₂ na pirólise e na oxidação, sendo registrados os picos S1, S2, S3 em diferentes faixas de temperatura dentro de um pirograma, representando cada pico um processo na geração e migração de hidrocarbonetos (Figura 23).

Inicialmente as amostras foram aquecidas num microforno durante vários minutos a uma temperatura de 300°C, destilando e liberando o óleo e gás gerado previamente pelo betume da rocha, correspondendo ao pico S1 (mg de HC/g de Rocha) no pirograma. Posteriormente se determinou o pico S2(mg de HC/g de Rocha), definido como o potencial gerador da rocha, sendo o resultado da simulação em laboratório da evolução térmica da matéria orgânica, produzindo o craqueamento térmico do querogênio a uma taxa de 25°C/min até chegar a uma temperatura de 850°C, liberando hidrocarbonetos e gás. Aliás, identificou-se o Tmax, indicador da evolução térmica da MO durante o aquecimento.

Por último, determinou-se o pico S3 (mg CO₂/g de Rocha), o qual representa a quantidade de CO₂ liberado durante a evolução térmica e que ainda permanece na rocha, sendo proporcional ao oxigênio presente na MO, brindando informação sobre o tipo e maturação térmica do querogênio (Figura 23, 24) (Espitalié *et al.* 1977, Nuñez & Baceta 1994, McCarthy 2011).

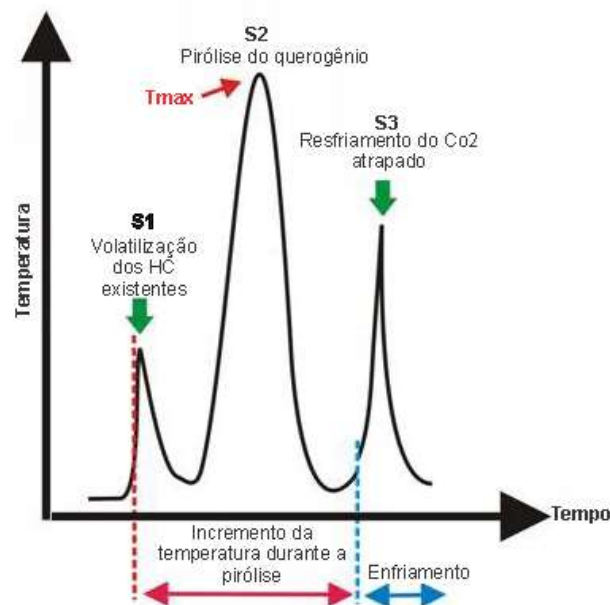


Figura 23 - Ciclo do processo de Pirólise Rock- Eval.
Fonte: (Modificado de Tissot & Welte 1984).



Figura 24 - Micro-forno Rock Eval 6 da marca Vinci LECO SC-632 para realizar o processo de pirólise no LGQM da UERJ.

5.3.3 Separação e Análise de Biomarcadores

A metodologia empregada para a análise de biomarcadores permitiu obter conhecimento sobre as condições deposicionais e as características dos precursores biológicos da MO. A extração do betume se realizou pelo método Soxhlet, enquanto a separação das respectivas frações de hidrocarbonetos foi desenvolvida através de cromatografia em coluna aberta.

O Cromatografo Gasoso Acoplado de Espectrômetro de Massa (CG-EM) do Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) da Universidade Federal do Piauí (UFPI) permitiu a detecção e identificação dos respectivos biomarcadores.

5.3.3.1 Materiais e reagentes

Inicialmente se realizou a limpeza dos materiais utilizados, afim de evitar a contaminação das amostras e os erros nas etapas de trabalho. A lavagem do material (vidraria, vials, etc.) foi realizada com água e detergente neutro, no enxágue se utilizou de água destilada e acetona P.A. (Quimex), enquanto a secagem foi realizada numa estufa à temperatura de 110°C, durante um intervalo de 2 a 3 horas.

Para a extração e análise de biomarcadores foi necessária a utilização dos seguintes reagentes:

- Diclorometano (CH₂Cl₂); 99,5% (Sigma Aldrich);
- Hexano (C₆H₁₄); 99% (Dinâmica)
- Metanol (CH₃OH); 99,8% (Sigma Aldrich);
- Cobre metálico em pó (<425 µm); 99,5% (Sigma Aldrich);
- Nitrato de prata (AgNO₃)-(99,0%) (Sigma Aldrich)
- Sílica Gel 60 para Cromatografia em Coluna 0,063-0,2mm/70-230 mesh (Macherey-Nagel)

Equipamentos utilizados para extração e análise de biomarcadores:

- Evaporador rotativo (Fisatom, Modelo 550, Série 1226600) acoplado a uma bomba de vácuo (Fisatom, Modelo 820, Série 51033) e banho ultra-termostático (Logen, Modelo LS541, Série 7363).
- Ultrassom (Cuba de Ultrassom Cristófoli, com capacidade de 2,5 L).
- Balança analítica (BEL Engineering; M254A; com limite de detecção de 100 mg; capacidade máxima de 250 g e desvio (d) de 0,1 mg).
- Cromatógrafo Gasoso (GCMS-QP2010 SE, AOC-5000 auto injetor SHIMADZU).

5.3.3.2 Extração da fração solúvel da matéria orgânica

Para realizar a extração do betume contido na matéria orgânica se implementou a Técnica de Extração em Soxhlet, caracterizada por apresentar um refluxo do solvente de forma intermitente, evitando o contato do reagente com o solvente, permitindo assim a separação do betume da rocha total.

Inicialmente as amostras de rocha foram pulverizadas e peneiradas a 0,177 mm (80 mesh), facilitando o processo de solubilização do betume com solvente orgânico. Posteriormente, para a obtenção da fração neutra (saturada + aromática) se utilizaram 30 g de rocha pulverizada das amostras BAR-163-1-E, BAR-163-1-I e BR-230-9-C, e cerca de 50g de rocha pulverizada da amostra BAR-163-1-B, a qual apresenta o maior valor de COT. A continuação, as amostras foram submetidas à extração em Soxhlet usando como solvente extrator a mistura azeotrópica de Diclorometano (Sigma Aldrich) /Metanol (Sigma Aldrich), numa concentração de 12% (v/v) por 24 h. Posteriormente adicionaram-se ao extrato obtido cerca de 500 mg de cobre metálico em pó,

permitindo a retirada do enxofre metálico a través de um banho de ultrassom por 30 min. Por último, o composto foi filtrado e posteriormente concentrado em evaporador rotativo à vácuo (50°C), e finalmente acomodado em Vials para cromatografia em coluna aberta (Figura 25).



Figura 25 - Extração pelo método de Soxhlet no LAGO da UFPI.

5.3.3.3 Coluna Cromatográfica (CC)

A cromatografia em coluna aberta permite no betume a separação dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e os compostos polares. Inicialmente o extrato orgânico foi submetido ao fracionamento por CC numa fase estacionária, empacotada com 1g de sílica e 1,75g de alumina ativadas por 12h à 110 °C, sendo eluídas com 5ml Hexano para a extração da primeira fração (F1), correspondente aos hidrocarbonetos saturados. Posteriormente com a utilização de uma solução de Hexano/DCM (8:2) se obteve a segunda fase (F2), associada aos hidrocarbonetos aromáticos. Por último, a partir de uma solução de DCM/MeOH (3:1) são extraídos os compostos polares, pertencentes à terceira fração (F3). Finalmente, as frações foram concentradas e aquecidas a 50°C,

para posteriormente ser diluídas em DCM e em seguida ser transferidas para Vails para sua posterior análise por CG-EM.

5.3.3.4 Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG-EM)

Na análise de biomarcadores associados aos hidrocarbonetos saturados (F1) e (F2), a técnica de CG-EM é a ferramenta mais utilizada, permitindo identificar os principais fragmentogramas para terpanos (m/z 191) e para esteranos (m/z 217), sendo característicos na faixa de C_{27} a C_{35} , associada à família de biomarcadores policíclicos saturados. Também se identificam os fragmentogramas da série dos secohopanos (m/z 123), terpanos desmetilados (m/z 177), metil-esteranos (m/z 231) e dos diasteranos (m/z 259) (Garcia 2014).

No presente trabalho foi utilizado o cromatógrafo GCMS-QP2010 SE, AOC-5000 auto injetor da Shimadzu, seguindo as seguintes condições de análise: injetor a 290 °C, temperatura inicial do forno de 70 °C por 2 minutos, apresentando uma rampa de aquecimento de 6 °C /1 minutos até 310 °C, permanecendo por 10 minutos, razão Split de 1:1, temperatura da interface de 310 °C e fonte de 260 °C.

Para a cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m × 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano e Hélio como gás de arraste. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição e dos espectros de massas no modo de varredura de m/z 47 a 650, ionização por impactos de elétrons e 70 eV, enquanto o tempo total de *scan* para a corrida cromatográfica foi de 57,83 min, incluindo 5 mins o corte de solvente (Peters *et al.* 2005b, Silva 2007). A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempos de retenção e espectros de massas de acordo a dados de Moldowan & McCaffrey 1995, Peters *et al.* 2005b, Heckmann *et al.* 2011.

6 ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA

6.1 ACUMULAÇÃO E MATURAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Segundo Tissot & Welte (1984) a acumulação de restos de vegetais terrestres (constituídos por lignina, carboidratos) e restos de organismos planctônicos e bactérias, constitui a MO formados principalmente por lipídios e proteínas, desenvolvida num ambiente deposicional de baixa energia sob condições anóxicas.

A MO pode ser dividida em duas partes, a primeira, o querogênio, definida como a porção preservada, insolúvel em solventes orgânicos, derivada da decomposição e diagênese da matéria vegetal e animal disseminada nos grãos finos de sedimentos. Além do carbono orgânico, sua composição apresenta quantidades significativas de outros elementos como Hidrogênio (3-10 wt%), Oxigênio (3-20 wt%), Nitrogênio (0-4 wt%) e Enxofre (0-4 wt%), sendo as proporções variáveis de acordo com a fonte, estado de preservação, idade e maturação. Por outro lado, a segunda parte, o betume, identifica-se como a porção solúvel em solventes orgânicos, conformado por uma mistura complexa de hidrocarbonatos e heterocomponentes (O, N, S) (Tyson 1995).

A MO de origem lacustre é rica em hidrogênio e pobre em oxigênio, enquanto a de origem marinha apresenta um alto conteúdo de hidrogênio, e a de origem terrestre tem valores mais altos de oxigênio e mais baixos de hidrogênio.

Ao transcorrer o soterramento as condições de pressão e temperatura aumentam progressivamente, gerando a evolução térmica da matéria orgânica a partir de alterações na sua estrutura. Durante a diagênese a MO sofre alterações sob temperaturas inferiores aos 50°C a baixas profundidades, chegando a ser considerada num estágio imaturo. As mudanças estruturais nos compostos orgânicos produzem a quebra de ligações nos compostos polares, podendo algumas moléculas sintetizadas não apresentar grandes modificações, conservando os biomarcadores. No entanto, ao final do estágio diagenético a MO se encontra constituída em sua maioria por querogênio (Tissot & Welte 1984, Tyson 1995, Fernandes 2004).

De acordo a Tyson (1995) a catagênese corresponde a um estágio maturo da MO, associado à “janela de geração do petróleo” e a um contínuo incremento da temperatura de até 150°C. A partir das quebras nas ligações químicas entre os compostos polares se desenvolvem hidrocarbonetos mais simples e de menor peso molecular, incluindo a geração de óleo pela degradação térmica do

querogênio, e posteriormente produção de gás úmido (Tissot & Welte 1984). No estágio final, a maturação térmica corresponde à metagênese, com uma temperatura entre 150°C e 200°C, provocando o craqueamento dos HC líquidos e o desenvolvimento de gás metano, associado ao estágio senil ou supermaturo da MO (Tissot & Welte 1984, Fernandes 2004).

As rochas geradoras precisam de características ambientais que sustentem as atividades biológicas que produzam grandes quantidades de MO, onde as condições deposicionais e pós-deposicionais permitam sua concentração e preservação, sendo o conteúdo orgânico controlado pela produtividade biológica, mineralogia, oxigenação da coluna d'água e sedimentos, definindo as características do composto (Figura 26). O oxigênio presente na coluna d'água sustenta a produtividade biológica, embora influí nos processos de biodegradação e oxidação, tanto durante como depois à deposição. Aliás, o material depositado com o passar do tempo é empobrecido em hidrogênio (Tissot & Welte 1984, McCarthy 2011).

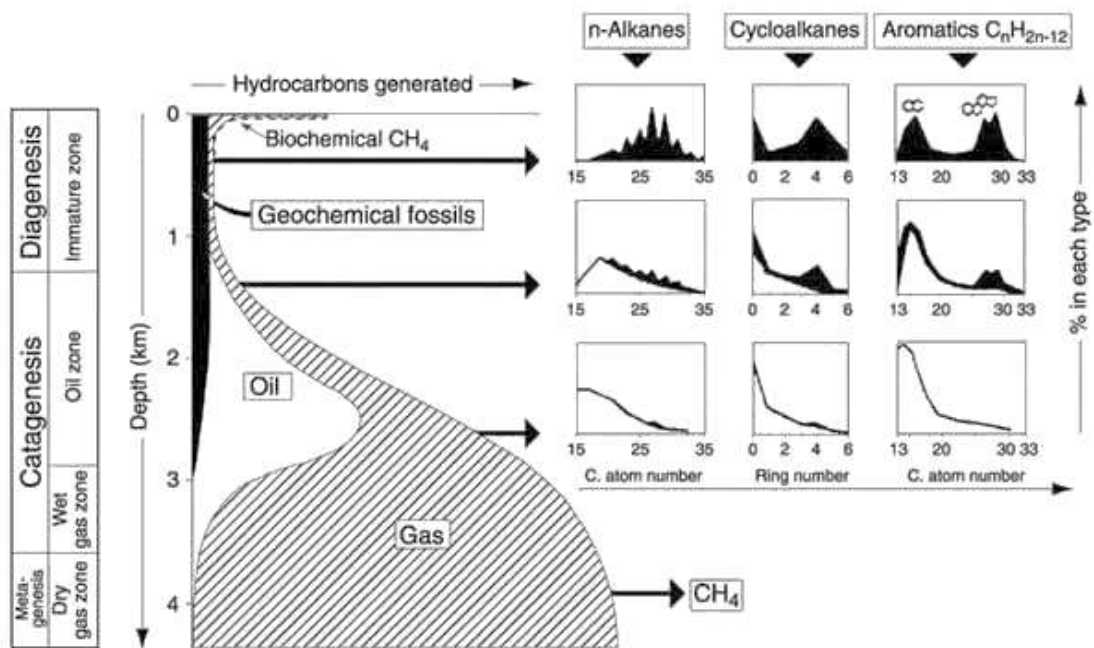


Figura 26 - Estágios da evolução térmica da MO para a geração de HC e os biomarcadores associados. Fonte: (Tissot & Welte 1984).

6.2 ROCHA GERADORA

Para uma rocha ser considerada como geradora deve ter a capacidade de acumular uma grande quantidade de MO de boa qualidade, apresentando-se sob condições adequadas de

deposição e preservação. Ainda que qualquer rocha possa gerar HC, para ser considerada com um potencial significativo deve apresentar no seu estado natural um estágio imaturo de geração, sendo capaz de liberar as quantidades necessárias de HC quando os processos de hidropirolização acelerem a maturação térmica da MO. Quando a rocha alcança o estágio maturo pode expulsar petróleo para um reservatório, em estado ativo ou inativo (Silva 2007).

Composicionalmente as rochas geradoras estão constituídas por material detrítico de granulometria muito fina (tamanho argila), tais como os folhelhos, margas e calcários, sempre apresentando um alto conteúdo de MO. Com referência aos folhelhos, para ser considerados com potencial gerador devem apresentar valores de COT > 1%, enquanto os calcários requerem um COT mínimo entre 0,2 e 0,4% (Tissot & Welte 1984, Silva 2007). Por tanto, o potencial gerador de uma rocha está definido pelo tipo e estágio de maturação térmica da MO, sendo condicionado pelas características dos hidrocarbonetos gerados. A MO derivada de vegetais superiores tem a tendência à produção de gás, enquanto a MO de origem marinha ou lacustre, derivada de plâncton, está associada principalmente à produção de óleo (Tissot & Welte 1984).

Os elementos que constituem um sistema petrolífero são a rocha geradora, rocha reservatório, rocha selante e trapa, estando sujeitos às condições de migração e deposição. A rocha reservatório se caracteriza por apresentar uma porosidade e permeabilidade efetiva que permite a migração e acumulação de HC. A rocha selante tem uma baixa permeabilidade, vinculada à alta pressão capilar, retendo o petróleo e impedindo seu escape (Silva 2007).

O conjunto de rocha selante e reservatório constituem uma trapa, apresentando características estruturais e estratigráficas num arranjo espacial, possibilitando a acumulação de gás e petróleo, enquanto o evento de migração seja prévio ou contemporâneo (Tissot & Welte 1984, Silva 2007).

6.3 TIPOS DE QUEROGÊNIO

O querogênio é definido como a principal forma de carbono orgânico presente na terra, sendo 1000 vezes mais abundante que o carvão e o petróleo juntos. Considera-se constituída quimicamente por uma macromolécula tridimensional formada por núcleos aromáticos (camadas paralelas de anéis aromáticos condensados), sendo unidos por “pontes” de cadeias alifáticas lineares ou ramificadas (Tissot & Welte 1984, Tyson 1995, Silva 2007).

Dependendo da origem e evolução térmica da MO se definem as proporções dos três principais elementos do querogênio (C, H e O), as relações H/C e O/C com os dados geoquímicos e a petrografia orgânica permitem classificar o querogênio nos tipos I, II, III e IV, sendo realizado com a utilização do diagrama do tipo “Van Krevelen” que engloba a maioria dos querogênios existentes (Figura 27) (Laplante 1974, Tissot & Welte 1984, Silva 2007).

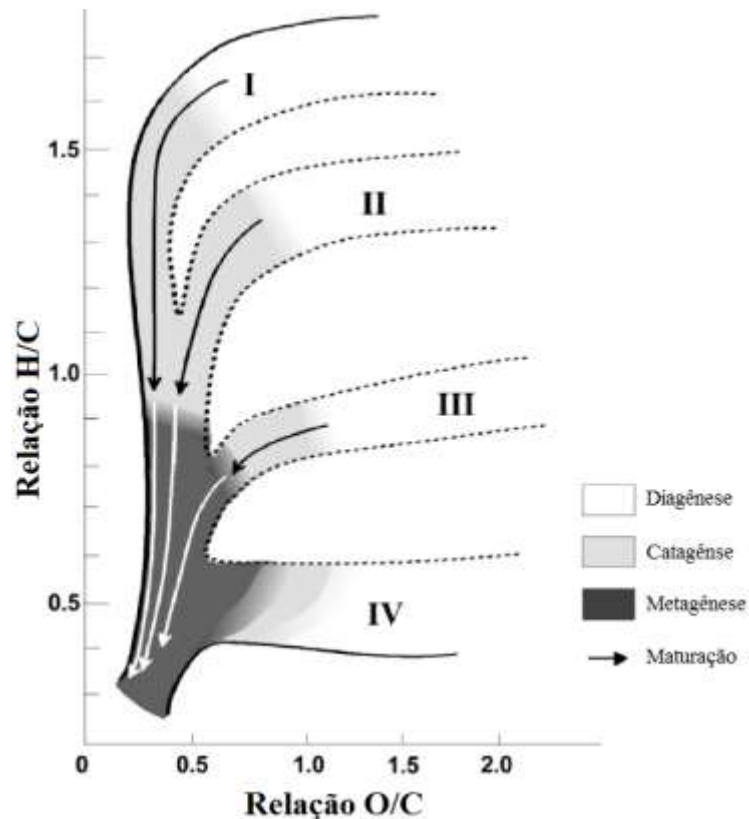


Figura 27 - Diagrama do tipo “Van Krevelen” mostrando a distribuição dos tipos de querogênios segundo as proporções dos elementos H, O e C.

Fonte: (Modificado de Tissot & Welte 1984).

A relação entre o IH e o IO determina o tipo de querogênio associado. A continuação uma descrição dos principais tipos de querogênio segundo o trabalho de Tissot & Welte (1984):

- Tipo I – querogênio constituído por cadeias alifáticas, com núcleos aromáticos em menor proporção. Apresenta um alto conteúdo de hidrogênio, sendo derivados principalmente de lípídeos de origem algálica. Alto potencial para geração de óleo e gás. Associado principalmente a um ambiente deposicional lacustre.

- Tipo II – querogênio com maior conteúdo de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos funcionais oxigenados. Apresenta um menor conteúdo de hidrogênio que o querogênio tipo I, além de ser mais rico em oxigênio. Potencial intermediário para óleo e gás. Associado a um ambiente deposicional marinho.
- Tipo III – querogênio com predominância de núcleos aromáticos e funções oxigenadas, com escassas cadeias alifáticas. Apresenta um alto conteúdo de oxigênio, com baixo potencial gerador, sendo principalmente para gás. Associado a uma origem terrestre.

7 **ANÁLISE DE FÁCIES SEDIMENTARES**

A sucessão devoniana identificada nas margens das rodovias BR-163 (Afloramento A) e BR-230 (Afloramento B), no município de Rurópolis, Pará, corresponde à porção inferior da Formação Barreirinha da Bacia do Amazonas, com afloramentos que alcançam até 20m de altura, sendo contínuos lateralmente por dezenas de metros (Figura 28).

A análise de fácies sedimentares dos afloramentos da Formação Barreirinha, no centro da Bacia do Amazonas, servem como complemento à análise de geoquímica orgânica realizada à matéria orgânica dos folhelhos negros – cinza escuros desta rocha geradora, permitindo um maior conhecimento das características geológicas e estratigráficas da unidade sedimentar na área de trabalho.

Ao longo do afloramento B apresentasse de forma discordante a formação Oriximiná, sobreposta à Formação Barreirinha (Figura 29), constituída composicionalmente por arenitos de granulometria média a fina, com estratificação cruzada tabular e superfícies dos sets levemente inclinados horizontalmente de forma paralela, associados à migração de formas de leito de crista sinuosa, vinculados a um depósito de idade “struniana” a mesotournaisiana de um ambiente deposicional marinho raso/fluvial (Caputo *et al.* 1972, Ferreira & Castro 2001).

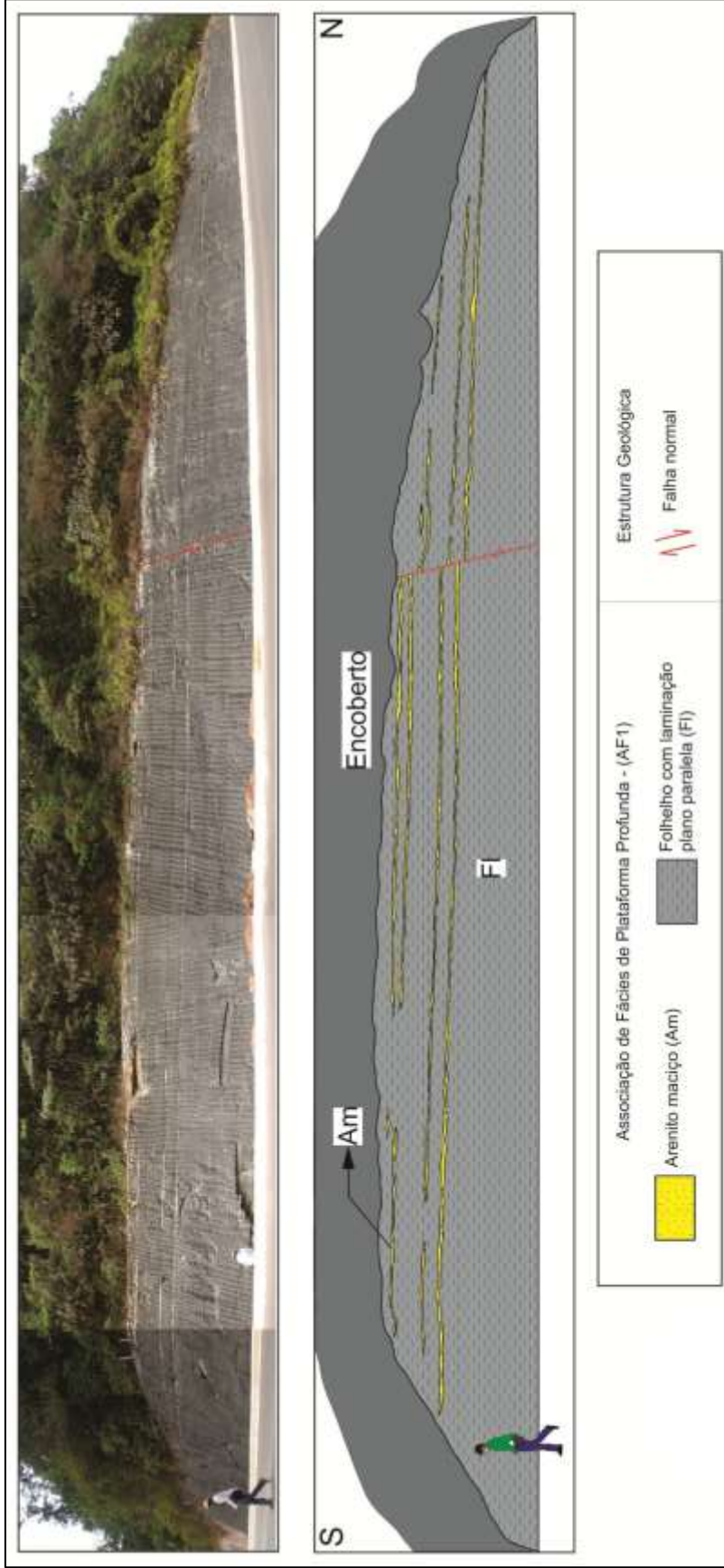


Figura 28 – Afloramento de folhelhos negros – cinza escuros pertencentes à AF1 no Km 12 da BR-163 no município de Rurópolis, Pará.

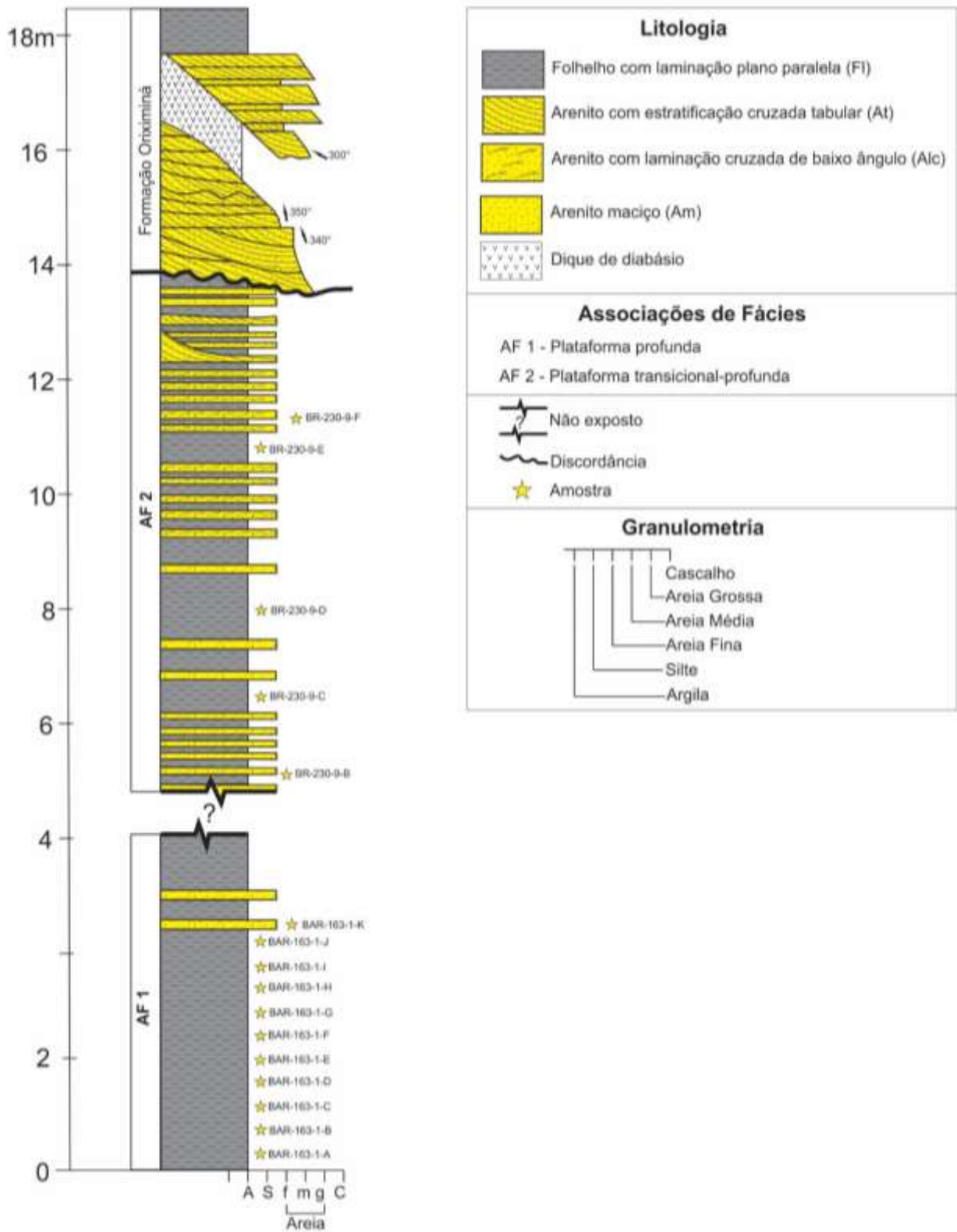


Figura 29 - Perfil estratigráfica da Formação Barreirinha na zona estudada no município de Rurópolis, Pará.

Foram identificadas cinco (5) fácies sedimentares agrupadas em duas associações de fácies da Formação Barreirinha, como se observa na Tabela 5 e 6.

Tabela 5 - Fácies sedimentares da sucessão devoniana corresponde à Formação Barreirinha.

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

Tabela 6 - Associações de fácies sedimentares da sucessão devoniana corresponde à Formação Barreirinha.

ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES	FÁCIES
AF1 - Plataforma profunda	Am, Fl
AF2 - Plataforma transicional-profunda	At, Am, Alc, Fl

7.1 ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES DE PLATAFORMA PROFUNDA – AF1

A associação de fácies sedimentares (AF1) corresponde aos 4 m da porção inferior do perfil estratigráfico da Formação Barreirinha, identificado na rodovia BR-163 no município de Rurópolis, Pará (Figura 1). O perfil estratigráfico (Figura 29) apresenta na porção inferior folhelhos

com laminação plano-paralela (F1), enquanto parte superior se encontram arenitos maciços (Am), associados a um ambiente deposicional de Plataforma Profunda.

Na porção inferior de AF1 se apresenta a fácies F1, constituída por um espeço pacote de folhelhos de até 3 m de espessura, de coloração negra a cinza-escura, físseis e carbonosos, com um alto conteúdo de matéria orgânica preservada (Figura 28 e 29); de acordo à Difração de Raios X (DRX) composicionalmente apresenta os seguintes minerais: vermiculita (Ve), caolinita (Ka), e muscovita (Mu)/Illite (Il), além de quartzo (Qtz) e pirita (Py) e um alto conteúdo de matéria orgânica preservada. Sobreposta à fácies F1 se encontra a fácies Am, constituída por arenitos maciços, de coloração cinza clara, granulometria fina a muito fina, com silte em menor proporção, bem selecionados, grãos subredondados, e uma espessura de até 0,50m nos acamamentos contínuos por alguns metros.

7.1.1 **Interpretação**

A AF1 corresponde a um ambiente deposicional de plataforma profunda, vinculada à deposição de material lamoso no fundo da bacia, em um ambiente marinho, calmo, associado à *Grande Transgressão Devoniana* ocorrida durante o Emsiano/Eifeliano (Caputo 1988, Góes & Feijó 1994), a qual permitiu o desenvolvimento de um mar epicontinental que penetrou a Bacia do Amazonas a través da Ilha de Marajó (Almeida & Carneiro 2004), desenvolvendo eventos transgressivos que permitiram a geração de folhelhos negros - cinza escuros, radiativos, físseis e contínuos lateralmente por dezenas de metros, com alto conteúdo de matéria orgânica preservada devido à acumulação e conservação de hidrocarbonetos gerados a partir de fósseis marinhos, tais como braquiópodes, trilobitas, ostracodes, gastrópodes, peixes, entre outros, além de vegetais (Cunha 2000, Almeida & Carneiro 2004). Por este motivo, a AF1 se identificou como o membro inferior da Formação Barreirinha, Abacaxis, com um potencial gerador considerável, ao ponto de que ser considerada a rocha geradora da Bacia do Amazonas.

Por outro lado, a porção superior de AF1 apresenta arenitos maciços, correspondentes a depósitos de material de origem continental, associado a sedimentos provenientes da borda da Bacia do Amazonas (Almeida & Carneiro 2004). Aliás, de modo geral, indica-se que a AF1 se considerou como a associação de fácies sedimentares vinculadas a uma plataforma profunda,

marinha distal, desenvolvida baixo condições euxínicas, sob condições de águas profundas localizadas abaixo do nível base das ondas de tempestade, onde não há interação com o fundo e é possível a preservação dos folhelhos radiativos num amplo mar anóxico, de clima equatorial durante o Frasniano, até a depleção gradual do CO₂ como resultado da deposição de organismos marinhos em todo o globo produto da Extinção em Massa do Devoniano Superior (Cunha 2000).

7.2 ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES DE PLATAFORMA TRANSICIONAL - PROFUNDA(AF2)

A associação de fácies sedimentares observada da região central da Bacia do Amazonas, corresponde aos últimos 9 m da porção superior da Formação Barreirinha, no afloramento identificado na rodovia BR-230 do município de Rurópolis, Pará, considerando-se uma das formas mais expressivas do ambiente deposicional de plataforma transicional – profunda (AF2) da Formação Barreirinha durante o Devoniano Superior. Por conseguinte, no perfil estratigráfico (Figura 28) se apresentam da base ao topo as fácies sedimentares de folhelho com laminação plano paralela (F1), arenito maciço (Am), arenito com laminação cruzada de baixo ângulo (Alc) e arenito com estratificação cruzada tabular (At).

Da base ao topo, o perfil estratigráfico apresenta folhelhos cinza escuros, lateralmente contínuos, alcançando até 2 m de espessura; a composição mineralógica foi confirmada a través de Difração de Raios X (DRX), revelando ainda, além de quartzo (Qtz) e certo conteúdo de matéria orgânica preservada, argilominerais tais como caulinita (Ka), illite (Il) e muscovite (Mu). Por outra parte, na porção superior ocasionalmente apresentassem intercalações com arenitos de coloração cinza-embranquecida, de granulometria fina a muito fina, subredondados, bem selecionados, com uma espessura de até 0,50 m, exibindo uma laminação cruzada de baixo ângulo. A continuação, no topo de AF2 se encontra a intercalação entre camadas de arenito maciço de até 0,6 m de espessura, de coloração cinza clara a escura, granulometria fina, sub- angulares a sub – redondos, bem selecionados e de até 1m de espessura, com arenitos cinza claros a escuros, com sets inclinados de forma paralela, desenvolvendo uma estratificação cruzada tabular.

7.2.1 Interpretação

Os depósitos de plataforma transicional-profunda são formados pela deposição alternada de material lamoso e arenoso durante eventos de tração e suspensão. Na base se apresenta a deposição de material argiloso por decantação numa plataforma marinha, atribuída às transgressões que sofreu a Bacia do Amazonas durante o Mesodevoniano/Eodevoniano, enquanto o material arenoso está relacionada a uma origem continental, sendo o resultado do transporte de material das bordas da bacia para o interior dela. Aliás, no topo da AF2 apresentassem arenitos com estruturas cruzadas tabular e laminação cruzada de baixo ângulo, associadas às migrações de formas de leito na parte transicional da plataforma.

Por conseguinte, a AF2 apresenta uma menor preservação e acumulação de organismos que a AF2, o que se traduz num menor conteúdo de matéria orgânica nos folhelhos argilosos negros - cinza escuros, estéreis, sem macrofósseis, corroborando um processo retrogradacional de ambiente de *offshore* distal, abaixo do Nível de Base Ondas de Tempestade (NBOT) (Pinto *et al.* 2010), atribuído a uma acentuada regressão marinha durante o final do Devoniano (Copper 1977, Loboziak *et al.* 1996), obrigando ao mar a regredir, provocando a erosão do material depositado na bacia, além de influir na extinção em massa da mais do 80% das espécies marinhas presentes na passagem Frasniano-Fameniano (evento Kellwasser) (Pinto *et al.* 2010), sendo consequência segundo Copper (1977) da influência de um clima radicalmente frio no mar devoniano, constituído por uma série de pulsos de extinção que ocorreram ao longo de aproximadamente 10 Ma.

Em consequência, determina-se que AF2 corresponde a um ambiente deposicional marinho distal, levemente regressivo ou progradacional, associado à passagem de plataforma transicional - profunda, e possivelmente associado à porção superior do Membro Abacaxis ou ao Membro Urubu da Formação Barreirinha (Loboziak *et al.* 1996, Pinto *et al.* 2010).

8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ARGILOMINERAIS

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada em 10 amostras de rocha da Formação Barreirinha, sendo as amostras agrupadas segundo a composição mineralógica e características faciológicas dos folhelhos da unidade sedimentar.

Nas Figura 30 e 31 se apresentam agrupados os diagramas de DRX das amostras BAR-163-1-A, BAR-163-1-C, BAR-163-1-E, BAR-163-1-G, BAR-163-1-H, BAR-163-1-I, BAR-163-1-J, BAR-163-1-J pertencentes à AF1. A escala vertical que indica a intensidade não se apresenta devido a que se pretende amostrar as características similares entre os difratogramas das 7 amostras, conservando só o eixo horizontal, correspondente à posição (2θ).

Segundo os resultados de DRX os folhelhos analisados composicionalmente estão constituídos pelos seguintes argilominerais: vermiculita (Ve), caolinita (Ka), e muscovita (Mu) ou illite (Il), além de quartzo (Qtz) e pirita (Py) (Figura 30).

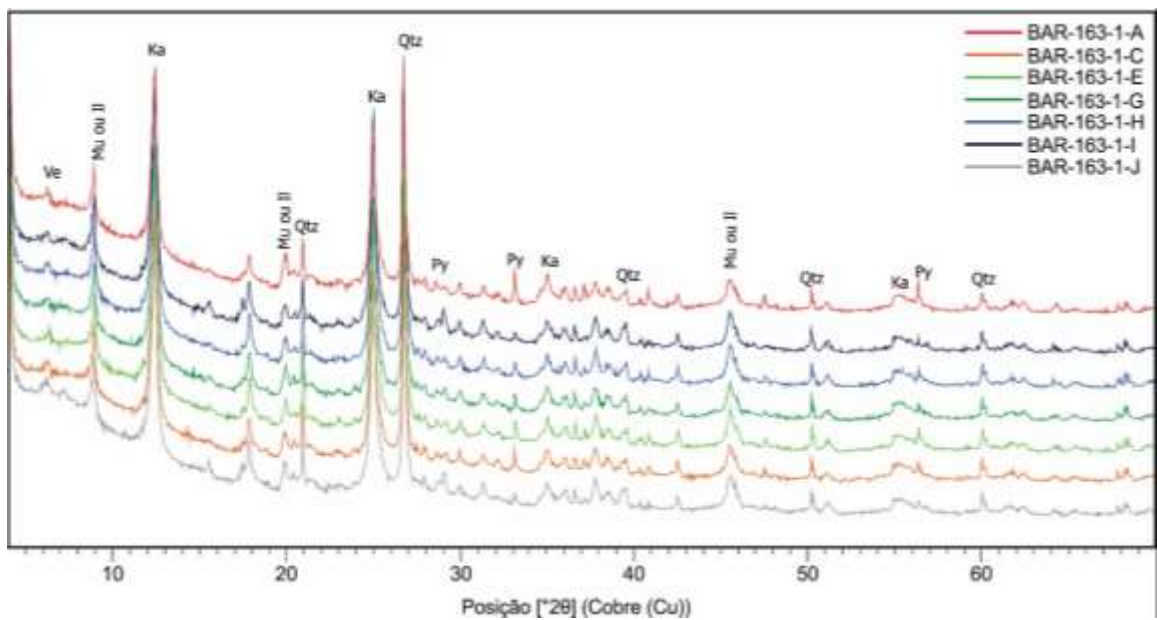


Figura 30 - Agrupação de resultados de DRX das amostras coletadas no afloramento A na rodovia BR-163.

Na Figura 31 se apresenta o difratograma da amostra BAR-163-1-F, correspondente a porção superior de AF1, associada a um arenito de granulometria fina a muito fina, constituído por caulinita (Ka), quartzo (Qtz) e illite (Il) ou Muscovite (Mu).

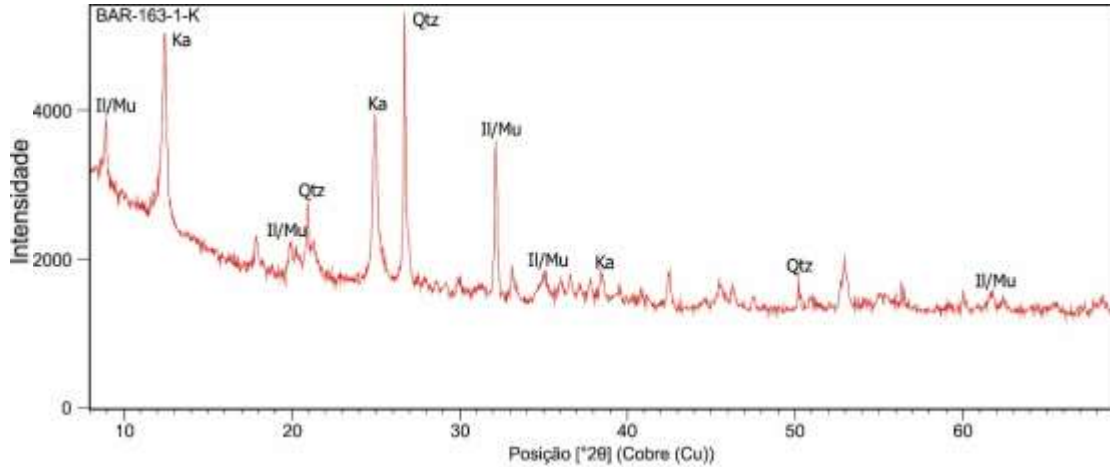


Figura 31 - Difratoograma da amostra BAR-163-1-K, correspondente a uma amostra de arenito.

Por conseguinte, os resultados das análises de RDX nas amostras de AF2 indicam condições redutoras no ambiente deposicional de plataforma marinha profunda, associados à presença de (Py) no fundo da bacia durante o devoniano superior. Na caracterização de argilas, a presença dos picos de quartzo nos difratogramas indica a contribuição de material de origem continental transportado das bordas da bacia para o centro dela.

As amostras da BR-230-9-B e BR-230-9-C, correspondem aos difratogramas apresentados nas Figura 32 e 33 respectivamente, pertencentes à AF2. Composicionalmente estão constituídos por quartzo (Qtz), caulinita (Ka), pirita (Py) e muscovita (Mu) ou illite (Il) – montmorillonita (Mo), associados a condições redutoras no ambiente deposicional.

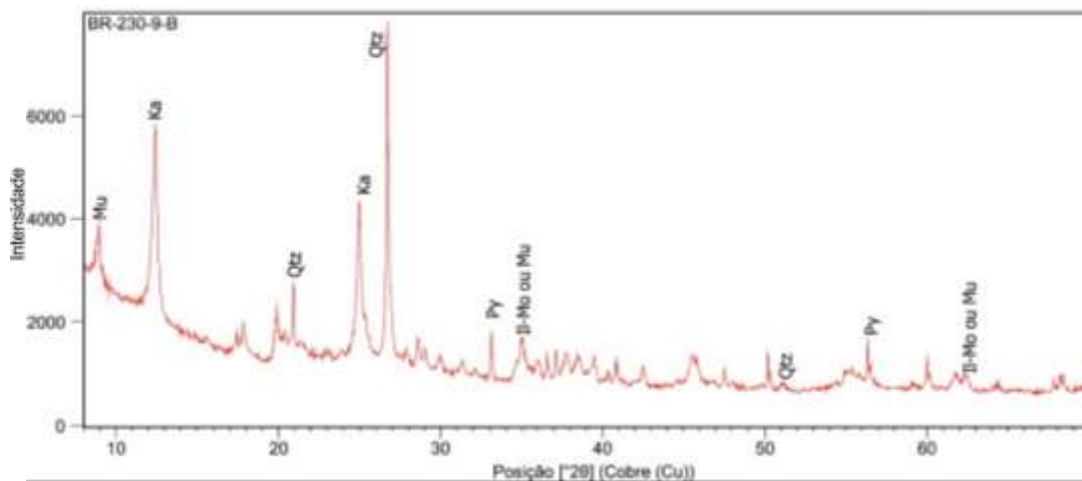


Figura 32 - Difratoograma da amostra BR-230-9-B.

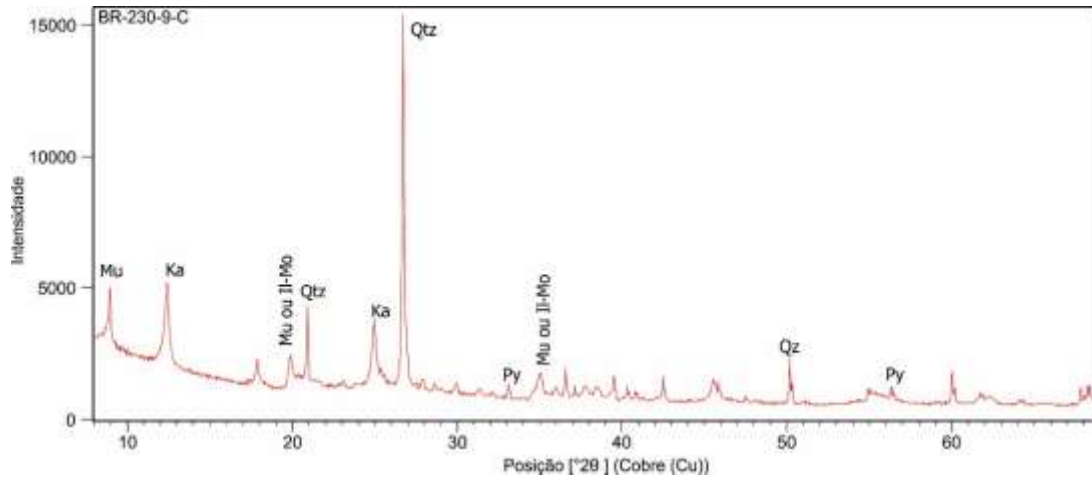


Figura 33 - Difratoograma da amostra BR-230-9-C.

Nos difratogramas de AF1 se identificam teores de quartzo muito elevados, associados a picos bem definidos e de grande intensidade, possivelmente associados à origem continental do material sedimentar estudado. Embora, a maioria do material argiloso apresenta uma origem marinha, contendo argilominerais tais como caulinita (Ka) e illite (Il) – montmorillonita.

9 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Nesta seção são discutidas as interpretações aos resultados obtidos das análises de Carbono Orgânico Total (COT), Pirólise *Rock-Eval* e parâmetros gerais sobre biomarcadores, obtidos pela técnica CG-EM. Os parâmetros geoquímicos definidos na Tabela 7 servem como base na determinação do potencial gerador, grau de evolução térmica, maturação e tipo de matéria orgânica associada.

Tabela 7 - Resultados de Carbono Orgânico Total (COT), conteúdo de sulfuros (wt%) e Pirólise *Rock-Eval*.

AMOSTRA	COT %	S %	R.I.	S1	S2	S3	Tmáx	IH	IO
BAR-163-1-A	2,59	1,5	94	0,13	6,55	0,13	435	252,90	5,02
BAR-163-1-B	3,23	1,0	95	0,16	8,17	0,25	434	252,94	7,74
BAR-163-1-C	0,34	1,2	95	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BAR-163-1-D	3,02	0,95	96	0,11	6,64	0,26	436	219,87	8,61
BAR-163-1-E	3,06	1,5	94	0,13	8,08	0,27	436	264,05	8,82
BAR-163-1-F	2,4	1	92	0,09	3,44	0,37	434	143,33	15,42
BAR-163-1-G	2,71	1,1	94	0,12	5,55	0,28	434	204,8	10,33
BAR-163-1-H	2,58	1,1	95	0,11	5,44	0,26	434	210,85	10,08
BAR-163-1-I	3,08	0,77	92	0,14	4,31	0,39	433	139,94	12,66
BAR-163-1-J	2,93	0,74	93	0,1	4,88	0,3	432	166,55	10,24
BAR-163-1-K	3,11	1,5	69	0,08	2,36	1,09	438	75,88	35,05
BR-230-9- F1	0,37	0,12	93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BR-230-9-A	0,02	0,13	76	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BR-230-9-B	1,05	2,1	94	0,02	0,76	0,18	430	72,38	17,14
BR-230-9-C	1,08	1,4	94	0,05	1,09	0,12	435	100,93	11,11
BR-230-9-D	0,98	1,1	90	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BR-230-9-E	0,26	0,23	93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
BR-230-9-F	0,36	0,17	98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Notação: - não aplica(n.a.)

COT, S, R.I.: % wt

S1, S2: mg HC/g Rocha

S3: mg CO₂/g TOC

Tmax: °C

IH: Índice de Hidrogênio (S₂/TOC) – mg HC/ g TOC

IO: Índice de Oxigênio (S₃/TOC) – mg CO₂/ g TOC

9.1 AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A análise de COT foi realizada para 18 amostras de rochas, apresentando valores que variam entre 0,02% e 3,23%, teores de enxofre (S) entre 0,13% e 2,10%, e valores do Resíduo Insolúvel (RI) oscilando entre 69 e 96%. Para a análise de Pirólise *Rock-Eval*, foram selecionadas 12 amostras de rocha, com valores de COT > 1%, correspondendo 10 amostras de AF1 e 2 de AF2.

As amostras de AF1 apresentam na sua maioria valores de COT > 2%, sendo a amostra BR-163-1-B a que possui o maior valor (3,23%), indicando um potencial gerador alto a muito alto. Por outro lado, as amostras de AF2 registram valores de COT \leq 1%, correspondendo a um potencial gerador baixo a médio, podendo estar influenciado pelo efeito térmico gerado pelas intrusões de diques e soleiras de diabásio na Bacia do Amazonas, afetando consideravelmente a evolução térmica da MO, realizando a eliminação e/ou conversão do carbono orgânico em hidrocarboneto, promovendo o craqueamento da MO até diminuir seus valores consideravelmente em relação às quantidades iniciais.

Na análise de pirólise *Rock-Eval* o parâmetro S1 (quantidade de HC livres na rocha) apresenta valores que entre 0,02 e 16 mg HC/g de rocha, sendo as amostras BAR-230-9-B e BAR-163-1-B as que possuem o menor e maior valor respectivamente. Por outro lado, o parâmetro S2 (quantidade de HC gerados a partir do craqueamento da MO), apresenta o máximo valor de 8,08 mg HC/g de rocha, correspondente à amostra BAR-163-1-E, enquanto a amostra BR-230-9-B possui o menor valor, 0,76 mg HC/g de rocha. Por último, o valor de S3 (quantidade de oxigênio presente no querogênio), equivalente ao CO₂ liberado, apresenta valores entre 0,13 e 1,09mg CO₂/g de rocha, sendo o maior valor pertencente à amostra BAR-163-1-K.

Complementando os resultados anteriores, a partir do Índice de Produção (IP) se identifica o avanço do processo de geração de hidrocarbonetos e o grau de maturação térmica da MO (Tissot & Welte 1984). Por outro lado, a T_{máx} (em °C) serve como indicador do grau de maturação térmica da MO (Espitalié *et al.* 1977). No caso das amostras da Formação Barreirinha, o IP é muito baixo, como resultado da baixa quantidade de hidrocarbonetos livres na rocha, com valores entre 0,02 e 0,04, sugerindo um baixo estágio na evolução térmica, tal como o indicam os valores de T_{máx} entre 430° e 438°C.

O IH de AF1 alcança o valor máximo de 264,05 mg HC/g de rocha para a amostra BAR-163-1-E, enquanto a amostra BAR-163-1-K registra o menor valor, 75,88 mg HC/g de rocha. A AF2 apresenta valores de IH de 72,38 e 100,93 mg HC/g de rocha, correspondendo às amostras BR-230-9-B e BR-230-9-C, respectivamente. Para AF1, as amostras analisadas apresentam o IO com valores entre 5,02 e 35,05 mg de CO₂/g de rocha, correspondendo as o maior valores à amostra BAR-163-1-A, e o menor à amostra BR-163-1-K0-9-B. Por outro lado, na AF2 os valores do IO são 11,11 e 17,14 mg de CO₂/g de rocha, associadas as amostras BR-230-9-B e BR-230-9-C, ao menor e maior valor respectivamente. Em consequência, a porção inferior do perfil estratigráfico, AF1, tem potencial para a geração de gás e condensado ou só de gás, e a porção superior, AF2, correspondente às amostras da BR-230, possui um potencial para a geração só de gás.

Os dados do IH e IO se interpretam através do diagrama do tipo “Van Krevelen”, permitindo identificar o tipo de querogênio. Como se evidencia na Figura 34, a MO da AF1 corresponde ao querogênio do tipo II, de origem marinha, menos rico em hidrogênio que o tipo I, mas ainda adequado para a geração de gás e condensado, e em menor proporção, associa-se ao querogênio tipo III, de origem continental, propício para a geração de hidrocarboneto gasoso. Enquanto as amostras da AF2 estão associadas ao querogênio do tipo II.

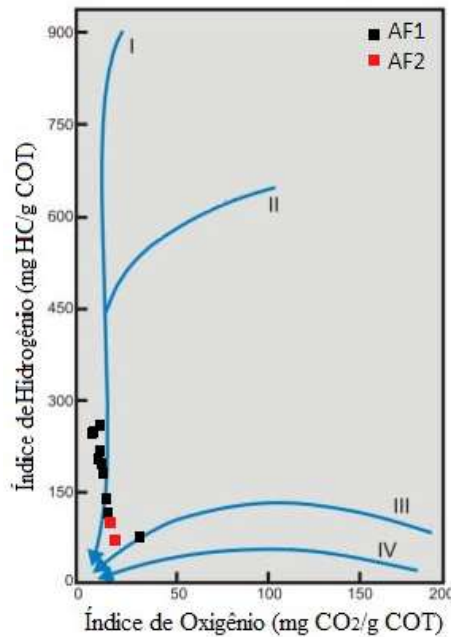


Figura 34 - Diagrama tipo “Van Krevelen” para as amostras de AF1 e AF2 da Formação Barreirinha. Fonte: (Modificado de Tissot & Welte 1984).

O potencial gerador é definido como a capacidade que apresenta uma rocha na geração de hidrocarbonetos, dependendo das características do querogênio. Por tanto, define-se o parâmetro S1 como o potencial de geração original, enquanto S2 é definido como o potencial gerador de hidrocarbonetos (Tissot & Welte 1984). Com referência às 12 amostras analisadas, estas apresentam valores de S2 que variam entre 0,76 e 8,08 mg HC/g de rocha. Os valores do S2 das amostras da AF1, entre 2 e 10 mg HC/g de rocha, correspondem a um potencial gerador de bom a moderado, enquanto as amostras da AF2 possuem valores de S2 < 2 mg HC/g de rocha, sendo associadas a um potencial gerador baixo.

A geração de hidrocarbonetos é o resultado do aumento das condições de preservação da MO, chegando a apresentar altos valores de COT nas amostras de rocha que foram depositadas em condições redutoras (anóxicas). Por conseguinte, como se evidencia na Figura 35, a relação entre S2 e o COT indica que a liberação de hidrocarbonetos é diretamente proporcional ao aumento do conteúdo de carbono orgânico contido na rocha, garantindo uma relação positiva para a geração de hidrocarbonetos.

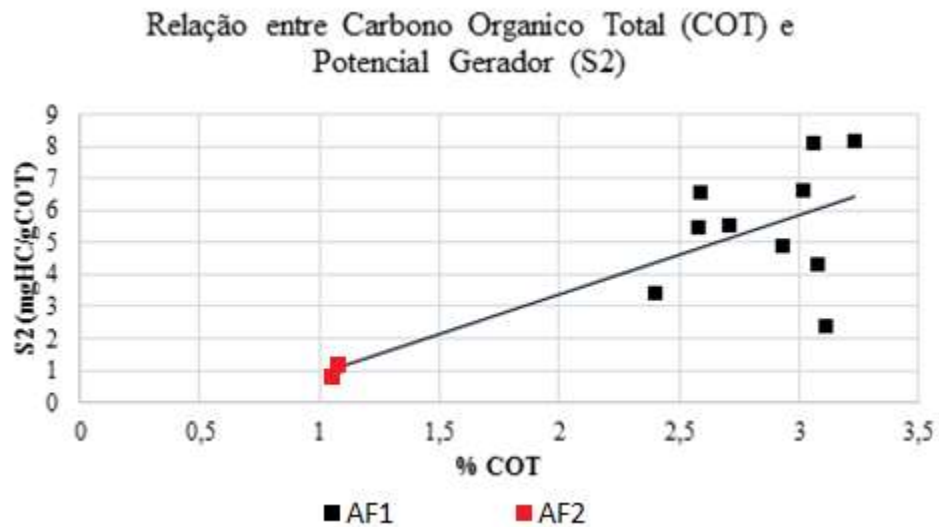


Figura 35 - Relação entre S2 e COT para as amostras de AF1 e AF2 da Formação Barreirinha.

9.2 ANÁLISE DE BIOMARCADORES

O método de Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG-EM) identifica os principais hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos, esteranos e hopanos) e aromáticos (fenantreno e derivados) presentes na matéria orgânica. A partir dos dados da Tabela 8, identificou-se que tanto as amostras de AF1 como de AF2, apresentam uma distribuição bimodal, com predominância dos *n*-alcanos de baixo peso molecular, tal como se evidencia nos Cromatogramas de Íons Totais (TIC) da Formação Barreirinha (Figura 36).

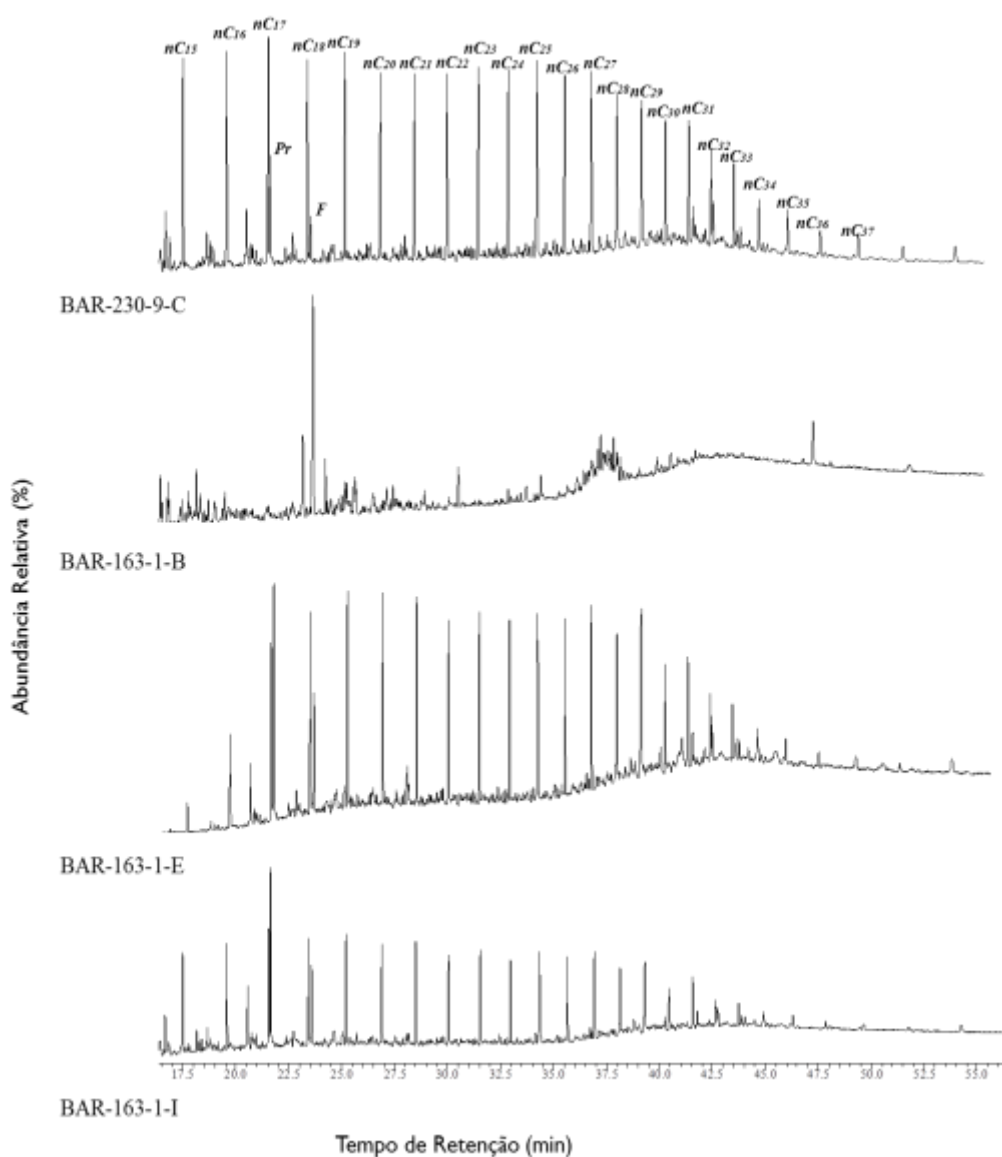


Figura 36 - Cromatogramas de Íons Totais (TIC) da fração de hidrocarbonetos saturados da Formação Barreirinha.

Tabela 8 - Parâmetros dos biomarcadores calculados da Formação Barreirinha.

Parâmetros	AF1			AF2
	BAR-163-1-B	BAR-163-1-E	BAR-163-1-I	BR-230-9-C
CPI ^a	1,16	1,03	1,37	1,12
CPI (1) ^b	1,10	1,31	1,17	1,09
OEP(1) ^c	1,04	1,06	1,10	1,03
OEP(2) ^d	1,14	1,15	1,27	1,13
TAR ^e	0,47	0,99	0,57	n.a.
Pr/(Pr+F) ^f	0,48	0,48	0,69	0,64
Pr/F ^g	1,80	1,50	2,22	1,77
Pr/n-C₁₇ ^h	1,16	1,09	1,90	0,29
F/n-C₁₈ ⁱ	0,78	0,64	0,91	0,18
Ts/(Ts+Tm) ^j	0,13	0,15	0,14	0,27
Ts/Tm ^k	0,15	0,18	0,16	0,37
C₂₇/C₂₉ Esteranos ^l	n.a.	1,70	1,02	n.a.
C_{30M}/C_{30H} ^m	0,06	0,05	0,12	0,10
C₃₅/C₃₁ ⁿ	n.a.	n.a.	n.a.	0,91
C₃₁αβS/S+R ^o	0,56	0,55	0,57	0,56
C₃₂αβS/S+R ^p	0,68	0,55	0,62	0,69
C₃₃αβS/S+R ^q	0,48	0,54	0,54	0,56
C₃₄αβS/S+R ^r	0,59	0,58	0,23	0,34
C₃₅αβS/S+R ^s	n.a.	n.a.	n.a.	0,51
Hopano/Esterano ^t	0,55	n.a.	1,55	n.a.
C₂₇ 20S/(20S+20R) ^u	n.a.	0,21	0,21	n.a.
C₂₉ 20S/(20S+20R) ^v	0,31	0,31	0,26	n.a.
C₂₉ αββ/(αββ + ααα) ^w	0,28	0,26	n.a.	n.a.
MPI-1 ^x	0,329	0,374	0,351	0,750

Notação: - não aplica (n.a.)

$$^a \text{CPI} : \left[\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}} \right], \text{no TIC};$$

$$^b \text{CPI}(1): 2 \times \left[\frac{C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}}{(C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30})} \right], \text{no TIC};$$

$$^c \text{OEP}(1): (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24}), \text{no TIC};$$

$$^d \text{OEP}(2): (C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + 4C_{28}), \text{no TIC};$$

$$^e \text{TAR}: (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19}), \text{no TIC}$$

$$^f \text{Pr}/(\text{Pr} + \text{F}), \text{no TIC};$$

$$^g \text{Pr}/\text{F}, \text{no TIC};$$

$$^h \text{Pr}/n - C_{17}, \text{no TIC};$$

$$^i \text{F}/n - C_{18}, \text{no TIC};$$

^j $C_{27} 18 \alpha (H) - 22,29,30 - trisnorneohopano \div [(C_{27} 18 \alpha (H) - 22,29,30 - trisnorneohopano + C_{27} 17 \alpha (H) - 22,29,30 - trisnorhopano)]$, no RIC m/z 191;

^k $(C_{27} 18 \alpha (H) - 22,29,30 - trisnorneohopano) \div (C_{27} 17 \alpha (H) - 22,29,30 - trisnorhopano)$, no RIC m/z 191;

^l Pico do $20R 5 \alpha, 14 \alpha, 17 \alpha (H) - colestano / 20R 5 \alpha, 14 \alpha, 17 \alpha (H) - etilcolestano$, no RIC m/z 217

^m $(17\beta, 21 \alpha (H) - Hopanos (Moretanos) / Hopanos)$, no RIC m/z 191;

ⁿ Pico do $C_{35} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Pentakishomohopano / C_{31} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Homohopano$

^{o,p,q,r,s} Pico do $C_{31} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Homohopano, C_{32} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Bishomohopano, C_{33} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Trishomohopano, C_{34} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Tetrakishomohopano, C_{35} 17 \alpha (H), 21\beta(H) - Pentakishomohopano$.

^t $(C_{30} 17 \alpha, 21\beta - hopano$ no RIC m/z 191) $\div (C_{27} 20R$ e $20S 5 \alpha, 14 \alpha, 17 \alpha (H) - colestano$ no RIC 217); baixo < 4, médio 4 – 7, alto > 7;

^u $C_{27} 20S / (20S + 20R): C_{27} 5 \alpha (H), 14 \alpha (H), 17 \alpha (H) 20S / C_{27} 5 \alpha (H), 14 \alpha (H), 17 \alpha (H) 20(S + R)$, no RIC m/z 217;

^v $C_{29} 20S / (20S + 20R): C_{29} 5 \alpha (H), 14 \alpha (H), 17 \alpha (H) 20S / C_{29} 5 \alpha (H), 14 \alpha (H), 17 \alpha (H) 20(S + R)$, no RIC m/z 217;

^w $C_{29} \alpha \beta\beta (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha): C_{29} 5 \alpha (H), 14\beta(H), 17\beta(H) 20(R + S) / [C_{29} 5 \alpha (H), 14\beta(H), 17\beta(H) 20(R + S) + C_{29} 5\beta(H), 14\beta(H), 17\beta(H) 20(R + S)]$, no RIC m/z 217.

^x $MPI - 1: 1,5 (2- MPh) + (3- MP) / P + (1- MPh) + (9- MPh)$

A distribuição (RIC m/z 85) dos n-alcenos ($C_{12} - C_{35}$) é apresentada na Figura 37, expondo AF1, e em menor proporção AF2, uma alta abundância relativa dos picos referentes aos $n-C_{25}$, $n-C_{27}$ e $n-C_{29}$, sugerindo a contribuição de matéria orgânica continental (Peters *et al.* 2005b), fato também observado pela razão Pr/F > 1, que por sua vez sugere ambiente deposicional óxico (Peters *et al.* 2005b).

Os valores de CPI, OEP, Pr/ $n-C_{17}$ e F/ $n-C_{18}$ (Tabela 8) sugerem baixa evolução térmica da MO, associada a um estágio imaturo, confirmado pela predominância de hidrocarbonetos com número de átomos de carbonos ímpares sobre par (Peters & Moldowan 1993, Peters *et al.* 2005b, Garcia 2014).

De acordo aos cromatogramas analisados, AF1 e AF2 apresentam uma distribuição bimodal dos n-alcenos ($C_{12} - C_{35}$), o que sugere MO depositada em um ambiente predominantemente marinho, porém com contribuição de MO derivada de vegetais superiores (C_{27} , C_{29} e C_{31}) (Peters *et al.* 2005b), enquanto os n-alcenos de baixo peso molecular (< $n-C_{20}$) estão em mais alta abundância relativa, o que indica a deposição de MO marinhaderivada de material fitoplactónico e/ou algas (Peters & Moldowan 1993, 1995)

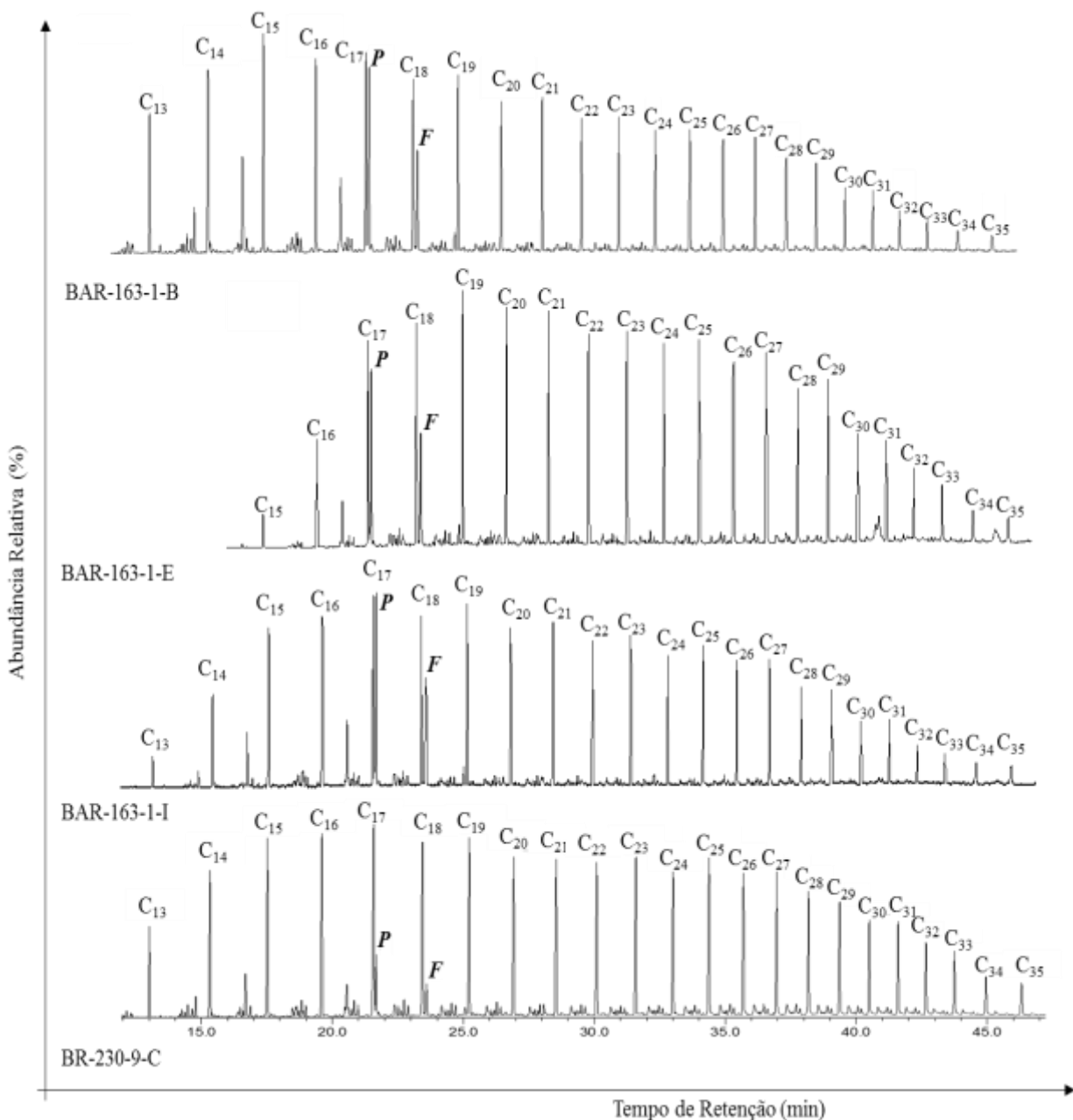


Figura 37 - Fragmentograma do íon m/z 85 para a distribuição dos alcanos simples e ramificados das amostras da Formação Barreirinha.

Os parâmetros Pr/F e Pr/(Pr+F) são obtidos a partir da fragmentação do íon m/z 85, facilitando a interpretação das condições do ambiente deposicional associado. A razão Pr/F > 1 indica um ambiente deposicional oxidante, enquanto a razão Pr/F < 1 corresponde a condições anóxicas, comumente acompanhadas de altos teores de enxofre e porfirina (Peters *et al.* 2005b).

As amostras correspondentes à AF1 apresentam razão Pr/F com valores entre 1,50 e 2,22, que indicam condições oxidantes no ambiente deposicional, enquanto a predominância das razões $Pr/F < 2$ está associado a MO de origem marinha (Peters & Moldowan 1993). No entanto, segundo Volkman & Maxwell (1986) não é recomendável realizar a análise paleoambiental utilizando só este parâmetro em amostras com pouca evolução termal, devido que os valores entre 0,8 e 2,5 não são confiáveis. Aliás, o emprego do parâmetro Pr/F é limitado devido a que os valores aumentam proporcionalmente com a evolução térmica da rocha geradora. Enquanto a maturação térmica, por sua vez, proporciona a formação de HC de baixo peso molecular e, conseqüentemente, decréscimo da razão $F/n-C_{18}$ (Peters & Moldowan 1993, Conan 1974 *apud* Silva 2014).

Por último, outro fator importante para ter cuidado com o parâmetro Pr/F é que a clorofila não é o único precursor biológico do composto, devido a que os organismos metanogênicos e halofílicos também são precursores, incluindo os compostos α -tocoferol entre eles (Peters & Moldowan 1993, Conan 1974 *apud* Silva 2014).

O *Carbon Preference Index* (CPI) é definido como o parâmetro que relaciona a imparidade da faixa de *n*-alcanos de *n*-C₂₄ até *n*-C₃₄, associados à MO de origem terrestre derivada de plantas superiores. O CPI informa sobre o grau de evolução (ou maturação) da MO, o baixo grau de maturação térmica está vinculado a altas concentrações de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono. Portanto, o $CPI > 1$ corresponde a um estágio imaturo, aumentando seu valor conforme avança a evolução térmica da MO e valores próximos a 1, indicam um maior grau de maturação (Madureira 2002, Killips & Killips 2005, Peters *et al.* 2005, 2007, Bray & Evans 1961 *apud* Silva 2007).

Segundo Scalan & Smith (1970) o índice de predominância par-ímpar (OEP) complementa a informação do CPI, sendo usado para *n*-alcanos diferentes aos do intervalo entre *n*-C₂₄ e *n*-C₃₄, associados a MO de origem terrestre (Scalan & Smith 1970). Os extratos de rochas imaturas podem ter altos ou baixos valores de OEP, no entanto, a maioria dos óleos maduros e rochas geradoras mostram OEP próximo a 1,0 (Peters *et al.* 2005b). A razão entre compostos terrígenos/aquáticos (TAR) serve como um indicador da entrada de MO terrígena num ambiente sedimentar marinho, em função da quantidade de *n*-alcanos presentes e da influência dos processos de maturação térmica e biodegradação da MO (Peters *et al.* 2005, El-Shafe *et al.* 2014). Por tanto, baseados nos picos dos *n*-alcanos no fragmentograma do íon *m/z* 85, os valores dos parâmetros CPI (C₂₄ a C₃₄) e OEP (C₂₁ a C₂₈) das amostras da Formação Barreirinha (Tabela 8), indicam a predominância de MO

imatura, com presença de hidrocarbonetos ímpares sobre os pares, associados segundo os valores de TAR a um ambiente marinho, com certa contribuição de matéria orgânica de origem terrestre proveniente de vegetais superiores, mas que não alcançaram sua máxima maturação (Peters *et al.* 2005b).

As razões $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18}$ indicam o grau de maturação térmica da MO, inferindo o tipo de querogênio e às condições de oxidação-redução no ambiente deposicional (Peters *et al.* 2005b). Uma vez se apresentem valores de $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18} > 1$ a rocha se associa a um estado imaturo, enquanto valores de $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18} < 1$ indicam o aumento do grau de maturidade devido ao decréscimo dos parâmetros (Peters & Moldowan 1993, Peters *et al.* 2005b).

Segundo os dados obtidos, as amostras pertencentes à AF1 e AF2 da Formação Barreirinha apresentam valores de $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18} > 1$, correspondendo a um estágio de evolução térmica imaturo, o qual poderia ser afetado por fatores como a geocromatografia e biodegradação, atacando as bactérias aeróbicas inicialmente os n -alcanos e a continuação os isoprenóides (Peters *et al.* 2005b). As amostras de rocha com valores de $Pr/n-C_{17} > 1$ (Figura 38), indicam o aporte de material terrígeno proveniente de plantas superiores, depositado sob condições oxidantes num ambiente marinho rico em oxigênio, o que complementa a interpretação do parâmetro Pr/F (Didyk *et al.* 1978, Peters *et al.* 2005b).

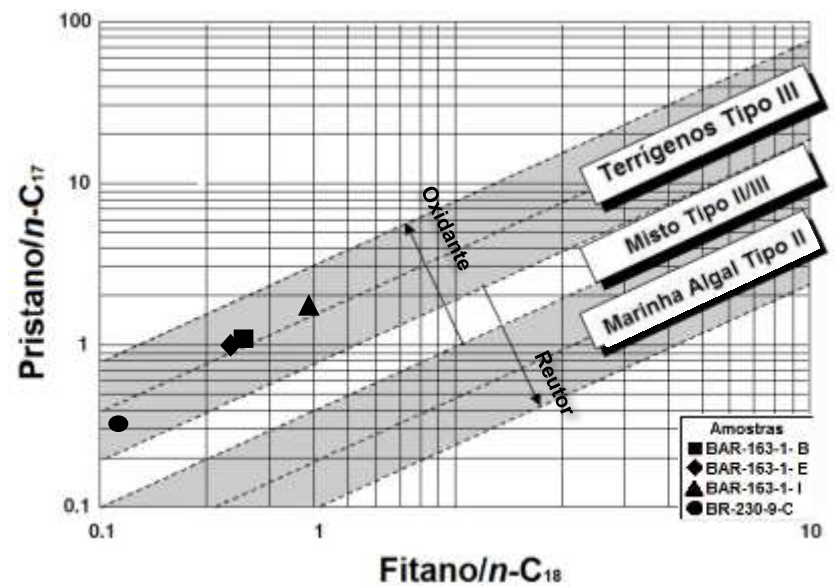


Figura 38 - Relação $Pristano/n-C_{17}$ Versus $Fitano/n-C_{18}$ para amostras da Formação Barreirinha. Fonte: (Modificado de Peters *et al.* 1999).

Segundo Waples & Machihara (1991) e Peters *et al.* (2005) os parâmetros geoquímicos T_s/T_m e $T_s/(T_m+T_s)$ brindam informação sobre a maturação da MO e as condições deposicionais associadas. O aumento da maturação implica a diminuição da concentração de T_m com relação ao T_s , estando seus valores condicionados pelo tipo de rocha geradora e condições deposicionais. Por conseguinte, quanto maior a intensidade do sinal para T_s , maior será os valores do parâmetro. Com relação às amostras imaturas, os valores de $T_s/T_m < 1$ correspondem a ambientes salinos, marinhos evaporíticos ou carbonáticos, enquanto valores de $T_s/T_m > 1$ refletem em ambientes lacustres de água doce, marinho deltaico ou siliciclástico (Peters & Moldowan 1993, Peters *et al.* 2005b).

Por conseguinte, de acordo aos baixos valores das razões T_s/T_m (0,15 a 0,37) e $T_s/(T_s+T_m)$ (0,13 a 0,27), baseados na estabilidade relativa do hopano C_{27} (Figura 39), determinam que as amostras de folhelhos da Formação Barreirinha correspondem a um ambiente deposicional marinho vinculado a um estágio imaturo de evolução térmica da MO (Peters *et al.* 2005, Fan Pu *et al.* 1984 *apud* Garcia 2014).

Os baixos valores dos homohopanos $C_{31} \alpha\beta S/S+R$, $C_{32} \alpha\beta S/S+R$, $C_{33} \alpha\beta S/S+R$, $C_{34} \alpha\beta S/S+R$ e $C_{35} \alpha\beta S/S+R$, e as razões C_{35}/C_{31} e C_{35}/C_{34} na Tabela 8, indicam condições oxidantes durante a deposição da MO num ambiente marinho, associado a um estágio imaturo da rocha geradora, que concorda com os valores do T_{max} identificados na pirólise *Rock-Eval* (Ourisson *et al.* 1979, Franco 2007, Peters *et al.* 2005).

Durante a diagênese os moretanos são menos estáveis termicamente que os hopanos, dessa forma a abundância dos primeiros tende a diminuir (Peters & Moldowan 1993). Por conseguinte, o parâmetro Moretano/Hopano (C_{30M}/C_{30H}) permite realizar a avaliação da maturação térmica da MO, estando seus valores em função da contribuição da MO e do tipo de ambiente deposicional associado (Grantham 1986, Waples & Machihara 1991, Peters *et al.* 2005b). De acordo aos valores do parâmetro C_{30M}/C_{30H} (entre 0,05 e 1,2) na Tabela 8, as amostras de folhelhos da Formação Barreirinha apresentam certo grau de evolução térmica da MO. No entanto, deve se levar em consideração a influência do processo de biodegradação, produzindo a alteração seletiva dos hidrocarbonetos a partir do intemperismo da rocha (Grantham 1986, Mackenzie *et al.* 1980, Peters & Moldowan 1993, Almeida *et al.* 2009).

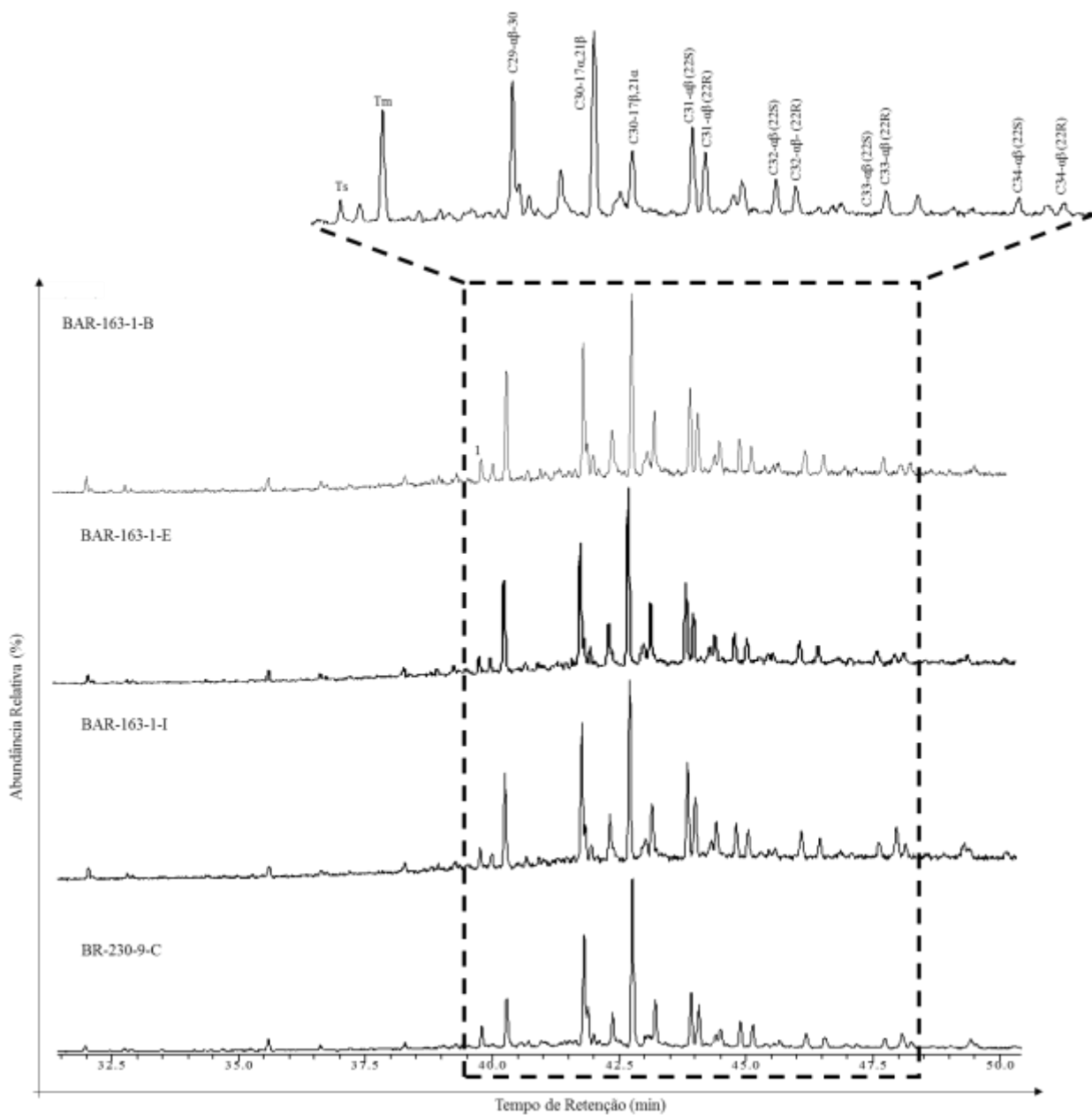


Figura 39 - Cromatogramas da fragmentação do íon m/z 191 para a distribuição dos terpanos das amostras da Formação Barreirinha.

Tabela 9 – Picos dos hopanos identificados a través dos íons de fragmentação m/z 191 nas amostras da Formação Barreirinha.

Abreviação	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Nome dos Biomarcadores
Ts	C ₂₇ H ₄₆	370	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)
Tm	C ₂₇ H ₄₆	370	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)
C29- $\alpha\beta$ -30	C ₂₉ H ₅₀	398	C29-17 α (H),21 β (H)-30- Norhopano
C30-17 α ,21 β	C ₃₀ H ₅₂	412	C30-17 α (H), 21 β (H) – Hopano
C30-17 β ,21 α	C ₃₀ H ₅₂	412	C30-17 β (H),21 α (H)- Moretano
C31- $\alpha\beta$ (22S)	C ₃₁ H ₅₄	426	C31 –17 α (H),21 β (H)-Homohopano (22S)
C31- $\alpha\beta$ (22R)	C ₃₁ H ₅₄	426	C31 –17 α (H),21 β (H)-Homohopano (22R)
C32- $\alpha\beta$ (22S)	C ₃₂ H ₅₆	440	C32 –17 α (H),21 β (H)-Bishomohopano (22S)
C32- $\alpha\beta$ (22R)	C ₃₂ H ₅₆	440	C32 –17 α (H),21 β (H)-Bishomohopano (22R)
C33- $\alpha\beta$ (22S)	C ₃₃ H ₅₈	454	C33 –17 α (H),21 β (H)-Trishomohopano (22S)
C33- $\alpha\beta$ (22R)	C ₃₃ H ₅₈	454	C33 –17 α (H),21 β (H)-Trishomohopano (22R)
C34- $\alpha\beta$ (22S)	C ₃₄ H ₆₀	468	C34 –17 α (H),21 β (H)-Tetraquis-homohopano (22S)
C34- $\alpha\beta$ (22R)	C ₃₄ H ₆₀	468	C34 –17 α (H),21 β (H)-Tetraquis-homohopano (22R)

Na Tabela 10 se apresentam os tipos de esteranos identificados a partir do íon de fragmentação m/z 217. A distribuição relativa dos esteranos regulares C₂₇ - C₂₈ e - C₂₉ apresentada no diagrama ternário da Figura 40, fornece informação acerca das condições deposicionais associadas a um determinado paleoambiente. A abundância relativa do C₂₇ indica a deposição de MO marinha originada de plâncton e zooplâncton. Enquanto o esteroano C₂₉ indica uma contribuição de plantas superiores e o C₂₈, encontrado geralmente em menor proporção, indica uma contribuição de algas lacustres (Huang & Meinschein 1979, Waples & Machihara 1991, Killops & Killops 2005).

Nas amostras da Formação Barreirinha, os esteranos identificados indicam a contribuição de MO originada de organismos planctônicos e de plantas terrestres, correspondentes a um ambiente deposicional marinho aberto.

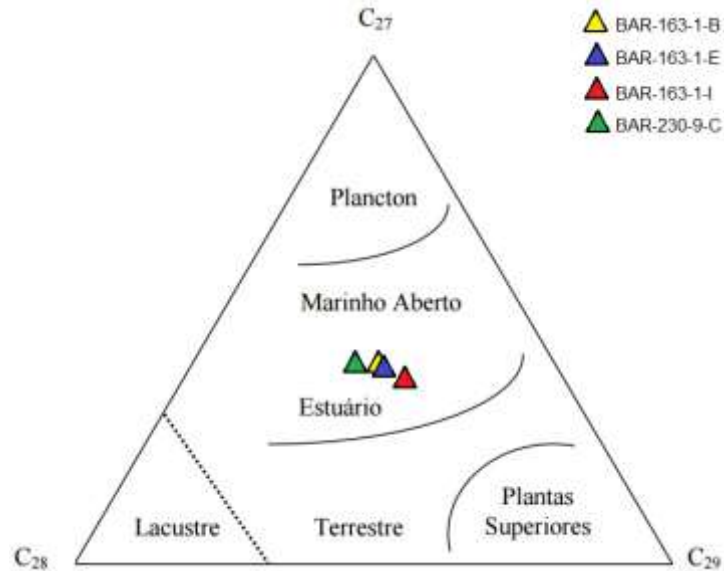


Figura 40 - Diagrama ternário dos esteranos regulares C₂₇-C₂₈, e C₂₉, relacionados ao tipo de MO associada do paleoambiente deposicional.

Fonte: (Modificado de Waples & Machihara, 1991).

Através da fragmentação do íon m/z 217 foi possível verificar a distribuição dos esteranos nas amostras de rocha da Formação Barreirinha, enquanto o cromatograma apresentado na Figura 41 permitiu calcular os parâmetros $C_{27} 20S/(20S + 20R)$, $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ e $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, e inclusive as razões de esteranos C_{27}/C_{29} , que indicam possível origem da MO. Por tanto, de acordo aos valores na Tabela 8, os parâmetros $C_{27} 20S/(20S + 20R)$, $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ e $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, e a razão C_{27}/C_{29} , sugerem MO imatura derivada predominantemente de plâncton marinho. Por outro lado, a razão Hopano/Esterano indica a contribuição preferencial do material derivado de organismos procariontes, algas ou plantas superiores (eucariontes) na MO. No entanto, a utilização deste parâmetro deve ser feita com cuidado já que depende do estágio de maturação térmica da MO. A razão Hopano/Esterano < 4 associa-se à deposição de MO marinha, enquanto a valores da razão Hopano/Esterano > 7 , indicam MO derivada de organismos eucarióticos de origem terrestre (Peters *et al.* 2005b, Silva 2007).

Para as amostras analisadas os valores da razão Hopano/Esterano variaram entre 0,55 e 1,55, sugerindo assim MO marinha gerada a partir da deposição de organismos planctônicos e/ou algas marinhas (Peters *et al.* 2005b, Silva 2007).

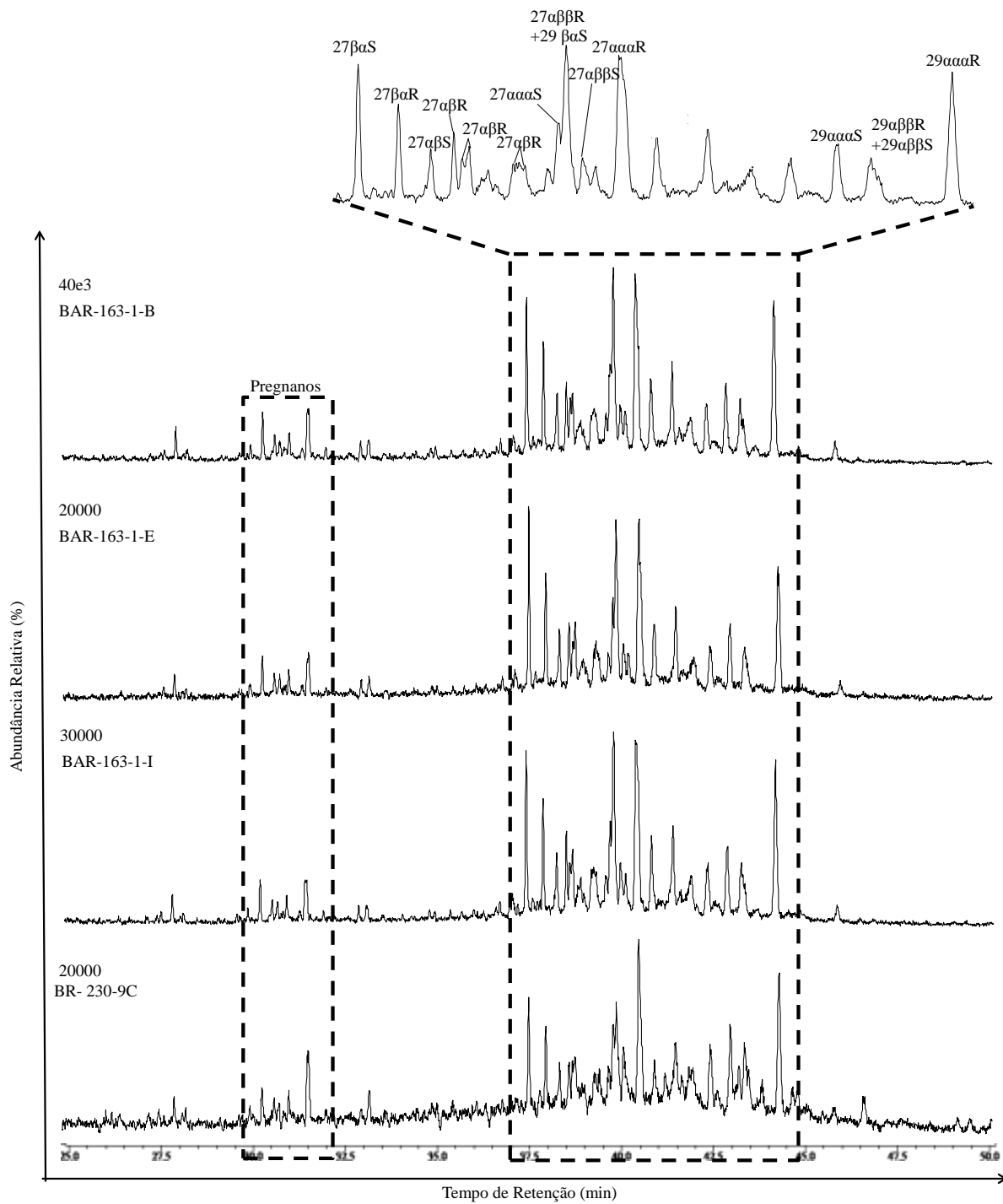


Figura 41 - Cromatogramas da fragmentação do íon m/z 217 para a distribuição dos esteranos das amostras da Formação Barreirinha.

Tabela 10 – Picos dos esteranos identificados a través dos íons de fragmentação m/z 217 apresentados nas amostras da Formação Barreirinha.

Abreviação	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Nome dos Biomarcadores
C27 $\beta\alpha$ S	C ₂₇ H ₄₈	372	C27 - 13 β (H),17 α (H) - Diacolestano (20S)
C27 $\beta\alpha$ R	C ₂₇ H ₄₈	372	C27 - 13 β (H),17 α (H) - Diacolestano (20R)
C27 $\alpha\beta$ S	C ₂₇ H ₄₈	372	C27 - 13 α (H),17 β (H) - Diacolestano (20S)
C27 $\alpha\beta$ R	C ₂₇ H ₄₈	372	C27 - 13 α (H),17 β (H) - Diacolestano (20R)
C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	C ₂₇ H ₄₈	372	C27-5 α (H),14 α (H),17 α (H) - Colestano (20S)
C27 $\alpha\beta\beta$ R	C ₂₇ H ₄₈	372	C27-5 α (H),14 β (H),17 β (H) - Colestano (20R)
C27 $\alpha\beta\beta$ S	C ₂₇ H ₄₈	372	C27-5 α (H),14 β (H),17 β (H) - Colestano (20S)
C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	C ₂₇ H ₄₈	372	C27-5 α (H),14 α (H),17 α (H) - Colestano (20R)
C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	C ₂₉ H ₅₂	400	C29-5 α (H),14 α (H),17 α (H) - Etilcolestano (20S)
C29 $\alpha\beta\beta$ R	C ₂₉ H ₅₂	400	C29-5 α (H),14 α (H),17 β (H) - Etilcolestano (20R)
C29 $\alpha\beta\beta$ S	C ₂₉ H ₅₂	400	C29-5 α (H),14 α (H),17 β (H) - Etilcolestano (20S)
C29 $\alpha\alpha\alpha$ R	C ₂₉ H ₅₂	400	C29-5 α (H),14 α (H),17 α (H) - Etilcolestano (20R)

O metil-fenantreno (MPh) é um hidrocarboneto aromático que permite, tanto a identificação do tipo de querogênio, como o estado de maturação térmica da MO. Para este trabalho se determinou a distribuição dos metil-fenantrenos através da CG-EM, como se evidencia no cromatograma apresentado na Figura 42. O índice de metil fenantreno (MPI-1) foi calculado a partir da análise do íon m/z 192. A formula utilizada para o MPI-1 foi a seguinte:

$$MPI - 1 = 1,5 \times \frac{2MPh+3MPH}{Ph+1MPH+9MPH} \quad (1)$$

Portanto, de acordo aos valores do parâmetro MPI-1 (0,329 a 0,750) apresentados na Tabela 8, e os cromatogramas da Figura 42, as amostras de folhelho da Formação Barreirinha possuem uma maior abundancia de 9-metil-fenantreno (isômero α) [9-MPh] e 1-MPh, sobre as baixas concentrações dos isômeros 2- e 3- MPh (β), indicando um estágio imaturo na evolução térmica da MO, associada a uma origem marinha (Killops & Killops 2005, Peters *et al.* 2005b, Heckmann *et al.* 2011).

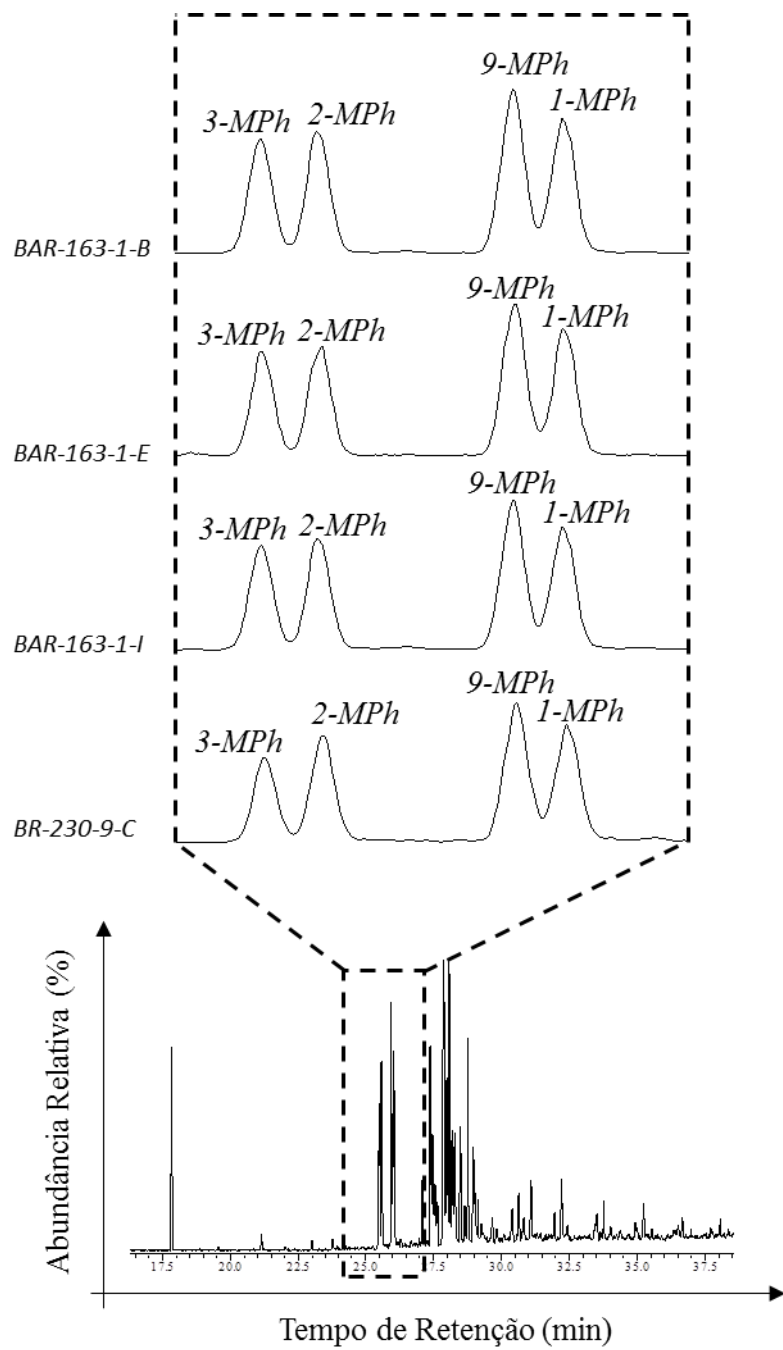


Figura 42- Fragmentograma do íon m/z 192 para a distribuição metil-fenantreno das amostras da Formação Barreirinha.

10 MODELO DEPOSICIONAL

Durante a transição Emsiano/Eifeliano (Caputo 1984), o planeta Terra sofreu a *Grande Transgressão Devoniana* (Almeida & Carneiro 2004), definida como um evento que permitiu a inundação do Gondwana, sofrendo a Bacia do Amazonas transgressões marinhas que se espalharam até o Arco de Purus, inundando-a totalmente e facilitando o desenvolvimento de um mar epicontinental, com condições propícias para a presença de uma alta gama de organismos marinhos vinculados à zona bentônica da plataforma profunda (AF1) (Figura 7) (Petri e Fúlfaro 1983, Bless e Streel 1986 *apud* Cunha *et al.* 1994). Por conseguinte, as condições de baixa energia e alta produção de MO permitiram o desenvolvimento da Formação Barreirinha, caracterizada por estar constituída pela acumulação por decantação de material lamosos, desenvolvendo folhelhos ricos em MO sob condições anóxicas, atribuídos à origem marinha do plâncton, fitoplâncton, bactérias e/ou algas (Ts/Tm, Ts/(Ts+Tm), Hopano/Esterano, MPI-1, TAR) (Figura 8, 9) (Almeida & Carneiro 2004, Wanderley Filho *et al.* 2006).

Consequentemente, durante o Fameniano (Devoniano Superior) começou a ter relevância o aporte de material terrígeno por parte do continente, vinculado a um evento regressivo na Bacia do Amazonas, o qual permitiu a deposição de lentes de arenitos de granulometria fina, cinza embranquecidos, bem selecionados, com laminação cruzada de baixo ângulo, aumentando a espessura para o topo do perfil estratigráfico da Formação Barreirinha, atribuído a um ambiente sedimentar de plataforma transicional – profunda (AF2) (Figura 29). Além disso, o registro de MO derivada de vegetais superiores, possivelmente está relacionada ao transporte de sedimentos das bordas da bacia para o interior dela, sendo vinculados a um sistema flúvio deltaico atuante nas proximidades da bacia, o qual se viu afeitado pelos eventos geológicos do Paleozoico (Almeida & Carneiro 2004), permitindo para o final do Devoniano uma regressão atribuída à orogenia tardi-herciniana, provocando a retirada do mar devoniano progressivamente até o Neocarbonífero (Cunha *et al.* 1994).

Posteriormente, durante o Triássico ao Cretáceo, a Bacia do Amazonas sofreu o “Magmatismo Penatecaua” (Issler *et al.* 1974), definido como a ocorrência de intrusões em forma de soleiras de diabásios (Costa 2002), possivelmente relacionadas à ruptura do Pangea, produzindo a separação do continental Sul-Americano da África, permitindo a geração do Oceano Atlântico Equatorial (Silva 2014). Por conseguinte, a soleira de diabásio no perfil estratigráfico da Formação

Barreirinha (Figura 29) apresenta-se como um controle magmático, exercido pelos principais altos estruturais da bacia, tal como o Arco de Purus, apresentando uma diminuição da espessura nas bordas da bacia, enquanto no depocentro há um maior espessamento, facilitado pelo carácter físsil dos folhelhos, o que incentiva a migração do fluido magmático por efeito da gravidade ao depocentro da Bacia do Amazonas, com mergulho abaixo em direção à calha estrutural (Figura 43) (Francis 1982, Wanderley Filho *et al.* 2006). Por esta razão, o diabásio permeou a sequência clástica e evaporítica, tal como se evidencia no perfil estratigráfico, influenciando consideravelmente no potencial gerador da Bacia do Amazonas, gerando durante o intervalo Triássico - Cretáceo um alto fraturamento nos folhelhos da Formação Barreirinha, permitindo o craqueamento da MO como resultado da aceleração no seu amadurecimento, até o ponto de produzir um estágio imaturo na sua evolução térmica (Wanderley Filho 2006), tal como o registram os parâmetros de geoquímica orgânica identificados, principalmente na porção superior do perfil estratigráfico (AF2) (Figura 29), o que reflete nos parâmetros CPI, OEP, Pr/n-C₁₇ e F/n-C₁₈, T_s/T_m, T_s/(T_s+T_m) e C₃₅/C₃₁ sendo corroborados pelos valores de T_{máx} entre 430° e 438°C determinados na Pirólise *Rock Eval*.



Figura 43. Desenvolvimento de soleira de diabásio na região central da Bacia do Amazonas.
Fonte: (Modificado de Wanderley Filho et al. 2006).

Adicionalmente, como consequência do craqueamento térmico da MO devido à presença da soleira de diabásio, determinou-se que a MO acumulada no ambiente de plataforma profunda (AF1) estava associada ao querogênio tipo II, de origem marinha, com um potencial gerador alto a muito alto (COT<4%) para a geração de gás e condensado, influenciado pelo alto conteúdo de carbono orgânico e pela localização no perfil estratigráfico em relação aos eventos tectônicos e magmáticos que sofreu a bacia. Por outro lado, no ambiente de plataforma transicional-profunda

(AF2), o potencial gerador é baixo a médio ($COT < 1\%$), associado principalmente ao querogênio do tipo III, associado a biomarcadores de origem continental, derivados de plantas superiores para a geração somente de gás, mas não se pode considerar significativo de forma industrial, caso contrário ao que acontece com AF1.

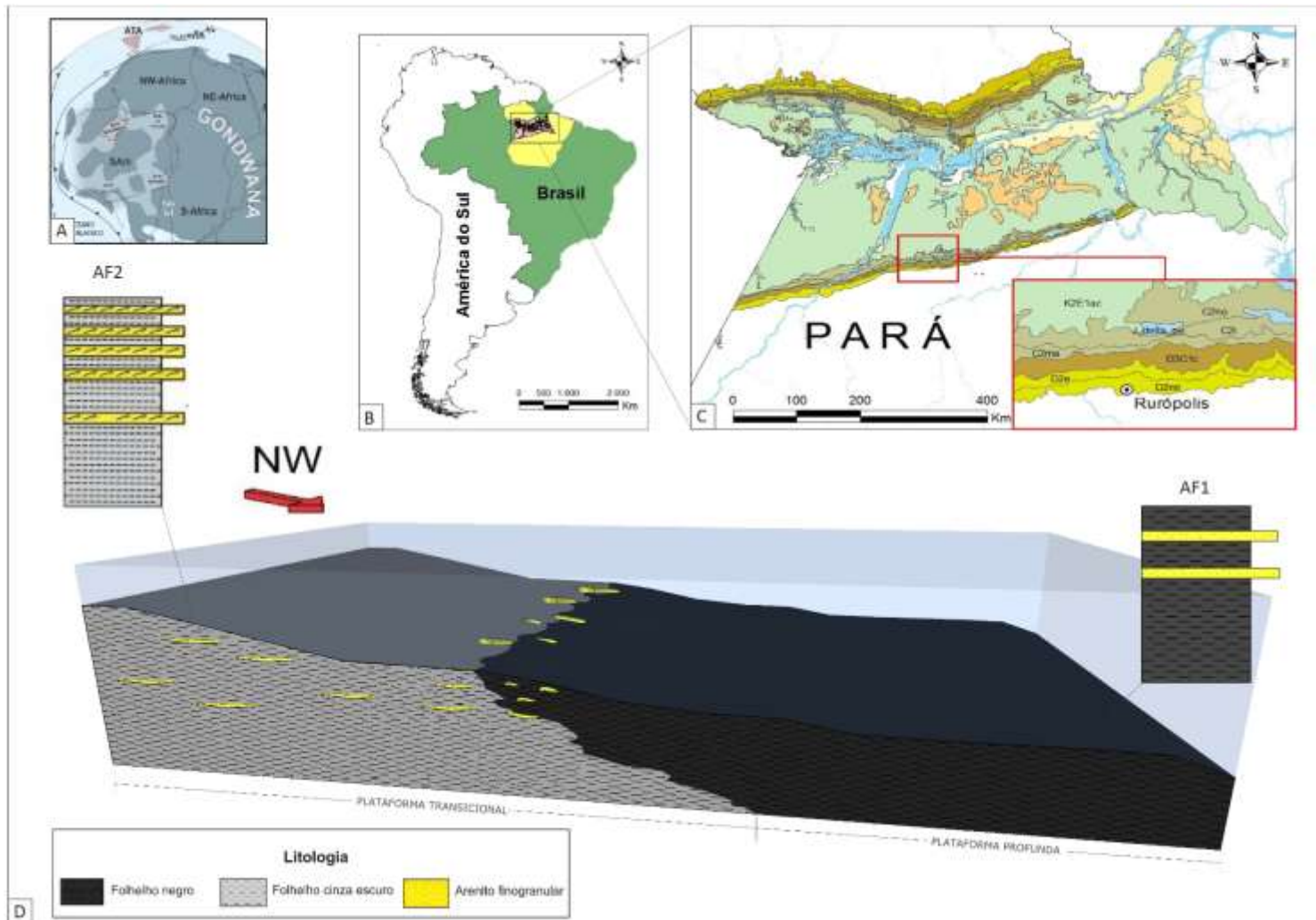


Figura 44 – Reconstrução paleoambiental da Fm. Barreirinha na região de Rurópolis, PA. A. Paleogeografia da Bacia do Amazonas durante o Devoniano Superior (Modificado de Torsvik e Cocks, 2013). B. Localização da Bacia do Amazonas na América do Sul. C. Distribuição de unidades geológicas na zona de trabalho. D. Modelo deposicional da Formação Barreirinha (IBGE, 26). Convenções: A. Devoniano na América do Sul. B. C. C2i: Fm. Itaituba, C2ma: Fm. Monte Alegre, C2no: Fm. Nova Olinda, D2e: Fm. Ererê, D2ml: Fm. Longá, D3C1c: Grupo Curuá, J_delta_pe: Diabásio Penatecaua, K2E1ac: Fm. Alter do Chão. D. AF1 – Associação de Fácies de Plataforma Profunda, AF2 – Associação de Fácies de Plataforma Transicional-Profunda.

11 CONCLUSÕES

- O ambiente deposicional da Formação Barreirinha é marinho profundo, associado às condições anóxicas num ambiente redutor, e caracterizado por eventos marinhos transgressivos durante o Devoniano Superior da Bacia do Amazonas. Os depósitos sedimentares estão localizados entre a plataforma transicional e profunda. Eles estão caracterizados por arenitos com estratificação cruzada tabular (At), folhelhos com laminação plano-paralela (Fl), arenito com laminação cruzada de baixo ângulo (Alc) e arenitos maciços (Am).
- De acordo à análise de DRX, para lâminas não orientadas, os argilominerais que constituem os folhelhos estudados são principalmente vermiculita (Ve), caolinita (Ka), muscovita (Mu) e Illite (Il), e minerais como quartzo (Qtz) e pirita (Py).
- Os altos teores de COT da Formação Barreirinha durante o Frasniano-Fameniano estão associados a mares epíricos, transgressões marinhas e altas concentrações de MO, diretamente relacionados aos hidrocarbonetos liberados pela rocha geradora ao transcourir a evolução térmica. As amostras de AF1 apresentam teores de COT < 1%, com um potencial baixo a moderado para a geração de gás, enquanto as amostras de AF2 possuem teores de COT > 1%, apresentando um potencial gerador alto a muito alto para a geração de gás e condensado.
- A partir dos valores de IH (72,38 a 264,05), IO (5,02 a 35,05), e COT (0,02 a 3,23%), se definiu que os folhelhos da Formação Barreirinha estão constituídos por matéria orgânica proveniente de organismos marinhos, tais como plâncton e algas marinhas, e em menor proporção de origem continental, associados a plantas terrestres. Aliás, contribuem ao desenvolvimento de querogênio do tipo II, com precursores biológicos de origem marinha, adequado para a geração de gás e condensado, e em menor proporção, querogênio do tipo III, derivado de plantas superiores e associado à geração somente de gás.
- Os parâmetros CPI (1,03 a 1,37), OEP (1,03 a 1,10), Pr/n-C₁₇ (0,29 a 1,90) e F/n-C₁₈ (0,18 a 0,91), Ts/Tm (0,15 a 0,37), Ts/(Ts+Tm) (0,13 a 0,27) e C₂₇/C₂₉ (1,02 a 1,70) indicam um estágio imaturo da matéria orgânica contida nos folhelhos da Formação Barreirinha, concordante com os valores do Tmax (430 a 438°C). Aliás, entre os hidrocarbonetos aromáticos a distribuição dos metil-fenantrenos (MPI-1) apresenta valores entre 0,33 e 0,75, associados à abundância do 9-MPh (isômero α) em relação às baixas concentrações de

2 e 3- MPh (isómero β), o que confirma o baixo estágio evolutivo termicamente da matéria orgânica, e sugere uma origem marinha da mesma. Contudo, a interpretação dos dados deve ser realizada com cautela, considerando a influência da exposição em superfície, o processo de degradação da MO por biodegradação, a lixiviação de águas meteóricas e a oxidação, fatores que influem na interpretação dos dados.

- Segundo os valores das razões de TAR (0,47 a 0,99), Hopano/Esterano (0,55 e 1,55) e a predominância de n-alcenos de baixo peso molecular ($< n-C_{20}$), os folhelhos da Formação Barreirinha apresentam matéria orgânica marinha, derivada de organismos fitoplanctônicos e/ou de algas marinhas, com certa contribuição de material terrígeno.

REFERÊNCIAS

- Almeida F., Carneiro C. 2004. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. *In: Mantesso V., Bartorelli A., Carneiro C., Brito B. Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida.* São Paulo: Beca, p. 43-58.
- Almeida D., Freitas T., Bastos D. 2009. Avaliação Geoquímica de Biomarcadores Ocluídos em Estruturas Asfálticas. *Revista Química Nova*, **32** (7): 1770 - 1776.
- Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restle A., Connan J., Albrecht P.A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. *In: Bjoroy M., Alvrecht C., Cornford C. et al. (eds.). Advances in organic geochemistry 1981.* New York, p. 659 – 76.
- Bizzi L.A., Schobbenhaus R.M., Vidotti R.M., Gonçalves J.H. 2003. Bacias sedimentares paleozóicas e Meso-Cenozóicas interiores. *In: Bizzi L. A., Schobbenhaus C., Vidotti R. M., Gonçalves J. H. (ed.). Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil.* Brasília, DF, CPRM. p. 55–85.
- Budzinski H., Garrigues P., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudin J.L. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *In: Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (10): 2043 - 2056.
- Cassini F., Gallangos O., Talukdar S., Vallejos C., Ehrmann U. 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extract and crude oils from the Maracaibo Basin. *Org. Geochem*, **13**: 73 - 89.
- Campos J. N.P., Teixeira L.B. 1988. Estilos tectônicos da Bacia do Amazonas. *In: SBG, 35º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais...* Belém, v. 5, p. 2161 – 2172.
- Caputo M.V., Rodrigues R., Vasconcelos D.N.N. 1972. Nomenclatura estratigráfica da Bacia do Amazonas: Histórico e Atualização. *In: SBG 26º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais...* Belém, v.3, p. 35 – 46.
- Caputo M.V. 1984. *Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern Basin of Brazil.* TS Doutorado, University of California, p. 539 – 583.
- Carvalho P.F. 1926. Reconhecimentos geológicos entre a costa atlântica de Maracanã e Piarabas e a estação experimental na E. F. de Bragança. *Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil*, (15): 115 - 128.
- Copper P., 1977. Paleolatitudes in the devonian of Brazil and the Frasnian-Famennian mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **21**: 165 – 207.
- Cordani U.G., Brito-Neves B.B., Fuck R.A., Porto R., Thomaz Filho A., Cunha F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias

sedimentares brasileiras. *PETROBRAS/CENPES/SINTEP*. Série Ciência-Técnica-Petróleo, Rio de Janeiro, (15): 70.

Costa A. R. A. 2002. *Tectônica cenozóica e movimentação salífera na Bacia do Amazonas e suas relações com a geodinâmica das placas da América do Sul, Caribe, Cocos e Nazca*. DS Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 238p.

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

Cunha P. R. 2000. *Análise estratigráfica dos sedimentos Eo/Mesodevonianos da porção ocidental da Bacia do Amazonas sob a ótica da estratigrafia de sequências no interior cratônico*. DS Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 263p.

Cunha P.R., Melo J. H., Silva O. 2007. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências*, Manaus. *PETROBRAS*, **15**(2): 227 – 251.

Derby O. 1878. Contribuições para a geologia da região do Baixo Amazonas. *Archivos do Museu Nacional*, Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2: 77 - 104.

Didyk B. M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C., Eglinton G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**: 216-222.

Eiras J. F., Becker C.R., Souza E. M., Gonzaga F.G., Silva J.G.F., Daniel L.M.F., Matsuda N.S., Feijó F.J. 1994. Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8** (1): 17-45. jan/mar. Rio de Janeiro.

Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **32**(1): p, 23-42.

Farrimond P., Eglinton G., Brassell S.C., Jenkyns H.C. 1990. The cenomanian/turonian anoxic event in Europe: an organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, **7**: 75-89.

Fernandes P. 2004. *Evolução da matéria orgânica da original aos carvões e petróleo*. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Ciências do Mar e Ambiente, Universidade do Algarve, 3p.

Ferreira A., Rigueti A., Bastos G. 2015. *Bacia do Amazonas*. Manaus, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. p. 9-10.

Ferreira P., Castro P. 2001. The vertical facies succession analysis and the architectural element analysis: concurrent and complementary concepts used for the characterisation of alluvial environments. *Geosciences On-line Journal*, Ouro Preto, **1** (35): 1 – 35.

Fortes F. 1996. A macroestruturação da Bacia do Amazonas e a teoria da expansão da Terra. *In: SBG, 5º Simpósio de Geologia da Amazônia*. Belém. *Boletim de resumos expandidos e guia de excursões*, p. 304-309.

Franco N.V. 2007. *Caracterização gequímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) em rochas geradoras de petróleo das bacias do Paraná (Formação Iratí), Brasil e Puertollano, Espanha*. TS Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Garcia P. H. 2014. *Geoquímica orgânica das Formações Ererê, Barreirinha e Curirí (meso e neo devoniano) em dois poços na porção oeste da Bacia do Amazonas*. DS Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, Faculdade de Geologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, p. 18 - 81.

Grantham P.J., 1986. Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from tertiary source rocks. *Org. Geochem*, **9** (6): 293 - 304.

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

Haq B.U., Schutter S.R. 2008. A Chronology of paleozoic sea-level changes. *Science*, **322**: 64 - 68.

Heckmann J.R., Landau L., Teixeira F.T., Pereira R., Almeida D. 2011. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonatos aromáticos. *Revista Química Nova*, **34** (8): 1328 - 1333.

Huang W., Meinschein W. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 739 - 745.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). *Mapas político-administrativos do Brasil*. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Cartas_e_Mapas/Mapas_Tematicos/>. Acesso em mar. de 2016.

Killops S., Killops V. 2005. *Introduction to organic geochemistry*. 2a. ed. [S.l.], Blackwell Science Ltd, p. 18-116.

Lange F.W. 1967. Sudivisão bioestratigráfica e revisão da coluna siluro-devoniana da Bacia do Baixo-Amazonas. *In: Simpósio Sobre a Biota Amazônica. Atas...* Belém, Conselho Nacional de Pesquisa, v.1, p. 215-236.

Laplante, R.E. 1974. Hydrocarbon generation in Gulf Coast Tertiary sediments. *Bulletin American Association Petroleum Geologists*, **58**: 1281 - 1289.

- Lima, H. 2010. *A sucessão siliciclástica-carbonática neocarbonífera da bacia do Amazonas , regiões de Monte Alegre e Itaituba (PA)*. DS Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Pará, p. 5 - 20.
- Loboziak S., Melo, J.H. Rodrigues R., Strel M., Quadros L. P., Barrilari I. 1996. Age and correlation of the Barreirinha Formation (Curuá Group, Amazon Basin): new evidence from the miospore biostratigraphy. *Anais da Academia Brasileiras de Ciências*. **68** (2): 206 - 212.
- Loboziak S., Melo J.H., Matsuda N. S., Quadros L. P. 1997. Miospore biostratigraphy of the type Barreirinha Formation (Curua Group, Upper Devonian) in the Tapajos River area, Amazon Basin, North Brazil. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, **21**(1): 187–205.
- Ludwing G. 1964. Nova divisão estratigráfica e correlação faciológica por meio de pequenas estruturas internas dos sedimentos silurianos e devonianos da Bacia do Médio Amazonas. *Ciência-Técnica-Petróleo*, Rio de Janeiro, **1**: 1-72.
- Madureira L. 2002. Organic compounds in marine sediments: a journey to the bottom of the north atlantic ocean. *Revista Química Nova*, **25**: 814-824.
- Mackenzie A.S., Patience R.L., Maxwell J.R., Vandenbroucke M., Durand, B. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica*, **44**(11): 1709–1721.
- McCarthy K. 2011. La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. *Oilfield Review*, **3**: 36–47.
- Melo J.H.G. 1989. Tectonic controls in the Stratigraphy of Potiguar basin: An integration of geodynamic models. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **3**: 347-364.
- Melo J.H.G., Loboziak S. 2003. Devonian – Early Carboniferous miospore biostratigraphy of the Amazon Basin, Northern Brazil. *Palaeobotany and Palynology*, (124): 131 – 202.
- Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **69**: 1255-68.
- Moldowan J. M., Fago F.J., Lee C. Y. 1990. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine alga. *Science*, **247**(4940): 309 – 12.
- Moldowan J. M., e McCaffrey M. A. 1995. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1891-1894.

Município de Rurópolis. *Descrição do município de Rurópolis, Pará*. Disponível em: <<http://www.cidade-brasil.com.br/municipio-ruropolis.html>>. Acesso em ago. de 2015.

Neves, C. A.O. 1990. Prospectos potenciais e áreas prioritárias para exploração na Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, **1**: 95 - 103.

Núñez L., Baceta J. I. 1994. Basics and application of Rock-Eval/TOC pyrolysis: an example from the uppermost Paleocene/lowermost Eocene in the Basque Basin, Western Pyrenees. *Munibe Ciencias Naturales*, **46**: 43–62.

Ortiz J.E., García M.J., Rodríguez J.L. 2003. Biomarcadores y su utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. *Industria y Minería*, **351**: 41–45.

Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. 1979. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, **51**: 709-729.

Pastana J. 1998. *Síntese geológica e favorabilidade para tipos de jazimentos minerais do município de Monte Alegre-PA*. Belém, CPRM, p. 7-18. Relatório Técnico. (Programa de Integração Mineral em Municípios da Amazônia (PIMAZ)).

Pereira A. 2014. *Caracterização organofaciológica e organogeoquímica de uma sequência sedimentar do sector Central da Bacia Lusitânica (sondagem Gaiteiros 1)*. DS Mestrado em Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Universidade do Porto, p. 7 - 41.

Peters K. E., Moldowan, J. M. 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Englewood Cliffs, NJ, United States, Prentice Hall, 363p.

Peters K. E., Cassa M. R. 1994. The petroleum system – from source to trap. 60^o *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, p. 93-120.

Peters K. E., Walters C.C., Moldowan J. M. 2005a. *The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history*. 2. ed. New York, Cambridge, v1.

Peters K. E., Walters C.C., Moldowan J. M. 2005b. *The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history*. 2. ed. New York, Cambridge, v.2.

Petri S., Fúlfaro V. 1988. *Geologia do Brasil*. São Paulo. 631p.

Philip R.P., Gilbert T.D. 1986. Biomarker distributions in oil predominantly derived from terrigenous source material. *Advances in Organic Geochemistry*, **10** (1-3): 73 – 84.

Pinto E., Scalise R., Zabin C., Kurita W.M., Penteadó A.C. 2010. Ocorrência de fenótipos subnormais no limite Neoeifelião/Eogivetiano, Tibagi, estado do Paraná: implicações tafonômicas e paleossinecológicas. *Bol. Museu Emílio Goeldi. Cienc. Nat.*, Belém. **5**(2), p. 135 - 149.

- Quadros L., Melo J., Grahn C. 1992. Bacia do Solimões. In: *Beurlen, G.; Quadros, L., Bioestratigrafia das bacias paleozóicas brasileiras: Rio de Janeiro, Petrobras.* p, 7-14.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Advances in Organic Geochemistry* **10**: 51-63.
- Readinr H. G. 1996. *Sedimentary environments: processes, facies and stratigraphy.* New Jersey: Blackwell Science.
- Reis N. J., Almeida M. E., Riker S., Ferreira A. L. 2006. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. *Serviço Geológico do Brasil - CPGM.* Manaus.
- Rodrigues R. 1995. *A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba.* Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Rodrigues R. 2004. *Fósseis químicos.* Carvalho I.S. Paleontologia. Rio de Janeiro: Interciência, p. 208 – 217.
- Rullkötter J., Philp P. 1981. Extended hopanes up to C40 in Thornton bitumen, *Nature*, **292**: 616 – 617.
- Rullkötter J., Marzi R. 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, **13**: 639-45.
- Santos D.B., Fernandes P.E.C.A., Dreher A.M., Cunha F.M.B., Basei M.A., Teixeira J.B.G. 1975. Folha SB-21 Tapajós: Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra. In: Brasil, Ministério das Minas e Energia/DNPM - Projeto Radam. Levantamento de Recursos Minerais. Rio de Janeiro.
- Schobbenhaus C., Campos D. 1984. A evolução da Plataforma Sul-Americana no Brasil e suas principais concentrações minerais. In: Schobbenhaus C., Campos D., Derze G., Asmus H. *Geologia do Brasil - Texto explicativo do mapa geológico do Brasil 1:2.500.000.* DNPM-MME. p. 501.
- Seifert W. K., Moldowan J. M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, v12, p. 229 – 237.
- Seifert W. K., Moldowan J. M. 1981. Paleoreconstruction by Biological Markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 783 – 794.
- Silva C. 2007. *Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná.* DS Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Su, p. 9 - 94.

- Silva A. J., Aragão M. A., Magalhães A. J. 2008. Ambientes de Sedimentação Siliciclástica do Brasil. 1ra. ed. São Paulo: Murilo de A.L.
- Tissot B.P., Welte, D.H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. La Habra, California: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Torsvik T., Van der Voo R., Doubrovine P., Burke K., Steinberger B., Ashwal L., Tronnes R., Webb S., Bull A. 2013. Deep mantle structure as a reference frame for movements in and on the Earth. *Nature geoscience*.
- Trendel J. M., Restle A., Connan J., Albrecht P., 1982. Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄ – C₂₇) in sediments and petroleums. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 304 – 306.
- Trigiüis J. A., Rodrigues R., Souza E. 2005. Estratigrafia química da seção tipo da Formação Barreirinha (Devoniano Superior), Bacia do Amazonas-Brasil. Salvador, 3rd Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, n. 3, p. 1–4.
- Tucker M. E. 2003. Sedimentary Rocks in the Field: A Practical Guide. 4ta. ed. Durham: v. 10.
- Tyson R. 1995. Sedimentary Organic Matter. 1ra. ed. New Castle, UK.
- Unrug R. 1996. The assembly of Gondwanaland. *Episodes* **19** (1-2): 11-20.
- Vaz B. 2011. *Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados*. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química. UNICAMP.
- Volkman J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *In: Organic Geochemistry*, v9 (2): p. 83 – 99.
- Volkman J. K., Maxwell J. R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. *Biological Markers in the Sedimentary Record*, p. 1 - 42.
- Volkman J. K. 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, p. 103 - 22.
- Volkman J.K., Banks M.R., Denwer K., Aquino Neto F.R. 1989. Biomarker composition and depositional setting of *Tasmanite* oil shale from northern Tasmania, Australia. *In: 14th International Meeting on Organic Geochemistry*. Paris.
- Walker R.G., James N.P. 1992. Facies models response to sea level change. Geological Association of Canada, p. 1 – 113.
- Wanderley-Filho J.R. 1991. Evolução Estrutural da Bacia do Amazonas e sua Relação com o Embasamento. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, p. 125. Belém.

Wanderley-Filho J.R., Travassos W. A. S., Alves D. B. 2006. “*O diabásio nas bacias paleozoicas amazônicas – herói ou vilão?*” Boletim de Geociências da Petrobrás, **14**(1): 177 – 184.

Waples D. W., Machihara T. 1991. Biomarkers for Geologist - A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. *American Association of Petroleum Geologists Methods in Petroleum* p. 85.

Zalán P. V. 1991. Influence of Pre-Andean orogenies on the paleozoic Intracratonic Basins of South America. Simpósio Bolivariano, 4., *Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo*. Tomo 1, Trabajo 7. Bogotá, Colômbia.

Zalán P. V. 2004. Evolução fanerozóica das bacias sedimentares brasileiras. Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C., Brito-Neves B. *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, p. 595-612.