

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

RICARDO GONÇALVES DE CASTRO

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IPUBI
(BACIA DO ARARIPE) COM BASE EM BIOMARCADORES SATURADOS E
COMPOSTOS AROMÁTICOS**

RICARDO GONÇALVES DE CASTRO
Geólogo, Universidade Federal de Pernambuco, 2013

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IPUBI
(BACIA DO ARARIPE) COM BASE EM BIOMARCADORES SATURADOS E
COMPOSTOS AROMÁTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelo Prof. Dr. Ricardo Pereira, como preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Geociências, Área de Concentração: Geologia Sedimentar e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Pereira
Coorientador: Prof. Dr. Gelson Luís Fambrini

Recife / 2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

C355c Castro, Ricardo Gonçalves de.
Caracterização geoquímica de folhelhos da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) com base em biomarcadores saturados e Compostos Aromáticos / Ricardo Gonçalves de Castro. - Recife: O Autor, 2015.
110folhas, Il.; Abr.; e Tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Pereira.
Coorientador: Prof. Dr. Gelson Luís Fambrini

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação Geociências, 2015.
Inclui Referências.

1. Geociências. 2. Betume. 3. Biomarcadores. 4. Geoquímica. 5. Formação ipubi. 6. Araripe Basin. I. Pereira, Ricardo. (Orientador). II. Fambrini, Gelson Luís. (Coorientador). III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-95

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IPUBI
(BACIA DO ARARIPE) COM BASE EM BIOMARCADORES SATURADOS E
COMPOSTOS AROMÁTICOS**

Ricardo Gonçalves de Castro

APROVADO

Ricardo Pereira

26 de Fevereiro de 2015

João Aduino Souza Neto

26 de Fevereiro de 2015

Débora Santos Silva Bezerra

26 de Fevereiro de 2015

Dedico esta à minha família,
tutores e amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus genitores e irmão, por estarem sempre incentivando e apoiando moralmente nos momentos de dificuldade.

À minha noiva Nathália Melo, pela compreensão e paciência durante as viagens e ausências, e pelo total apoio e incentivo prestado no decorrer destes últimos dois anos.

Aos membros do Programa de Pós Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Gorki Mariano.

Aos docentes, que no exercício da ciência compartilharam conhecimentos acadêmicos e experiências pessoais, incrementando meu apreço pela pesquisa e docência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Pereira pela disponibilidade e incentivos constantes, e ao meu coorientador Prof. Dr. Gelson Luís Fambrini. Sem eles este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. João Adauto Souza Neto, pelo seu incentivo acadêmico e viabilização dos vários passos necessários à execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. René Rodrigues, pelo seu apoio acadêmico e disponibilização do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica – FGEL – UERJ.

À Prof^a Dr^a Eliete Zanardi Lamardo, pela sua receptividade e disponibilização do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) – UFPE.

Ao Prof. Dr. Mário Takayuki Kato, por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA – UFPE.

À Prof^a Dr^a Sônia Agostinho, pelo auxílio prestado durante e após as atividades de campo.

“De há muito tinha notado que, pelo que respeita à conduta, é necessário algumas vezes seguir como indubitáveis opiniões que sabemos serem muito incertas, (...). Mas, agora que resolvera dedicar-me apenas à descoberta da verdade, pensei que era necessário proceder exactamente ao contrário, e rejeitar, como absolutamente falso, tudo aquilo em que pudesse imaginar a menor dúvida, a fim de ver se, após isso, não ficaria qualquer coisa nas minhas opiniões que fosse inteiramente indubitável. Assim, porque os nossos sentidos nos enganam algumas vezes, eu quis supor que nada há que seja tal como eles o fazem imaginar. E porque há homens que se enganam ao raciocinar, até nos mais simples temas de geometria, e neles cometem paralogismos, rejeitei como falsas, visto estar sujeito a enganar-me como qualquer outro, todas as razões de que até então me servira nas demonstrações. Finalmente, considerando que os pensamentos que temos quando acordados nos podem ocorrer também quando dormimos, sem que neste caso nenhum seja verdadeiro, resolvi supor que tudo o que até então encontrara acolhimento no meu espírito não era mais verdadeiro que as ilusões dos meus sonhos. Mas, logo em seguida, notei que, enquanto assim queria pensar que tudo era falso, eu, que assim o pensava, necessariamente era alguma coisa. E notando esta verdade: eu penso, logo existo, era tão firme e tão certa que todas as extravagantes suposições dos cépticos seriam impotentes para a abalar, julguei que a podia aceitar, sem escrúpulo, para primeiro princípio da filosofia que procurava.”

René Descartes (1596-1650), em 'Discurso do Método' - 1637.

RESUMO

A Bacia do Araripe apresenta a mais complexa história geológica entre as bacias intracratônicas do Nordeste brasileiro, sendo caracterizada predominantemente por sistemas sedimentares continentais e aluviais estando relacionada com a fragmentação do Gondwana e formação do Oceano Atlântico Sul. Este trabalho tem por objetivo caracterizar a matéria orgânica de quatro amostras de folhelho betuminoso da Formação Ipubi, coletados em diferentes minas de gipsita, utilizando carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval, cromatografia líquida (CL) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), para fazer uma interpretação das condições paleoambientais durante a deposição da matéria orgânica. As amostras apresentaram valores elevados de COT e os dados fornecidos por pirólise Rock-Eval mostraram uma rocha muito imatura, dotada de um grande potencial gerador de hidrocarbonetos, e possuindo matéria orgânica associada com querogênio Tipo I. As frações obtidas pela CL mostram elevado percentual de compostos polares (NSO), indicando uma composição compatível com rochas imaturas. Dados obtidos por biomarcadores via CG-EM, nas frações saturadas e aromáticas dos betumes forneceram os parâmetros e compostos específicos, que apontam para uma matéria orgânica depositada em ambiente lacustre, anóxico e hipersalino, compatível com ambiente evaporítico, mostrando uma contribuição dominante de algas, com influência de vegetais superiores (incluindo coníferas) e bactérias fotossintetizantes.

Palavras-chave: Betume. Biomarcadores. Geoquímica. Formação Ipubi. Bacia do Araripe.

ABSTRACT

The Araripe Basin display the most complex geological history between intracratonic basins in northeastern Brazil, and is characterized predominantly by continental and alluvial sedimentary systems related to the fragmentation of Gondwana and formation of the South Atlantic Ocean. This study aims to characterize the organic matter of four samples of bituminous black shale from Ipubi Formation, collected in different mines of gypsum, using total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography (LC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in order to make an interpretation of the environmental conditions during the deposition event. The samples show high values of TOC, and data provided by pyrolysis show a very immature rock endowed with a large hydrocarbon generating potential and classified as Type I kerogen. The fractions obtained by the CLC, has a great contribution of polar compounds (NSO) indicating a composition compatible with immature rocks. GC-MS biomarkers data obtained from saturated and aromatic fractions, provided parameters and specific compounds that points to an organic material deposited in lacustrine, anoxic and hypersaline environment, compatible with an evaporitic environment, showing a dominant contribution of algae, with influences of higher plants (including conifers) and photosynthetic bacteria.

keywords: Bitumen. Biomarkers. Geochemistry. Ipubi Formation. Araripe Basin.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. MOTIVAÇÃO.....	9
1.2. OBJETIVOS.....	10
2. ASPECTOS GEOLÓGICOS DA BACIA DO ARARIPE.....	12
2.1. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS	12
2.2. EVOLUÇÃO TECTONO-ESTRUTURAL.....	12
2.3. ESTRATIGRAFIA	14
Fase Beta	17
Fase Pré-Rift.....	19
Fase Rift	20
Fase Pós-Rifte.....	22
Fase Zeta	26
3. FUNDAMENTOS DA GEOQUÍMICA ORGÂNICA	28
3.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	28
3.2. PIRÓLISE ROCK-EVAL	29
3.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA EM COLUNA DE SÍLICA.....	31
3.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	32
3.5. PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E BIOMARCADORES	32
<i>n</i> -Alcanos	33
Isoprenoides	34
Terpanos Bi, Tri, Tetra e Pentacíclicos	36
Esteranos	43
Diasteranos.....	45
Hidrocarbonetos aromáticos com aplicação geoquímica.....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	50
4.2. LAVAGEM DO MATERIAL UTILIZADO.....	53
4.3. SOLVENTES E VIDRARIAS	53
4.4. ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	54
4.5. ANÁLISES POR PIRÓLISE ROCK-EVAL.....	56
4.6. EXTRAÇÃO DOS BETUMES	56
4.7. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA EM COLUNA DE VIDRO E FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS	57
4.8. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS	58

5. RESULTADOS E DISSCUSSÃO.....	59
5.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL	59
5.2. PIRÓLISE ROCK-EVAL	60
5.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	65
5.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	68
<i>n</i> -Alcanos e Isoprenoides	71
Terpanos Bi, Tri e Tetracíclicos.....	78
Terpanos Pentacíclicos.....	81
Esteranos	83
Compostos Insaturados	86
Compostos Aromáticos	87
6. CONCLUSÕES	96
7. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa do interior do nordeste brasileiro, com os principais elementos estruturais e direções de esforços tensionais relacionados rifteamento no Eocretáceo (Ponte & Ponte Filho, 1996).	13
Figura 2 - Resumo comparativo das principais divisões estratigráficas propostas para a Bacia do Araripe. Adaptado de Neumann (1999).	15
Figura 3 - Coluna estratigráfica da Bacia do Araripe. Adaptada de Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999).	16
Figura 4 - Fórmula estrutural para a série dos <i>n</i> -alcanos.	33
Figura 5 - Fórmula estrutural do isopreno, unidade fundamental que constitui os isoprenoides.	34
Figura 6 - Fórmula estrutural do farnesano, $C_{15}H_{32}$ (2,6,10-trimetildodecano), com destaque para as unidades isoprênicas e ligações cabeça-cauda.	34
Figura 7 - Conversão do fitol em Pr ou Fi a partir de diferentes fontes de matéria orgânica.	35
Figura 8 - Estruturas moleculares do eudesmano e do drimano.	36
Figura 9 - Fórmula estrutural para diterpanos.	37
Figura 10 - Fórmula estrutural do terpano tricíclico C_{30} , tetracíclico C_{27} , pentacíclico C_{35} e gamacerano, destacando as fragmentações que levam a formação do íon <i>m/z</i> 191, utilizado para identificação dessas classes de biomarcadores.	38
Figura 11 - Fórmulas estruturais do oleanano e do gamacerano.	39
Figura 12 - Fórmula estrutural do bacterohopanotetrol.	40
Figura 13 - Fórmula estrutural dos hopanos, com as numerações dos carbonos da estrutura.	40
Figura 14 - Arranjo espacial entre os isômeros dos hopanos. Adaptado de Killops & Killops (2005).	41
Figura 15 - Isomerização do hopano C_{30} , do meio celular para o meio geológico.	42
Figura 16 - Fórmulas estruturais do Tm e Ts.	42
Figura 17 - Estruturas do colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}), sitostano (C_{29}) e 24-n-propilcolestano (C_{30}).	43
Figura 18 - Esquema de fragmentação dos esteranos em seus íons característicos.	44
Figura 19 - Razões de equilíbrio para isômeros dos esteranos e modificações estereoquímicas durante a diagênese/catagênese. Adaptado de Peters & Moldowan, 1993	45
Figura 20 - Fórmula estrutural dos diasteranos e a fragmentação que gera o íon <i>m/z</i> 259.	46

Figura 21 - Estruturas do antraceno (A), naftaleno (B) e fenantreno (C).	46
Figura 22 - Metilação progressiva do naftaleno, gerando isômeros dos metilnaftalenos, dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos, tetrametilnaftalenos.	47
Figura 23 - Estruturas do dibenzotiofeno (A), 1-metildibenzotiofeno (B) e 4-metildibenzotiofeno (C).	49
Figura 24 - Mapa geológico simplificado com indicação dos pontos amostrados neste estudo. Adaptado de Miranda, 2012.	51
Figura 25 - Fotografia de afloramento típico da Formação Ipubi contendo Folhelhos negros com os veios de gipsita destacados em tracejado vermelho.	52
Figura 26 - Materiais utilizados para maceração das amostras para posterior análise de COT e Pirólise Rock-Eval.	54
Figura 27 - Barquetes com amostras após procedimento de acidificação e lavagem.	55
Figura 28 - Extração dos betumes utilizando extrator Soxhlet.	57
Figura 29 - Fracionamento do betume por cromatografia líquida em coluna de sílica.	58
Figura 30 - Diagrama de Van Krevlen para os folhelhos da Formação Ipubi.	61
Figura 31 - Diagrama IH <i>versus</i> COT para folhelhos de Formação Ipubi.	62
Figura 32 - Diagrama S2 <i>versus</i> COT dos folhelhos da Formação Ipubi.	63
Figura 33 - Diagrama S2 <i>versus</i> IH, com indicação de aumento de maturação e aumento de potencial gerador inicial.	64
Figura 34 - Diagrama IP <i>versus</i> T _{max} , onde se observam valores anômalos de IP.	65
Figura 35 - Diagramas exibindo composição dos betumes extraídos das amostras estudadas.	66
Figura 36 - Diagrama ternário das composições dos betumes analisados na Formação Ipubi.	67
Figura 37 - Diagrama mostrando a relação entre razões das frações das amostras investigadas dos folhelhos da Formação Ipubi.	68
Figura 38 - Cromatogramas de íons totais para as frações de hidrocarbonetos saturados analisadas.	69
Figura 39 - Cromatogramas de íons extraídos para <i>m/z</i> 256 e <i>m/z</i> 85, mostrando o pico do enxofre (S8 - Octatiocano), evidenciado pelo íon <i>m/z</i> 256, em contraste com os picos de <i>n</i> -alcanos, evidenciados pelo íon <i>m/z</i> 85.	69
Figura 40 – Cromatogramas de íons extraídos dos íons <i>m/z</i> 64, 128, 160, 192, 224 e 256 característicos do octatiocano (S ₈).	70
Figura 41 - Cromatogramas de íons extraídos (<i>m/z</i> 85), destacando as séries homólogas de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides identificados nas amostras.	72

Figura 42 - Espectros de massas para alguns dos isoprenoides identificados nos folhelhos analisados.	73
Figura 43 - Relação CPI <i>versus</i> OEP para folhelhos da Formação Ipubi.	75
Figura 44 - Diagrama Pr/Fi <i>versus</i> (Pr+n-C17)/(Fi+n-C18), indicando condições fortemente redutoras para as amostras dos folhelhos da Formação Ipubi.	77
Figura 45 – Cromatograma de íons extraídos (<i>m/z</i> 85) para a amostra SSE-01, apresentando a identificação dos isoprenoides <i>i</i> -C ₁₅ (Farnesano) e <i>i</i> -C ₁₈ .	78
Figura 46 - Identificação de sesquiterpanos na amostra SSE-01 e seus respectivos espectros de massas.	79
Figura 47 - Cromatograma de íons extraídos (<i>m/z</i> 191) para a amostra SSE-01, exibindo os terpanos tricíclicos identificados.	80
Figura 48 - Identificação de hopanos no cromatograma de íons extraídos <i>m/z</i> 191 para a Amostra SSE-01. Compostos insaturados são precedidos do símbolo Δ, coelundo com os hopanos.	81
Figura 49 - Cromatograma de íons extraídos para o íon <i>m/z</i> 217 com destaque para os esteranos regulares identificados na amostra SSE-01.	83
Figura 50 - Diagrama expressando a relação entre as razões S/(S+R) para o hopano H32αβ e a razão Ts/(Ts+Tm) para os folhelhos da Formação Ipubi. Note que por ser uma matéria orgânica muito imatura, os valores apresentados ficam fora da zona de equilíbrio.	84
Figura 51 - Diagrama expressando a relação entre as razões S/(S+R) para o hopano H32αβ e a razão ββ/(αα+ββ) para a isomerização do esterano C ₂₉ para os folhelhos da Formação Ipubi.	85
Figura 52 - Diagrama com concentrações relativas dos esteranos regulares (5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R) C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ , e suas classificações quanto à origem.	85
Figura 53 - Perfis cromatográficos para o naftaleno e seus alquilderivados.	88
Figura 54 - Cromatograma de íons extraídos dos íons <i>m/z</i> 128, <i>m/z</i> 142, <i>m/z</i> 156, <i>m/z</i> 170 e <i>m/z</i> 184 exibindo o naftaleno e seus alquilderivados, para a amostra SSE-01.	88
Figura 55 - Perfis cromatográficos para o fenantreno e seus alquilderivados.	89
Figura 56 – Cromatogramas de íons extraídos exibindo o fenantreno (<i>m/z</i> 178) e os isômeros do metilfenantreno (<i>m/z</i> 192), para a amostra SSE-01.	89
Figura 57 - Perfis cromatográficos para metilbenzotiofenos, dimetilbenzotiofenos e trimetilbenzotiofenos.	90
Figura 58 - Cromatogramas de íons extraídos exibindo metilbenzotiofenos (<i>m/z</i> 198), dimetilbenzotiofenos (<i>m/z</i> 212) e trimetilbenzotiofenos (<i>m/z</i> 236), para a amostra SSE-01.	90
Figura 59 - Diagrama Pr/Fi vs. RMD para as amostras da Formação Ipubi.	93

Figura 60 - Diagrama RTMN *versus* C29 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$. As linhas vermelhas delimitam valores de equilíbrio para C29 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$. 94

Figura 61 - Diagrama RTMN *versus* IMF1 indicando a maturação das amostras da Formação Ipubi. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre potencial gerador de hidrocarbonetos (HC), COT e valores de S1 e S2 (Peters & Cassa, 1994).....	30
Tabela 2 - Relação entre valores de R_o , T_{max} , IP e IAT com a maturação da matéria orgânica (Peters & Cassa, 1994).....	30
Tabela 3 - Tabela descritiva da relação IH/IO <i>versus</i> tipo de matéria orgânica (Peters & Cassa, 1994).	31
Tabela 4 - Coordenadas UTM para os pontos de coleta das amostras analisadas.	50
Tabela 5 - Tabela de compostos e respectivos íons analisados por MSI.	59
Tabela 6 - Valores de COT obtidos para as amostras analisadas.	59
Tabela 7 - Parâmetros obtidos através de Pirólise Rock-Eval e valores de IH e IO.....	60
Tabela 8 - Percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras.	65
Tabela 9 - Razões entre as frações de saturados, aromáticos e polares para as amostras.	66
Tabela 10 - Parâmetros geoquímicos calculados para as amostras estudadas.	71
Tabela 11 - <i>n</i> -Alcanos e isoprenoides identificados nas amostras analisadas.	74
Tabela 12 - Sesquiterpanos identificados nas amostras estudadas.	79
Tabela 13 - Tabela de terpanos tricíclicos e tetracíclicos identificados nas amostras em estudo.	80
Tabela 14 - Tabela de Hopanos identificados nas amostras estudadas.....	82
Tabela 15 - Tabela de esteranos identificados nas amostras estudadas.	83
Tabela 16 – Relação dos compostos insaturados identificados nas amostras estudadas.	86
Tabela 17- Compostos aromáticos identificados nas amostras estudadas.	91
Tabela 18 - Parâmetros geoquímicos obtidos para compostos aromáticos e sulfurados identificados nas amostras investigadas.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS

CL – Cromatografia líquida

COT – Carbono orgânico total

CPI – *Carbon preference index*

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

CG-MS-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas

DMN – Dimetilnaftaleno

Fi – Fitano

F.M. – Fórmula molecular

HC – Hidrocarbonetos

HPA's – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IH – Índice de hidrogênio

IMF – índice de metilfenantreno

IAT – Índice de alteração termal

ICE – Índice de coloração de esporos

IO – Índice de oxigênio

IP – Índice de produção

MDBT – Metildibenzotiofeno

MF – Metilfenantreno

M.M. – Massa molecular

MN – Metilnaftaleno

M.O. – Matéria orgânica

Pr – Pristano

OEP – *Odd to even preference*

RDMDBT_{2,4-1,4} – Razão 2,4-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno

RDMDBT_{4,6-1,4} – Razão 4,6-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno

RMD – Razão 4- metildibenzotiofeno /fenantreno

RDMDBT₄₋₁ – Razão 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno

RMN – Razão 2-metilnaftaleno/3-metilnaftaleno

RTMN – Razão 2,3,6-trimetilnaftaleno/(1,4,6-trimetilnaftaleno+1,3,5-trimetilnaftaleno)

TMF – Trimetilfenantreno

TMN – Trimetilnaftaleno

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

A Bacia do Araripe foi e ainda é alvo de inúmeros estudos estratigráficos e paleontológicos, apresentando uma das mais complexas histórias geológicas dentre as bacias interiores do nordeste brasileiro. Contudo, no que diz respeito a estudos envolvendo sua geoquímica orgânica, não existem na literatura muitos trabalhos referentes à natureza da matéria orgânica depositada junto às formações geológicas que compõem a bacia. Entre os trabalhos disponíveis que analisaram a Bacia do Araripe do ponto de vista da geoquímica orgânica podem ser citados Neumann et al. (2003), Heimhofer et al. (2008), Pereira et al. (2009a, 2009b), Brito (2010) e Delgado (2012).

Neumann et al. (2003) desenvolveram um estudo referente à composição e distribuição de matéria orgânica em sequências lacustres do intervalo Aptiano-Albiano na Bacia do Araripe. Neste caso, análises por reflectância de vitrinita, carbono orgânico total e análise elementar (razões H/C, O/C, C/N e C/S) permitiram caracterizar a distribuição da matéria orgânica para as formações Ipubi, Crato e Rio da Batateira, bem como seu estágio de maturação térmica.

Com relação à análise de biomarcadores, foram relatados para a Formação Romualdo o isorrenieratano e seus derivados diagenéticos, identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Heimhofer et al., 2008). Estes compostos, sendo associados com bactérias sulfúreas, indicaram a ocorrência de eventos anóxicos durante a deposição desta formação. Posteriormente, Pereira et al. (2009a, 2009b), também utilizando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, determinaram a composição molecular e origem botânica de amostras de âmbar provenientes da Formação Crato. Foram identificadas diversas classes de biomarcadores relacionadas predominantemente com diterpenoides produzidos por coníferas, possibilitando um conhecimento adicional referente à paleobotânica da Bacia do Araripe e as modificações diagenéticas sofridas pelos diterpenoides presentes no âmbar.

Brito (2010) analisou amostras de folhelhos provenientes das formações Rio da Batateira e Santana, utilizando diversas técnicas organofaciológicas (microscopia de luz branca transmitida e fluorescência, carbono orgânico total, enxofre total, índice de coloração de esporos e reflectância de vitrinita). Seus resultados mostraram boa quantidade e qualidade para geração de hidrocarbonetos, porém com estágios de maturação térmica pouco evoluídos.

Com base em seus dados, estes autores propuseram que o paleoambiente pode ser caracterizado como continental de alta energia a baixa energia, com o clima variando de árido a semiárido.

Por fim, Delgado (2012) conduziu um estudo semelhante ao de Brito (2010) para a Formação Ipubi, acrescentando ainda informações cromatográficas, dados provenientes de pirólise Rock-Eval e ensaios de hidropirólise. No que diz respeito à cromatografia gasosa, a análise das frações de saturados obtidas após extração e fracionamento de betume mostrou diferenças na origem e grau de maturação para as amostras analisadas. Foram identificados *n*-alcanos e isoprenoides (pristano e fitano) que permitiram determinar a origem da matéria orgânica e as condições redox do paleoambiente deposicional. No entanto, terpanos, esteranos e compostos aromáticos não foram caracterizados.

Este trabalho tem como motivação suprir parte dessa lacuna de conhecimento, apresentando novos dados e aprimorando o atual conhecimento geológico/geoquímico referente à Bacia do Araripe, especificamente para a Formação Ipubi. Ainda existe, por exemplo, carência de informações referentes aos perfis de biomarcadores dos betumes extraídos dessa formação, bem como não são conhecidos os compostos aromáticos aí presentes.

Para tanto desenvolveu-se um estudo cromatográfico amplo para as amostras, contemplando diferentes classes de compostos orgânicos, a saber, *n*-alcanos, isoprenoides, terpanos (bi, tri, tetra e pentacíclicos), esteranos e compostos aromáticos. Além disso, foram realizadas análises complementares no sentido de caracterizar o querogênio por meio de análise de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral realizar uma caracterização geoquímica de amostras de folhelhos da Formação Ipubi por meio da identificação de biomarcadores e compostos aromáticos utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas como principal ferramenta analítica. Além disso, obter informações complementares referentes à matéria orgânica presente nas amostras por meio de outras técnicas analíticas, tais como análise de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval.

Entre os objetivos específicos, destacam-se:

- Extrair o betume das amostras de folhelho por meio de extrator Soxhlet;

- Fracionar o betume presente nos folhelhos por meio de cromatografia líquida, determinando os percentuais de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares;
- Realizar uma caracterização química ampla para as amostras, englobando *n*-alcanos, isoprenoides, terpanos (bi, tri, tetra e pentacíclicos), esteranos e compostos aromáticos;
- Avaliar geoquimicamente os betumes extraídos por meio da identificação dos *n*-alcanos, isoprenoides, biomarcadores (esteranos e terpanos) e compostos aromáticos presentes e, com base em parâmetros geoquímicos moleculares, determinar a origem da matéria orgânica e sua evolução térmica, bem como as condições dos paleoambientes deposicionais associados;
- Avaliar o querogênio presente nas amostras utilizando análises de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval, obtendo-se informações quantitativas sobre a matéria orgânica de forma a determinar o potencial gerador das rochas.

2. ASPECTOS GEOLÓGICOS DA BACIA DO ARARIPE

2.1. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS

A Bacia do Araripe ocupa uma área de cerca de oito mil quilômetros quadrados, tendo um formato alongado longitudinalmente e se localiza geograficamente entre as fronteiras estaduais do Ceará, Pernambuco e Piauí. A província Borborema tem um complexo arcabouço estrutural e é fortemente marcada por conjuntos de zonas de cisalhamentos que transpassam zonas dobradas e intrudidas por batólitos ígneos (Ponte & Ponte Filho, 1996).

A Bacia do Araripe é uma bacia intracratônica (Moraes & Figueiroa, 1998) e apresenta a mais complexa história geológica entre as bacias interiores do nordeste brasileiro. Sua formação e evolução estão diretamente relacionadas com os eventos tectônicos que se sucederam no Eocretáceo que levaram ao rifteamento de Gondwana e a consequente formação do Oceano Atlântico Sul (Ghignone et al. 1986; Neves, 1990).

2.2. EVOLUÇÃO TECTONO-ESTRUTURAL

Repousando sobre os terrenos pré-cambrianos da Zona Transversal da Província Borborema (Almeida et al. 1977), a Bacia do Araripe se limita à sul pela Falha Sítio dos Moreiras e à norte pela Zona de cisalhamento Patos, sendo limitada à leste pela Falha de Conceição e à oeste pela Falha de Farias Brito. Nesta bacia dominam falhas normais de direção NE-SW, falhas transcorrentes E-W, e subordinadamente falhas de caráter transcorrente e normal com direção NW-SE (Matos, 1992). Ponte & Ponte Filho (1996) apresentaram um mapa do interior do nordeste brasileiro, onde foram expostos os principais elementos estruturais destas bacias assim como as suas direções de esforço de estriamento crustal, como pode ser observado na Figura 1.

A deposição dos sedimentos da Formação Mauriti durante o Siluriano representa apenas uma porção das coberturas paleozoicas. Ela não tem gênese relacionada ao período Mesozoico, onde havia um contexto tectono-sedimentar diferente (Ponte & Ponte Filho, 1996), relacionado a um sistema de riftes abortados durante os eventos que levaram à formação do Oceano Atlântico Sul (Matos, 1992).

Almeida et al. (1977) mostraram que duas sub-bacias foram formadas durante o Neocominiano em decorrência de uma compartimentação estrutural da bacia, sendo elas a Sub-bacia do Cariri e a Sub-bacia de Feira Nova, chamada posteriormente de Sub-bacia de

- Fase Pós-Rifte: dominado por subsidência termal simples, associado a eventos erosivos (Aptiniano-Albiano).
- Fase Zeta: fase sag da bacia (Cenozoica).

2.3. ESTRATIGRAFIA

O estudo detalhado da Bacia do Araripe foi estabelecido inicialmente por Beurlen (1962, 1963), seguido de muitos outros trabalhos e propostas estratigráficas providos por diversos autores, a saber: Gaspary & Anjos (1964), Braun (1966), Beurlen (1971), Mabeoone & Tinoco (1973), Silva (1976), Silva (1983), Assine (1990), Ponte & Appi (1990), Viana (1990), Viana & Cavalcanti (1991), Martill (1993), Assine (1994), Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999), Silva et al. (2003), Assine (2007), gerando várias propostas estratigráficas.

Inicialmente, Small (1913) concebeu a divisão estratigráfica em três sequências distintas, nomeadas de Arenito Inferior (com um conglomerado basal), Calcário Santana e Arenito Superior. A partir deste ponto, várias outras proposições de cartas estratigráficas surgiram (Moraes et al., 1976; Lima, 1978; Silva, 1983; Ghignone et al. 1986), sendo adotada neste trabalho a proposição de Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999).

Neumann (1999) reuniu as principais proposições estratigráficas dos diversos autores, como apresentado na Figura 2. A coluna estratigráfica detalhada da Bacia do Araripe, de acordo com Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999), é apresentada na Figura 3.

Na década de 1980 a bacia foi alvo de pesquisas exploratórias extensas com o objetivo de avaliar o potencial petrolífero da mesma, tendo como ponto de partida os levantamentos gravimétricos de Rand & Manso (1984), que mostraram um depocentro com espessura sedimentar muito mais espessa que o estimado por Beurlen, décadas antes. Os estudos de mapeamento geológico de Ghignone et al. (1986) promoveram os alicerces para o grande progresso no conhecimento estratigráfico da bacia, consolidado nos estudos de Ponte & Appi (1990), Assine (1990, 1994) e Ponte & Ponte Filho (1996). Apesar de um registro sedimentar incompleto e informações reduzidas de subsuperfície, a análise de paleocorrentes foi uma ferramenta indispensável na reconstituição da evolução tectônica e sedimentar exposta por Assine (1994).

	Zeta	Pós-Rifte				Sin-Rifte		Pré-Rifte	Beta	
Neumann (1999) e Neuman & Cabrera (1999)	Supergrupo Araripe									Formação Mauriti
	Grupo Santana					Grupo Vale do Cariri				
	Formação Exú	Formação Anjara	Formação Romualdo	Formação Ipubi	Formação Crato	Formação Rio da Batateira	Formação Abaiara	Formação Missão Velha	Formação Brejo Santo	
			Unidade Terrigena							
Martill (1993)	Formação Exú	Formação Santana	Formação Ipubi	Formação Crato	Formação Rio da Batateira	Formação Missão Velha			Formação Cariri	
Ponte & Appi (1990)	Grupo Araripe					Grupo Vale do Cariri				Formação Mauriti
	Formação Exú	Formação Anjara	Formação Santana			Formação Rio da Batateira	Formação Abaiara	Formação Missão Velha	Formação Brejo Santo	
			Membro Romualdo	Membro Ipubi	Membro Crato					
Assine (1994)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Barbalha	Grupo Juazeiro do Norte			Formação Cariri	
	Superior	Interior		Membro Crato		Formação Abaiara	Formação Missão Velha	Formação Brejo Santo		
Ghignone <i>et. al.</i> , (1986)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Missão Velha				Formação Mauriti	
Silva (1983, 1986)	Grupo Araripe					Grupo Brotas				Paleozoico
	Formação Exú	Form. Santana	Formação Araripina		Formação Sergi		Formação Aliança			
Lima (1978)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Sergi	Formação Aliança		Formação Tacaratu		
				Membro Crato						
Moraes <i>et.al.</i> , (1976)	Formação Exú	Formação Santana			Fácies Arenosa			Unidade Inferior	Formação Cariri	
		Fácies Lutítica-argilosa Evaporítica		Fácies Carbonatada						
Silva (1976)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Sergi		Formação Aliança		Formação Tacaratu	
Mabesoone & Tinoco (1973)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Sergi		Formação Aliança		Formação Tacaratu	
		Membro Romualdo	Membro Ipubi	Membro Crato						
Beurlen (1971)	Grupo Araripe									Formação Cariri
	Formação Exú	Formação Santana			Formação Missão Velha					
		Membro Romualdo	Membro Ipubi	Membro Crato						
Braun (1966)	Formação Exú	Grupo Pós-Tectônico			Grupo Pré-Tectônico				Formação Tacaratu	
		Formação Santana			Formação Sergi		Formação Aliança			
Gaspary & Anjos (1964)	Formação Feira Nova	Formação Santana			Formação Missão Velha		Formação Brejo Santo		Formação Mauriti	
Beurlen (1962)	Formação Exú	Formação Santana			Formação Missão Velha				Formação Cariri	
Small (1913)	Arenito Superior	Calcário Santana			Arenito Inferior				Arenito Conglomerático	

Figura 2 - Resumo comparativo das principais divisões estratigráficas propostas para a Bacia do Araripe. Adaptado de Neumann (1999).

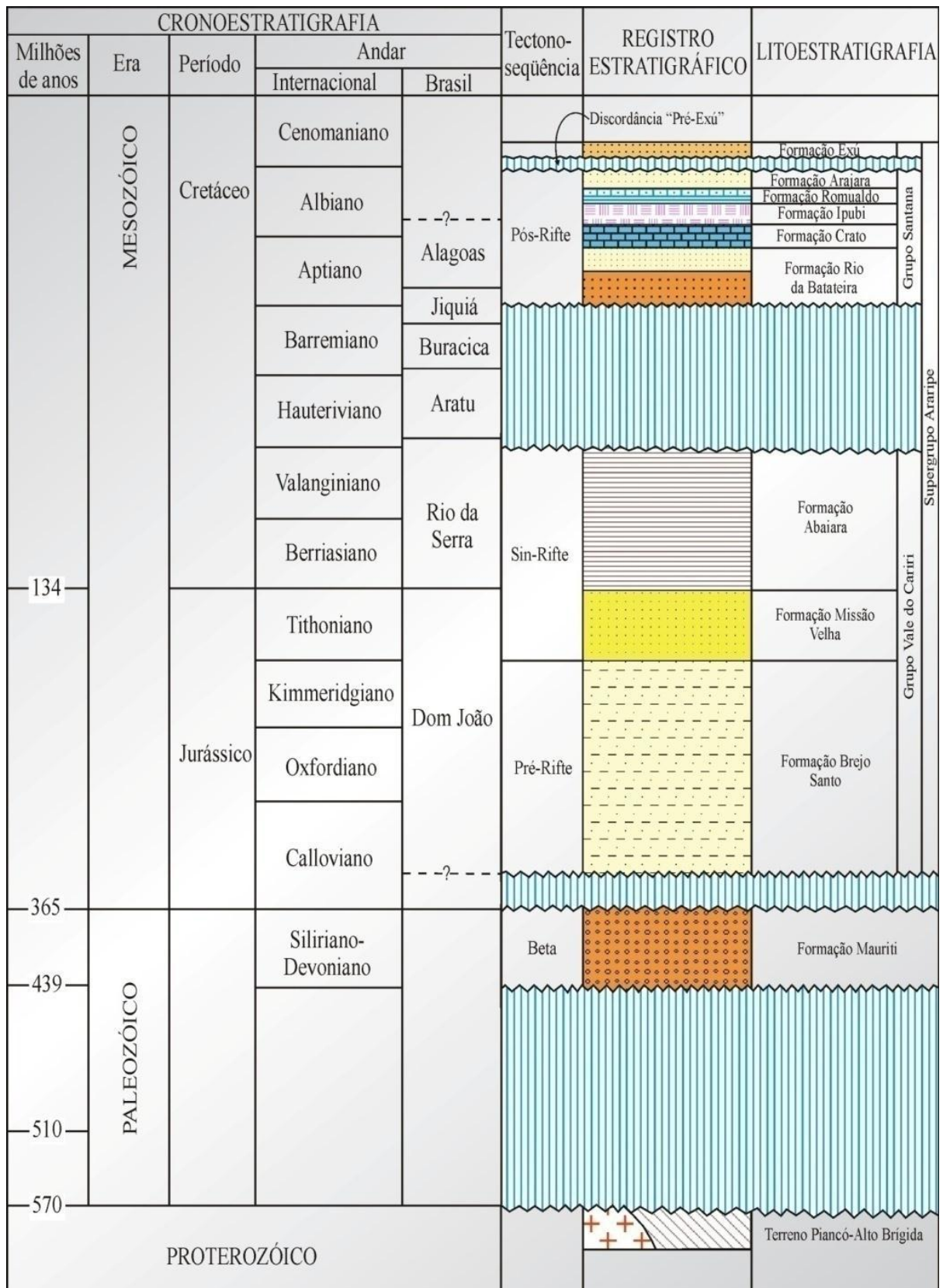


Figura 3 - Coluna estratigráfica da Bacia do Araripe. Adaptada de Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999).

Embaciamentos gerados em ambientes tectônicos distintos foram observados a partir do estudo de sequências estratigráficas que se mostram limitadas por discordâncias regionais, onde cada uma destas sequências foi formada em um contexto paleogeográfico particular, associado a bacias adjacentes. Remanescentes isolados em pequenas bacias entre os lineamentos de Pernambuco e Paraíba e na Bacia de Jatobá mostram que, anteriormente, estas sequências tinham uma distribuição geográfica bem mais ampla. No tocante aos aspectos geomorfológicos, a Bacia do Araripe se diferencia da região em seu entorno pela formação da uma chapada, topograficamente mais elevada e dotada de um suave mergulho em sentido oeste, tendo bordas escarpadas e íngremes, formadas por processos erosivos ainda ativos. As margens desta bacia se entendem a leste, além dos limites atuais da mesma, chegando a ocupar a depressão do Vale do Cariri, onde afloram unidades paleozoicas, pré-rifte e rifte (Assine, 1990; Matos, 1992; Ponte & Ponte Filho, 1996).

As sub-bacias de Feira Nova (descoberta por métodos geofísicos) e Cariri são estruturadas por falhas predominantemente NE e WNW, em decorrência da propagação de eventos tectônicos relacionados à fase rifte das bacias marginais brasileiras (Assine, 1990; Matos, 1992; Ponte & Ponte Filho, 1996).

Exceto pela Formação Santana e seus sedimentos marinhos, a Bacia do Araripe é predominantemente caracterizada por sistemas sedimentares continentais e aluviais, onde o fluxo hídrico era determinado pela topografia paleoambiental da região. Dessa forma o conjunto das medidas de paleocorrentes, juntamente com informações obtidas nas literaturas a respeito das bacias adjacentes, permitiu determinar o mergulho deposicional e permitiu reconhecer e esboçar mudanças de áreas-fonte, movimentações tectônicas e cenários paleogeográficos (Assine, 2007).

Fase Beta

Esta sequência é dotada de apenas uma unidade litoestratigráfica, denominada de Formação Cariri (Beurlen, 1962) ou Formação Mauriti (Neumann, 1999; Neumann & Cabrera, 1999), aflorando majoritariamente na porção leste da bacia, também tendo pontos aflorantes na borda norte-central. Esta formação também ocorre em subsuperfície na porção oeste da bacia, com espessura reduzida de cerca de cem metros. Todavia a sua ocorrência subsuperficial não se estende ao extremo oeste.

Formação Mauriti

Chamada de Formação Mauriti (Gaspary & Anjos, 1964), esta formação tem espessura média de cerca de 200 metros, apresentando exposições nas porções norte e nordeste da bacia assim como nos arredores da cidade de Brejo Santo. Ela é composta essencialmente de arenitos imaturos e de granulação que varia de média a muito grossa, com grãos angulares a subangulares de cores claras, compostos essencialmente de quartzo e feldspato. Tem-se também a ocorrência de níveis de ortoconglomerados, que estão mais presentes na base da formação, onde se notam fragmentos líticos provenientes do embasamento e clastos de feldspatos róseos bem preservados. Tais feições apontam para um ambiente deposicional continental, interpretado como um sistema fluvial entrelaçado, com padrão de paleocorrentes no sentido 352 Az (Assine, 1994). Grande parte dos depósitos apresenta silicificação. De acordo com o grau de silicificação, os depósitos podem mostrar-se de friáveis a bastante litificados. Tanto os arenitos como a matriz do material conglomerático contém níveis localmente caolinizados.

A similaridade da Formação Cariri com a Formação Tacaratu da Bacia de Tucano-Jatobá levou Braun (1966) a atribuir uma idade paleozoica à Formação Cariri. Ghignone (1972) considerou estas unidades correlatas ao Grupo Serra Grande, alegando que a Bacia do Parnaíba, durante o Siluriano, tinha uma extensão muito maior que a observada atualmente. Caputo & Crowell (1985) e outros autores também adotaram esta idade. Carvalho et al. (1995) posicionaram a formação no Cretáceo Inferior com base no reconhecimento de pegadas de dinossauro em estratos da unidade. Todavia a existência destes icnofósseis nunca foi confirmada por outros pesquisadores, tais como Kellner & Campos (2000). A ocorrência de ostracodes típicos do Andar Dom João na Formação Brejo Santo, que é sotoposta à Formação Cariri, expostas por Braun (1966) e posteriormente por Coimbra et al. (2002) ajudaram a sanar contradições levantadas por outros autores que questionaram a atribuição da idade paleozoica à Formação Cariri. Assine (1994), através do estudo das paleocorrentes da Formação Cariri, notou uma expressiva constância ao longo da bacia, não encontrando relação com a geometria dos sítios onde os depósitos desta unidade foram preservados. Os vetores médios das paleocorrentes não mostram nenhuma similaridade com os vetores médios das sequências pré-rifte e rifte, contudo mostram similaridade ao Grupo Serra Grande da Bacia do Parnaíba.

Fase Pré-Rift

A sequência pré-rifte é composta por duas formações: a Formação Brejo Santo e a Formação Missão Velha. Ambas foram formadas em condições pré-rifte, dominado por um período de subsidência mecânica produzida pelo estiramento litosférico visco-elástico (Assine 2007).

O processo de estiramento litosférico foi o responsável pela criação da Depressão Afro-Brasileira, que abrangia desde o sul do estado da Bahia até regiões mais ao norte, como a Bacia do Araripe (Garcia & Wilbert, 1995). Esta supersequência é normalmente limitada por falhas e não apresenta fácies marginais, assim como também não apresenta um padrão de variação de fácies. Isto leva a crer que os depósitos preservados formam um fragmento de uma bacia precedente, bem mais extensa, que tinha seus limites ampliados tanto pra norte quanto para sul.

Assine (1994) mostrou que dados de paleocorrentes medidas em arenitos fluviais indicavam um paleofluxo constante de direção SSW, integrando-se a uma rede paleo-hidrográfica que fluía em direção a Bacia do Reconcavo-Tucano.

Coimbra et al. (2002) expõe que as associações palinológicas nas duas formações que compõe a Supersequência Pré-rifte podem posicioná-las no Andar Dom João, tornando-as cronocorrelatas às formações Aliança e Sergi da bacia do Reconcavo-Tucano e às formações Bananeiras e Serraria da Bacia de Sergipe-Alagoas.

Formação Brejo Santo

Definida inicialmente por Gasparly & Anjos (1964) esta formação é equivalente à Formação Aliança de Braun (1966). Sua exposição se restringe às porções norte e nordeste da bacia e é constituída de folhelhos vermelhos e lamitos avermelhados bem estratificados e margas esverdeadas, chegando a atingir uma espessura máxima de 450 metros, com presença de estratificações plano-paralelas e formas não-marinhas, possuindo ostracodes típicos do Andar Dom João (*Bisulcocypris pricei* P & S e *Darwinula oblonga roemer*) e indicações de ambiente lacustre. Conforme exposto por Assine (2007), a presença de formas exclusivamente não-marinhas indica sedimentação lacustre em ambientes propícios à formação de *redbeds*. Esta unidade representa o início da primeira fase lacustre da bacia, possuindo algumas influências fluviais e eólicas.

Formação Missão Velha

Sobrepondo em concordância à Formação Brejo Santo e com espessura menos significativa, de aproximadamente 200 metros, a Formação Missão Velha foi inicialmente definida por Beurlen (1962) e depois redefinida por Ponte & Appi (1990). Ela é caracterizada por arenitos quartzosos, feldspáticos e caolínicos com colorações brancas e amareladas, apresentando feições conglomeráticas em pontos específicos. Seu conteúdo fossilífero é composto de troncos fossilizados e fragmentos de madeira silicificada, associados com coníferas da espécie *Dadoxylon benderi*. A presença destas evidencia claramente que as áreas fonte desta formação eram recobertas por extensas florestas de gimnospermas. Segundo Coimbra et al. (2002), a presença de associações palinológicas indicativas da Zona *Dicheiropollis* sp. a *Leptolepidites* ssp. permite posicioná-la no Andar Dom João.

Estes arenitos se apresentam em sets decimétricos que ostentam estratificações cruzadas planares e acanaladas, separados ocasionalmente por níveis centimétricos à decimétricos de siltitos arroxeados. Tais feições estão associadas a sistemas deposicionais continentais fluviais entrelaçados, de pequena profundidade e alta energia, que se originaram durante um evento tectônico que levou a uma suave elevação epirogenética nas áreas fontes (Assine, 2007).

Fambrini (2011) desenvolveu um estudo faciológico detalhado para a Formação Missão Velha e subdividiu informalmente a mesma em duas sequências deposicionais, a saber: Sequência 1 e Sequência 2, onde a Sequência 1 é composta por depósitos pelíticos lacustres na base (Formação Brejo Santo), sendo estes sobrepostos por arenitos finos a médios depositados por canais fluviais de caráter efêmero menos expressivamente dunas e lençóis de areia eólicos. A Sequência 2 se mostra limitada por uma superfície erosiva na porção basal é composta por arenitos grossos a conglomeráticos, ricos em troncos fossilizados depositados por cinturões de canais entrelaçados.

Fase Rift

A deposição da Formação Abaiara marca o início da fase rifte no Neocominiano. Esta se distingue facilmente das litologias encontradas nas sequências pré-rifte devido a sua significativa variação faciológica lateral e vertical. A formação aflora na porção leste da bacia, ocorrendo sub-superficialmente sob a Chapada do Araripe.

Formação Abaiara

A Formação Abaiara apresenta espessura de cerca de 400 m, tendo sido definida por Ponte & Appi (1990) e Assine (1990). Esta unidade representa a parte superior da primeira fase lacustre da bacia.

Coimbra et al. (2002) apresentou uma descrição completa do conteúdo paleontológico da Formação Abaiara, admitindo um contato basal discordante com a Formação Missão Velha, baseando-se na ausência de ostracodes da *Zona Theriosynoecum Varietuberatum Varietuberatum*. Ainda segundo estes autores, existe um notado espaçamento e escassez de conteúdo fóssilífero na parte inferior desta unidade, não sendo encontrados espécimes-índice em abundância. Já na porção superior os ostracodes se mostram abundantes e com diversidade extremamente baixa.

Assine (1992) expôs que tal formação é dotada de uma espessura muito superior à espessura proposta pela seção-tipo da unidade apresentada por Ponte & Appi (1990), chegando a 280 m ante os 115 m anteriormente propostos. O autor descreve que na base da formação existe um predomínio de folhelhos silticos e siltitos vermelhos, intercalados com arenitos finos em camadas decimétrica que apresentam descontinuidade lateral. Na porção superior da formação os arenitos finos predominam, apresentando ocasionalmente intercalações com lentes decamétricas de arenitos quartzosos finos a muito grossos dotados de níveis conglomeráticos contendo fragmentos de madeira silicificada. Estes arenitos da porção superior estão dispostos em camadas decimétricas a centimétricos, ostentando estratificação cruzada cuneiforme tangencial na base e níveis de folhelhos verdes portadores de ostracodes. Estratos com estratificação cruzada recumbente e dobras convolutas são evidências de tectonismo contemporâneo à sedimentação.

A interpretação das associações faciológicas e o conteúdo fóssilífero indicam sedimentação em tratos deposicionais continentais remetendo a um cenário interpretado como de origem deltaica e de planície de inundação fluvial, que progradam sobre as facies lacustres mais internas, ou distais, caracterizadas por argilitos intercalados com arenitos grossos similares aos da Formação Brejo Santo (Neumann, 1999).

As paleocorrentes medidas nestes arenitos fluviais mostram paleofluxo constante para SSW, levando a conclusão de que o cenário paleogeográfico do Andar Dom João não foi alterado no Eocretáceo. Além disto, tais dados mostram que a Bacia do Araripe fez parte de uma paleobacia hidrográfica cujos rios corriam para sul em direção à Bacia do Recôncavo-Tucano, corroborando com observações feitas nas litologias da fase pré-rifte (Assine, 1994).

As sub-bacias do Cariri e de Feitoria seguem estruturas do tipo *horsts* e *grabens* marcadas por falhas normais de direção dominante NE. Este arranjo emoldura-se no esquema tectônico de distensão regional NW-SE, apresentado por Matos (1992).

A estruturação rúptil foi em grande parte moldada pelo evento de tectônica, relacionado a um segundo pulso da fase rifte. Este evento não criou espaço de acomodação significativo, porém criou basculamentos nas unidades mais antigas. Atualmente estas feições estão preservadas nas sub-bacias do Cariri e de Feitoria. Processos erosivos predominaram até o Eoaptiano, causando a peneplanização do relevo que em seguida foi recoberto por unidades da Sequência Pós-Rifte (Ponte & Appi, 1990).

Fase Pós-Rifte

A Sequência Pós-Rifte foi depositada como resultado de uma subsidência flexural térmica marcando o início do estágio pós-rifte. Essas sequências recobrem em discordância angular unidades das sequências mais antigas ou repousam diretamente sobre o embasamento cristalino, sendo a segunda configuração comum na porção oeste da bacia. Esta discordância é conhecida como discordância pré-Alagoas, que é uma discordância regional reconhecida em todas as bacias da margem leste brasileira e que, no caso da Bacia do Araripe, tem duração que vai desde o Andar Buracica até o Andar Alagoas Inferior. As Sequências Pós-Rifte estão, na porção oeste, em contato direto com o embasamento pré-cambriano, pois nesta região as formações mais antigas estão ausentes (Assine, 2007).

A Sequência Pós-Rifte é composta por cinco formações: Formação Rio da Batateira, Formação Crato, Formação Ipubi, Formação Romualdo e Formação Abaiara.

Formação Rio da Batateira

A Formação Rio da Batateira foi definida por Ponte & Appi (1990), equivalendo à Formação Barbalha de Assine (1990). Ela apresenta predominantemente arenitos dispostos em camadas decimétricas a métricos intercalados com folhelhos vermelhos e níveis conglomeráticos pouco espessos. Estes arenitos são de granulometria fina à média, subarredondados a subangulares, friáveis, com teor elevado de argilominerais, dispersão de seixos, bolas de argila e feldspatos alterados, exibindo ainda estratificação cruzada planar ou acanalada em todas suas ocorrências. Esta formação apresenta um ciclo fluvial granodecrescente ascendente com carbonatos lacustres em seu topo que se repetem ao longo

de todos os perfis levantados por Chagas (2006) no Vale do Cariri. O ciclo fluvial acaba em um intervalo de folhelhos betuminosos negros, ricos em matéria orgânica de origem algálica, coprólitos, ostracodes, restos de peixes (*Dastilbe elongatus*) e fragmentos vegetais carbonificados. Ainda neste intervalo ocorre uma camada de calcário decimétrica com brechoides mineralizados em sulfetos (Farina, 1974). Farina (1974) nomeou estas camadas como “sequência plumbífera do Araripe”. A este pacote foi atribuída uma idade neoapitiana com base em estudos palinológicos realizados primeiramente por Lima & Perinotto (1984) e mais tarde corroborados por Hashimoto et al. (1987), que formalizou o termo "Camadas Batateira". Estas camadas têm espessura que não ultrapassam os dez metros, porém apresentam grande continuidade lateral, identificada em quatorze furos de pesquisa da CPRM (Scheid et al., 1978). Esta continuidade a tornou um ótimo marco estratigráfico, onde se deu o primeiro ambiente sedimentar lacruste da bacia em condições de Eh redutoras, permitindo a conservação de matéria orgânica.

Acima da Camada Batateira, sobrepõem-se arenitos grossos e conglomerados fluviais em contato erosivo. Os arenitos são granodecrescentes ascendentes e mostram intercalações com folhelhos calcíferos verdes, os quais passam a dominar no topo da Formação (Silva et. al., 2003).

Formação Crato

Esta formação inicialmente era descrita como Calcário Santana, passando posteriormente a se chamar de Formação Santana (Beurlen, 1963). Todavia, Beurlen (1971) voltou a chamá-la de Membro Crato, até que Martill (1993), e mais recentemente Neumann (1999) e Neumann & Cabrera (1999), tornaram a propor o nome Formação Crato, que, apesar de certa divisão entre os pesquisadores, tem maior aceitação.

Esta formação é marcada pelo início do segundo ciclo fluvial da Sequência Pós-Rifte, também granodecrescente ascendente, terminando em uma camada de calcário micrítico laminado, que apesar de descontínuo lateralmente, chega a ultrapassar vinte metros de espessura. Neumann (1999) destaca ainda a ausência de estruturas marinhas neste ambiente, indicando um ambiente de sedimentação lacruste.

O conteúdo fóssilífero para a Formação Crato é muito abundante e diversificado, representado por escorpiões e aracnídeos (Campos, 1986; Carvalho & Lourenço, 2001), pterossauros (Mabesoone & Tinoco, 1973; Kellner & Campos, 2000; Sayão & Kellner, 2000; Sayão, 2003), plantas e âmbares (Bernardes de Oliveira et al., 2000, 2002, 2003, 2006; Pereira

et al., 2009a, 2009b; Sayão et al., 2011), entre outros, o que permite a classificação desta formação como um *Konservat-Lagerstätten* (Depósito de conservação), devido às concentrações de fósseis com estados de conservação extraordinários.

Formação Ipubi

Esta formação inicialmente foi classificada, com base em seu conteúdo palinológico, como de idade aptiana/albiana (Pons et al., 1990) e, posteriormente, como de idade albiana. Esta formação é sotoposta as camadas de calcários laminados e se compõe essencialmente de uma camada de cerca de trinta metros de evaporito (dominantemente composto por gipsita e anidrita) associado a folhelhos verdes e negros, de forma laminada e com cristais colunares em palisades. Ocorrências secundárias de gipsita se apresentam sob forma de alabastro, rosetas de selenita e nodular, além de variedades fibrosas surgirem como produto da recristalização diagenética (Silva, 1988). Estas ocorrências se concentram na porção oeste da bacia, porém também ocorrem de forma mais discreta no Vale do Cariri, a leste.

Os evaporitos foram formados em ambientes costeiros de supramaré, sujeitos a variações relativas do nível do mar, em condições de clima árido a semi-árido, onde a existência de intercalações de folhelhos contendo conchostráceos e a íntima associação com folhelhos betuminosos negros, ricos em ostracodes não-marinhos e fragmentos vegetais carbonificados, sustentam a idéia de que a paleogeografia realmente não era a de uma grande bacia evaporítica marinha (Assine, 2007).

As camadas neoaptianas de gipsita são cronocorrelatas aos evaporitos das bacias marginais (Regali, 1989), constituindo um importante marco estratigráfico na bacia do Araripe. Assine (2007) reclassificou para “Camadas Ipubi”, posicionadas estratigraficamente no topo do Membro Crato, o qual é marcado por descontinuidade erosiva de curta duração, caracterizando um contato diastêmico com o Membro Romualdo. Em direção ao topo, nota-se o comportamento transgressivo dos litotipos e os arenitos costeiros cedem lugar a uma seção de folhelhos verdes, ricos em ostracodes.

De acordo com Arai & Coimbra (1990), estes folhelhos verdes apresentam uma assembleia fossilífera composta por grãos de pólen, esporos, dinoflagelados, ostracodes, foraminíferos e moluscos típicos de ambientes costeiros de salinidade variável, tais como estuários e lagunas, com uma inquestionável influência marinha.

À medida que se aproximam da parte superior da camada, os folhelhos passam a apresentar colorações mais escuras e chegam a um intervalo de aproximadamente vinte

metros de folhelhos cinza escuros e pretos, ricos em matéria orgânica, e com um nível contendo concreções fossilíferas com cerca de cinco metros de espessura na porção extrema leste da chapada. Este nível de concreções ocorre ao longo de toda a bacia, constituindo assim um marco estratigráfico significativo.

Santos & Valença (1968) descreveram estas concreções como o encerramento de uma paleoictiofauna marinha rica, havendo ainda ocorrências de tartarugas marinhas (Price, 1973) e pterossauros (Price, 1971; Kellner & Campos, 2000). Barros (2011) coletou cerca de trinta e dois metros cúbicos de folhelho negro da Formação Ipubi, encontrando 403 fósseis, dentre eles, peixes, plantas, coprólitos e outros. A primeira ocorrência de dinossauros na Formação Ipubi se deu dentro das camadas de folhelhos betuminosos (Andrade et al., 2009).

Beurlen (1966) confirmou inquestionavelmente as condições marinhas francas, baseando-se na presença de moluscos marinhos (turritelídeos) e de equinoides em uma camada de coquinas acima do nível das concreções fossilíferas. Assine (2007) assumiu que as coquinas são lags residuais, onde o contato basal é interpretado como uma superfície de ravinamento por onda, de forma que o nível de coquinas corresponde à superfície de inundação máxima desta sequência.

Acima do nível das coquinas, siltitos e arenitos com conchostráceos e moluscos de água doce (Beurlen, 1971) voltam a se interdigitar com os folhelhos negros, caracterizando um sistema regressivo. Porém a ocorrência desta seção é incerta.

Formação Abaiara

Esta unidade geológica foi inicialmente definida por Beurlen (1963) como sendo o membro inferior da Formação Exu e foi nomeada por Ponte & Appi (1990) para representar os sedimentos de natureza essencialmente terrígena que se localizam na base da Formação Exu (Beurlen, 1971), e que corresponde ao Membro Inferior proposto por Assine (1990).

A Formação Abaiara foi caracterizada primeiramente por Mabesoone & Tinoco (1973), que reconheceu um ambiente limnítico para estes sedimentos, que representam uma associação de fácies heterolítica definida por uma grande variedade de rochas geneticamente relacionadas.

A seção correspondente ao que foi denominado membro inferior da Formação Exu é restrita à porção oeste da bacia. Esta seção inferior, atravessada pelo poço 2-AP-1-CE na profundidade de 237 a 337 m, não apresenta correlação estratigráfica com a seção de topo da Formação Santana, como se apresenta na parte leste da bacia, de forma que foi sugerido o

abandono da denominação Arajara para designá-la. Por outro lado, considerando o fato de que constitui uma unidade distinta e mapeável, de importância para o entendimento da evolução da bacia, e que tem sua melhor área de exposição nos arredores de Araripina, propõe-se a denominação Formação Araripina para a mesma (Assine 2007). A denominação de Formação Araripina foi proposta anteriormente por Silva (1986) para designar o conjunto dos membros Crato e Ipubi, mas tal proposição trouxe mais confusão à nomenclatura estratigráfica, não tendo sido adotada por outros autores. Os melhores afloramentos desta unidade encontram-se na parte oeste da bacia, em torno da escarpa da chapada.

Segundo Assine (1990) e Ponte & Ponte Filho (1996) a Formação Araripina é constituída por ritmitos compostos de arenitos finos argilosos e argilitos com cores variando do amarelo ao roxo e contendo corpos lenticulares de arenitos médios a grossos intercalados. Estruturas como as laminações plano-paralelas, às vezes basculadas, estratificações cruzadas bem evidentes, marcas de ondas e raras estruturas de sobrecarga, como almofadas e pseudonódulos, são evidenciadas nesta sequência de sedimentação que foram depositadas em ambiente lagunar e planície de inundação, sob condições oxidantes.

Os truncamentos internos observados e as deformações convolutas existentes na seção heterolítica da Formação Abaiara sugerem a ação de um tectonismo sindeposicional, evidenciado também pelo fato da unidade encontrar-se intensamente fraturada contendo brechas intraformacionais com clastos de ritmitos. Afirma-se também que este evento tectônico de idade mesoalbiana afetou os estratos subjacentes da Formação Santana, onde toda a formação apresenta-se basculada com até vinte graus de mergulho (Assine, 2007).

Fase Zeta

Formação Exu

As litologias da Formação Exu recobrem em discordância erosiva a Formação Abaiara, ocorrendo com angularidade pouco acentuada em alguns locais, representando um novo evento tectono-sedimentar na bacia (Assine, 2007).

Ela é composta majoritariamente de arenitos grossos com argila na matriz, intercalados com níveis de arenitos conglomeráticos, com colorações que vão do roxo ao amarelo, e localmente silicificados. Estes arenitos apresentam-se na maioria das vezes friáveis, apresentando estratificações cruzadas de médio e grande porte. Ponte & Ponte Filho (1996)

afirmam que as associações faciológicas e as estruturas sedimentares apresentadas, apontam para um sistema deposicional fluvial torrencial.

Assine (2007) propôs que o padrão das paleocorrentes nos arenitos da Formação Exu possui um mergulho deposicional para oeste, representando uma mudança muito expressiva em relação ao padrão das sequências subjacentes da bacia. Isto é consequência do retorno às condições de sedimentação continental, resultado do soerguimento epirogênico no nordeste brasileiro no Albiano. Tal soerguimento promoveu uma reestruturação da paleodrenagem, que passou a fluir em direção à Bacia do Parnaíba.

3. FUNDAMENTOS DA GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Tanto para fins de avaliação do potencial petrolífero de rochas geradoras e a natureza de amostras de petróleo, quanto para a caracterização paleoambiental de bacias sedimentares, os estudos possibilitados pelas técnicas decorrentes da geoquímica orgânica auxiliam na interpretação de diversas variáveis que agiram na bacia ao longo da produção, acumulação e preservação da matéria orgânica nela contida (Peters & Moldowan, 1993). Entre as informações que podem ser obtidas especificamente para rochas sedimentares destacam-se as condições do paleoambiente deposicional, a origem biológica da matéria orgânica depositada e o estágio de evolução da matéria orgânica. Estes dados, reunidos, possibilitam um melhor entendimento geológico de rochas potencialmente geradoras de petróleo, tais como os folhelhos presentes na Formação Ipubi.

A seguir é apresentada de forma breve a fundamentação teórica das principais técnicas analíticas e métodos utilizados neste trabalho.

3.1. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Ao ser analisado o teor de carbono orgânico total (COT) de uma amostra, a mesma é pesada e passa por processos de acidificação e secagem, sendo posteriormente aquecidas em um forno com temperatura elevada, em torno de 1350°C, onde toda a matéria orgânica existente é queimada gerando basicamente CO₂, CO e H₂O, junto a compostos sulfurados e nitrogenados. Essa relação de gases gerados é diretamente proporcional à matéria orgânica precursora disponível na amostra inicialmente, sendo então gerado um valor percentual em massa no final do procedimento (Peters & Moldowan, 1993; Killips & Killips, 2005; Peters et al., 2005a).

Estes valores podem ser influenciados por inúmeros fatores paleoambientais e geológicos, tais como taxa de sedimentação, disponibilidade de biomassa, índices de pH e Eh, níveis de evolução geológica, entre outros (Tissot & Welte, 1984). A evolução do soterramento sedimentar gera reações que degradam e craqueiam compostos orgânicos, resultando numa queda nos valores de COT à medida que se ultrapassam os limites diagenéticos e se adentra em condições metagenéticas ou catagenéticas (Tissot & Welte, 1984; Peters et al., 2005b). Considera-se de maneira genérica que valores de COT superiores a 1% em rochas sedimentares são típicos de rochas potencialmente geradoras de petróleo (Peters & Cassa, 1994).

3.2. PIRÓLISE ROCK-EVAL

Na análise por pirólise Rock-Eval, faz-se uma simulação em escala laboratorial do processo de maturação da matéria orgânica e geração de hidrocarbonetos mais leves durante a metagênese e catagênese (Espitalié et al., 1985). A amostra de folhelho é macerada e alocada em uma cápsula metálica inerte que é introduzida em um micro-forno, onde passa por um rápido aquecimento até atingir 300°C, vaporizando todo betume já presente na rocha. Em sequência, um progressivo aumento de temperatura incide novamente na amostra, desta vez de forma mais lenta, em geral da ordem de 25°C/min até atingir a temperatura alvo de 600°C (Espitalié et al., 1985; Peters & Moldowan, 1993; Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005a).

Durante este aumento gradativo de temperatura, são liberados inicialmente os hidrocarbonetos livres já existentes na amostra, assim como hidrocarbonetos e CO₂ produzidos pelo craqueamento térmico de moléculas complexas do querogênio. Os hidrocarbonetos produzidos e o CO₂ são registrados em um pirograma sob a forma de picos que são utilizados para a interpretação geoquímica (Espitalié et al., 1985; Peters & Moldowan, 1993; Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005a). Estes picos são denominados de S1, S2 e S3.

O pico S1 é gerado por hidrocarbonetos livres na rocha, ou seja, o betume nelas contido, sendo expresso em mg HC/g rocha. O pico S2, por sua vez, representa os hidrocarbonetos que foram gerados pelo craqueamento térmico do querogênio, também expresso em mg HC/g rocha. O pico S2 representa o potencial gerador da rocha, indicando quantitativamente o potencial de produzir petróleo da rocha, caso a mesma passasse por condições naturais favoráveis. Por último ocorre a formação do pico S3, que representa a quantidade de CO₂ liberado pelo craqueamento térmico intenso do querogênio da rocha, expresso em mg CO₂/g rocha (Espitalié et al., 1985). Peters & Cassa (1994) compilaram dados e relacionaram os valores de COT, S1 e S2, com o potencial gerador de hidrocarbonetos de uma rocha. Estes valores estão expressos na Tabela 1.

Uma vez que são gerados hidrocarbonetos livres na rocha (aumento do pico S1), o potencial gerador cai (pico S2), ocorrendo obviamente uma relação entre estas medidas. Essa relação pode ser descrita por S1/S1+S2, denominada de índice de produção ou IP, indicando o aumento progressivo do processo de geração e do nível de maturação da rocha (Peters & Moldowan, 1993; Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005a).

Tabela 1 - Relação entre potencial gerador de hidrocarbonetos (HC), COT e valores de S1 e S2 (Peters & Cassa, 1994).

Potencial gerador de HC	COT (%)	S1 (mg HC/g rocha)	S2 (mg HC/g rocha)
Ruim	< 0,5	< 0,5	< 2,5
Fraco	0,5 - 1	0,5 - 1	2,5 - 5
Bom	1 - 2	1 - 2	5 - 10
Muito bom	2 - 4	2 - 4	10 - 20
Excelente	> 4	> 4	> 20

O ponto de máxima geração de hidrocarbonetos ocorre em uma temperatura chamada temperatura máxima de geração (T_{max}), representada pelo valor de temperatura na inflexão do pico S2, e indica o grau de evolução térmica da matéria orgânica, servindo como parâmetro de maturação.

O índice de alteração termal (IAT) foi proposto inicialmente por Staplin (1969) e se trata de uma forma de cálculo de evolução térmica a partir da alteração de coloração de esporos, e se corresponde de forma não linear com valores de reflectância de vitrinite (R_o) e índice de coloração de esporos (ICE).

A observação dos valores de Reflectância de Vitrinite (R_o), T_{max} , Índice de Produção (IP) e índice de Alteração Termal (IAT), podem juntos, indicar a maturação de uma rocha geradora. A Tabela 2 expõe os valores adotados para cada nível de maturação em relação aos dados supracitados.

Tabela 2 - Relação entre valores de R_o , T_{max} , IP e IAT com a maturação da matéria orgânica (Peters & Cassa, 1994).

Maturidade	R_o (%)	T_{max} (°C)	IAT	IP
Imaturada	0,2 - 0,6	< 435	1,56 - 2,6	< 0,1
Pouco maturada	0,6 - 0,65	435 - 445	2,6 - 2,7	0,1 - 0,15
Maturada	0,65 - 0,9	445 - 450	2,6 - 2,7	0,25 - 0,4
Muito maturada	0,9 - 1,35	450 - 470	2,9 - 3,3	> 0,4
Pós-maturada	> 1,35	> 470	> 3,3	-

As rochas imaturas apresentam T_{max} com valores menores que 435°C e valores de R_o menores que 0,6. Por outro lado, rochas maduras, que alcançaram o pico de geração de hidrocarbonetos, mostram valores de T_{max} entre 445 e 450°C com valores de R_o maiores que 0,65 e menores que 0,9 (Killops & Killops, 2005).

Espitalié et al. (1985) propôs que valores de índice de hidrogênio (IH) e de oxigênio (IO) podem ser calculados através de razões $IH = S2/COT$ e $IO = S3/COT$. Estes valores refletem respectivamente a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, permitindo a construção de um pseudo-Diagrama de Van Krevelen, com os valores

de IH e IO expressos em mg HC/g COT (Killops & Killops, 2005). Os índices IH e IO são correlacionáveis às razões H/C e O/C conseguidas por meio de análise elementar, refletindo a preservação e a natureza química da matéria orgânica. Desta forma, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algálica é enriquecida em hidrogênio (Tissot & Welte, 1984; Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005a). Ao longo do período de deposição ou pouco tempo após o mesmo, a matéria orgânica da rocha pode ficar exposta às condições oxidantes, de modo que a biomassa local seja alterada, ocorrendo empobrecimento de hidrogênio (Peters & Moldowan, 1993).

O uso dos valores de IH e IO permitem a identificação de quatro tipos básicos de matéria orgânica através do uso do diagrama de Van Krevelen (Espitalié et al., 1985). Estes valores de IH e IO junto com as razões S2/S3 e H/C (Tabela 3), trazem informações quanto ao tipo de matéria orgânica que gerou o depósito em questão (Peters & Cassa, 1994). A evolução do processo de maturação da matéria orgânica na rocha geradora tende a causar uma diminuição os valores de IH e IO levando-os a valores próximos de zero (Peters & Moldowan, 1993).

Tabela 3 - Tabela descritiva da relação IH/IO versus tipo de matéria orgânica (Peters & Cassa, 1994).

M.O.	IH (mg HC/g COT)	IO (mg CO ₂ /g COT)	S2/S3	H/C	Origem
Tipo I	> 600	< 100	> 15	> 1,5	Lacustre
Tipo II	300 - 600	< 100	10 - 15	1,2 - 1,5	Marinha
Tipo II e III	200 - 300	100 - 200	5 - 10	1 - 1,2	Mista
Tipo III	50 - 200	100 - 200	1 - 5	0,7 - 1	Terrestre
Tipo IV	< 50	100	< 1	< 0,7	Lenhosa

3.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA EM COLUNA DE SÍLICA

A cromatografia líquida em coluna de sílica consiste em uma técnica preparativa que permite separar misturas de componentes por meio da passagem dos mesmos através de uma fase estacionária à medida que são carregados por uma fase móvel, constituída por um solvente ou uma mistura de solventes (Peters e Moldowan, 1993; Killops & Killops, 2005). Em estudos relacionados com o petróleo ou betume, a cromatografia líquida preparativa tem por objetivo fracionar os extratos betuminosos ou óleos em três frações básicas constituídas por compostos saturados, compostos aromáticos e compostos polares (ou compostos NSO), que possuem polaridades distintas.

Tanto a fase móvel quanto a fase estacionária devem ser inertes em relação aos compostos da mistura, de modo a conservar sua composição original no final do processo. A fase estacionária poder ser sílica, alumina ou mesmo uma mistura de proporção variada de

ambos, a depender da metodologia empregada e das características da mistura (Aquino Neto & Nunes, 2003). A fase móvel é composta de solventes ou mistura de solventes específicos para cada tipo de material fracionado. Em um mesmo procedimento, a sequência dos solventes ou misturas que passam pela coluna tem que necessariamente possuir propriedades físico-químicas distintas, para que cada componente da amostra tenha um tempo de retenção diferente (Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005b).

3.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa é provavelmente a técnica mais empregada na análise de rochas geradoras e óleos, bem como para a correlação entre os mesmos (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005a). A cromatografia gasosa pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção. O acoplamento entre um cromatógrafo a gás e um espectrômetro de massas, por exemplo, combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005a).

A cromatografia gasosa separa os componentes de uma mistura e a espectroscopia de massas irá caracterizar cada um dos componentes, individualmente. Combinando essas duas técnicas é possível ter tanto uma análise qualitativa como quantitativa (Aquino Neto & Nunes, 2003), tornando possível a elucidação da composição química de amostras complexas como betumes e petróleos. Milhares de compostos foram identificados a partir da aplicação desta técnica e atualmente ela se tornou uma ferramenta indispensável para os geoquímicos e para a indústria petrolífera (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005a).

3.5. PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E BIOMARCADORES

Marcadores biológicos ou biomarcadores são fósseis moleculares, significando que estes componentes foram formados originalmente de organismos vivos (Englinton et al., 1964; Englinton & Calvin, 1967). O termo “fósseis moleculares” foi utilizado pela primeira vez para descrever compostos orgânicos que aparentavam uma forte ligação com compostos orgânicos naturais já conhecidos (Englinton & Calvin, 1967). Posteriormente, outros termos como marcadores biológicos e biomarcadores passaram a ser largamente utilizados para descrever tais compostos. Considerando que a estrutura básica da molécula precursora do biomarcador é

preservada ao longo da evolução térmica da matéria orgânica, torna-se possível correlacionar o precursor biológico com o composto geologicamente mais estável encontrado em rochas sedimentares e petróleos (Philp, 1985; Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005a).

Um *fingerprint* de um óleo ou betume pode ser obtido por meio de análises por cromatografia gasosa acoplada a diferentes detectores, tais como detector de ionização de chama e detector por espectrometria de massas. Com isso, é possível separar e identificar as centenas de picos gerados por biomarcadores e não-biomarcadores (*n*-alcanos e isoprenoides) presentes nas amostras, entre aproximadamente um e quarenta átomos de carbono (Peters & Moldowan, 1993). A partir da identificação dos biomarcadores e cálculos de parâmetros geoquímicos são obtidas informações sobre origem de matéria orgânica, paleoambiente deposicional, maturação, biodegradação, salinidade e condições redox, por exemplo. Isso permite uma melhor avaliação de sistemas petrolíferos, admitindo a prática de correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, assim como a definição de tendências regionais de alteração de óleos (Philp, 1985; Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005a).

n-Alcanos

Alcanos lineares, *n*-alcanos ou parafinas (Figura 4) são hidrocarbonetos alifáticos com cadeias carbônicas de tamanho bastante variável que formam séries homólogas e tem por fórmula geral C_nH_{2n+2} .

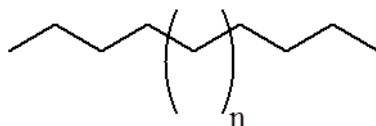


Figura 4 - Fórmula estrutural para a série dos *n*-alcanos.

A análise dos perfis cromatográficos para a série dos *n*-alcanos permite a aquisição de informações que auxiliam na determinação da evolução térmica das rochas geradoras, paleoambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica que gerou os hidrocarbonetos (Peters & Moldowan, 1993). A fragmentação de *n*-alcanos em um espectrômetro de massas gera o pico m/z 85, sendo este o de maior intensidade e característico desta classe.

Óleos e betumes que receberam contribuição de matéria orgânica marinha (algálica) geralmente possuem maior abundância de *n*-alcanos entre o *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉; concentrações relativamente elevadas de *n*-C₂₂ são indicativas de um provável ambiente de

lagos salgados; e a matéria orgânica oriunda de plantas terrestres, por outro lado, mostra os *n*-alcanos entre *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ mais expressivos (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005). É válido salientar também que mesmo um pequeno percentual de contribuição de matéria orgânica terrestre (valores próximos a 10%) fará com que a distribuição dos *n*-alcanos indique tal ambiente (Tissot & Welte, 1984, Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b).

Isoprenoides

Chamados também de isoalcanos, são alcanos ramificados derivados de combinações diversificadas de unidades de isopreno (C₅H₈) (Figura 5). Os isoprenoides podem ser regulares, que admitem ligações cabeça-cauda (*head-to-tail*), e irregulares, que admitem ligações cabeça-cabeça (*head-to-head*) e cauda-cauda (*tail-to-tail*). Existe uma predominância da existência de isoprenoides head-to-head, a exemplo do pristano (Pr) e fitano (Fi), derivados da clorofila, ou do farnesano (Figura 6).

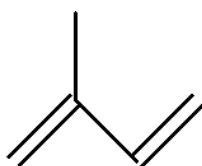


Figura 5 - Fórmula estrutural do isopreno, unidade fundamental que constitui os isoprenoides.

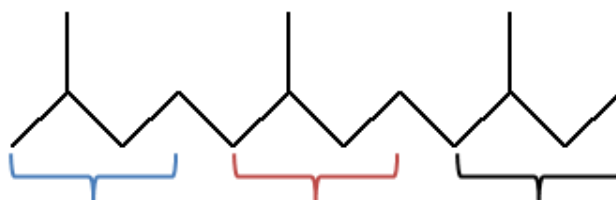


Figura 6 - Fórmula estrutural do farnesano, C₁₅H₃₂ (2,6,10-trimetildodecano), com destaque para as unidades isoprênicas e ligações cabeça-cauda.

Ao inserir a clorofila em um ambiente geológico, esta molécula passa a estar em condições totalmente adversas às condições intracelulares nas quais ela se encontrava previamente. Tal mudança deixa a clorofila instável e eventualmente ocasiona a fragmentação da mesma gerando os isoprenoides pristano e fitano. Ambos não são constituintes naturais da biota terrestre (Peters & Moldowan, 1993), sendo moléculas geoformadas pela alteração do fitol, um composto originado a partir da cadeia lateral de uma molécula de clorofila proveniente de organismos fotossintetizantes. A depender das condições de oxiredução do

meio deposicional, duas sequências de reações podem ocorrer com o fitol, uma associada com ambientes oxidantes e outra associada com ambientes redutores (Killops & Killops, 2005).

Ao ser exposto a um ambiente oxidante, o fitol sofre reações de oxidação e descarboxilação formando o pristano (Pr). Por outro lado, quando o fitol é exposto a um ambiente redutor, o mesmo sofre uma reação de hidrogenação e posterior desidratação formando a molécula de fitano (Fi). De fato, a conversão do fitol a pristano e fitano é bastante complexa, sendo que várias reações são responsáveis por sua transformação. Didyk et al. (1978) resumiu muitas destas reações em seus trabalhos. É de aceitação geral dizer que amostras com razão $Pr/Fi < 1$ são provavelmente formadas em ambientes redutores e que razões $Pr/Fi > 1$ são compatíveis com ambientes oxidantes (Killops & Killops, 2005).

Vários estudos demonstraram que Pr e Fi também podem ser gerados a partir de outras moléculas precursoras além da clorofila (Haven et al., 1985), como por exemplo fontes lipídicas halofílicas e metanogênicas de arqueobactérias para o fitano e zooplâncton e tocoferol (Vitamina E) para o pristano (Goossens et al. 1984). Entretanto, essa contribuição à parte do fitol não é expressiva o suficiente a ponto de invalidar ou inutilizar o uso desta razão. A Figura 7 apresenta um resumo das reações que levam à formação do Pr e Fi a partir de diferentes fontes, destacando a matéria orgânica inserida no sistema.

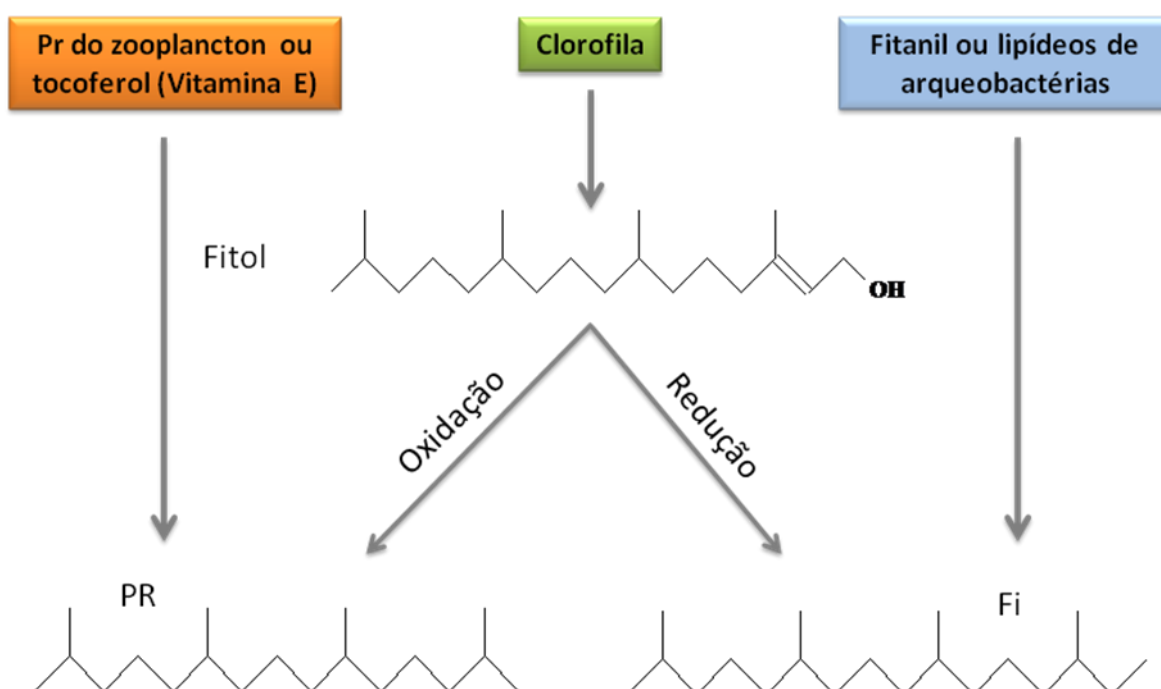


Figura 7 - Conversão do fitol em Pr ou Fi a partir de diferentes fontes de matéria orgânica.

Vale salientar que esta razão pode ser afetada pelas diferenças nas contribuições dos organismos e não apenas pelo efeito redutor ou oxidante do meio deposicional (Peters & Moldowan, 1993), além de efeitos gerados pelo craqueamento da matéria orgânica. Elevadas concentrações de fitano em relação aos *n*-alcanos podem ser um indicativo de ambiente marinho evaporítico (Mello et al., 1988; Killops & Killops, 2005). Em sedimentos, isoprenoides de cadeia curta, como os *i*-C₁₄, *i*-C₁₆ e *i*-C₁₈ e outros com menos de vinte carbonos, também podem ser derivados do próprio fitol (Killops & Killops, 2005; Peters et al., 2005).

Terpanos Bi, Tri, Tetra e Pentacíclicos

Estes compostos são bastante utilizados em parâmetros de maturação, idade geológica, biodegradação e origem da matéria orgânica. Em óleos e betumes, os terpanos mais disseminados são os bicíclicos ou sesquiterpanos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

Terpanos Bicíclicos

Os sesquiterpenoides têm por destaque compostos como os drimanos, eudesmanos e cadinanos. Drimanos ocorrem em óleos desde o Cambriano, não podendo, desta forma, ter relação com plantas superiores. Possuem provável origem microbiana ou mesmo se originando de hopanóides biodegradados. Eudesmanos e cadinanos (Figura 8), por outro lado, são oriundos de vegetais superiores e indicam claramente uma contribuição deste tipo de organismo (Alexander et al., 1983). Utilizam-se os íons *m/z* 109 e *m/z* 123 para identificação destes compostos em um cromatograma.

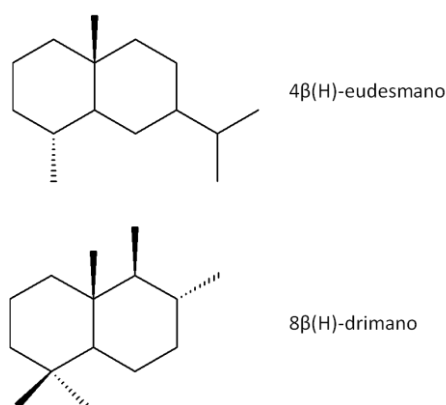


Figura 8 - Estruturas moleculares do eudesmano e do drimano.

Diterpanos

Os diterpanos (Figura 9) estão largamente distribuídos nas plantas superiores, se concentrando principalmente nas suas resinas. Não existem ocorrências tão amplas para estes compostos, sendo os mesmo encontrados em óleos e rochas geradoras do Delta do Makenzie, óleos Australianos e óleos da Indonésia (Snowdon, 1979, 1980; Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b). Tais compostos são derivados da estrutura básica de ácidos abiético e pimárico, ambos ácidos componentes de resinas vegetais produzidas, por exemplo, por coníferas (Pereira et al., 2009a; Pereira et al., 2009b). Desta forma, a presença de diterpanos é uma clara evidência de contribuição de matéria orgânica terrestre. Estes compostos, assim como os sesquiterpanos, são identificados a partir do monitoramento dos íons m/z 109 e m/z 123 (Peters & Moldowan, 1993).

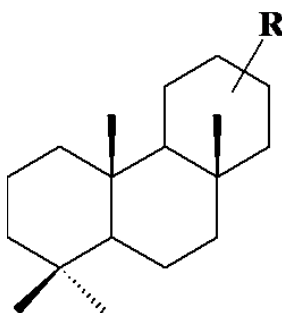


Figura 9 - Fórmula estrutural para diterpanos.

Terpanos tricíclicos

Ourisson et al. (1982) propôs que o precursor para estes compostos é o triciclohexaprenol, um composto oriundo de um constituinte celular universal, o hexaprenol. Todavia, os terpanos tricíclicos podem ser provenientes também de algas abundantes no Alasca e na Tasmânia durante o período Permiano, conforme exposto por Simoneit et al. (1990).

As associações não comprovam a origem algálica destes compostos, pois bactérias procarióticas também são tidas como alguns dos precursores dos terpanos tricíclicos (Ourisson et al., 1982, 1984; Aquino Neto et al., 1983; Peters & Moldowan, 1993). As estruturas cíclicas, compactas e bastante estáveis destes compostos dão a eles uma grande

resistência à biodegradação, fazendo com que os mesmos possam ser utilizados para a correlação de óleos altamente biodegradados (Connan et al., 1985).

Os terpanos tricíclicos formam comumente séries homólogas, iniciando com o $C_{19}H_{34}$ até $C_{45}H_{86}$ (Peters & Moldowan, 1993), onde predominam configurações $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$. Em compostos com 25 ou mais átomos de carbono ocorre isomerização de diastereoisômeros na posição 22R e 22S (Peters & Moldowan, 1983). Terpanos tricíclicos podem ser monitorados pelos íons m/z 123, 163 ou 191 (Figura 10). Vale ressaltar que a maior abundância destes compostos ocorre com os compostos mais leves, de até 26 carbonos.

Terpanos tetracíclicos

Assim como os terpanos tricíclicos, os terpanos tetracíclicos são largamente distribuídos em óleos e rochas geradoras. Aquino Neto et al. (1983) propôs que estes compostos são oriundos da degradação de hopanos pentacíclicos, porém, diferente dos terpanos tricíclicos, o tetracíclicos formam séries homologas curtas, compreendendo entre o C_{24} e C_{27} . Assim como os terpanos tricíclicos, esta classe de biomarcadores pode ser monitorada através dos íons m/z 123, 163 e 191 (Figura 10).

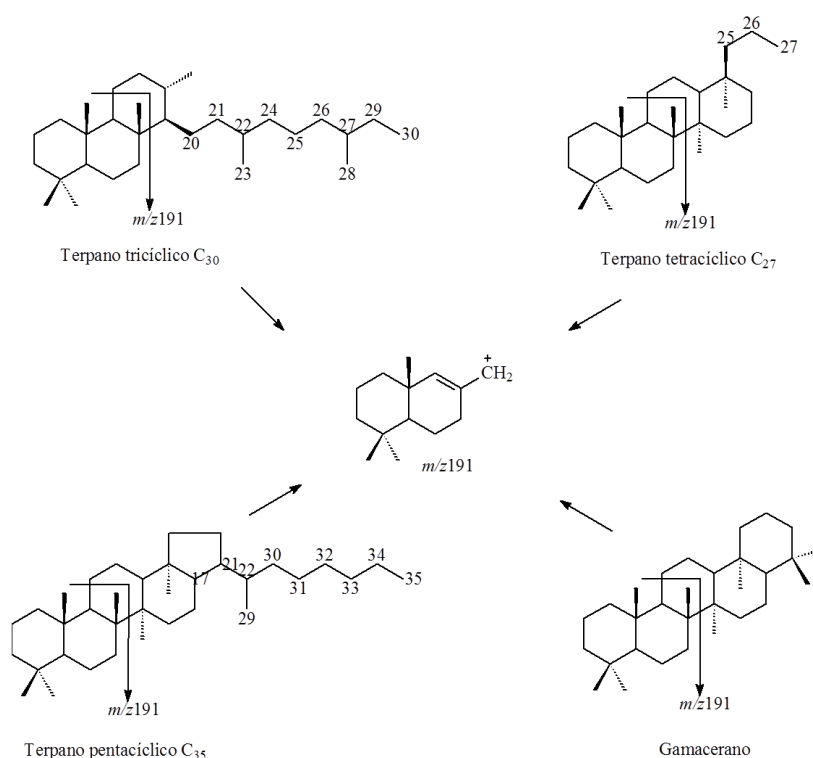


Figura 10 - Fórmula estrutural do terpano tricíclico C_{30} , tetracíclico C_{27} , pentacíclico C_{35} e gamacerano, destacando as fragmentações que levam a formação do íon m/z 191, utilizado para identificação dessas classes de biomarcadores.

Os terpanos tetracíclicos C_{25} , C_{26} e C_{27} são mais observados em rochas carbonáticas e evaporíticas e se cogita que estes compostos não ocorram em elevada concentração em outros tipos de ambientes sedimentares (Aquino Neto et al., 1983; Waples & Machiara, 1991).

A presença constatada destes compostos em amostras de óleos de diversos ambientes deposicionais (Philp, 1985) também sugere que os mesmos tenham origem provável ligada à degradação termocatalítica e microbiana de hopanos precursores. Apesar deste fato, não existe uma origem única para o terpano tetracíclico C_{24} , pois ele pode ser associado a algas ou a matéria orgânica terrestre (Waples & Machiara, 1991).

Terpanos pentacíclicos

Esta classe de terpanos abre um grande leque para as isomerizações devido a um maior número de centros quirais. Os parâmetros geoquímicos utilizados a partir destes compostos proporcionam aquisição de informações referentes ao ambiente deposicional, grau de evolução térmica e nível de biodegradação (Peters & Moldowan, 1993). Esta classe de compostos pode ser dividida em duas subclasses, os hopanoides e os não-hopanoides. Entre os não-hopanoides destacam-se o gamacerano e o oleanano (Figura 11). Índice de gamacerano elevado em óleo ou betume é indicativo de provável deposição em ambiente hipersalino (Peters & Moldowan, 1993), ou com uma acentuada estratificação em corpo aquoso (Damsté et al., 1995). Por sua vez, o oleanano tem distribuição mais diferenciada, sendo um biomarcador indicativo tanto de origem quanto de período geológico. Sendo proveniente principalmente de angiospermas (vegetais superiores), grupo que se diversificou a partir do Cretáceo, sua presença indica matéria orgânica produzida neste período ou mais recente (Killops & Killops, 2005).

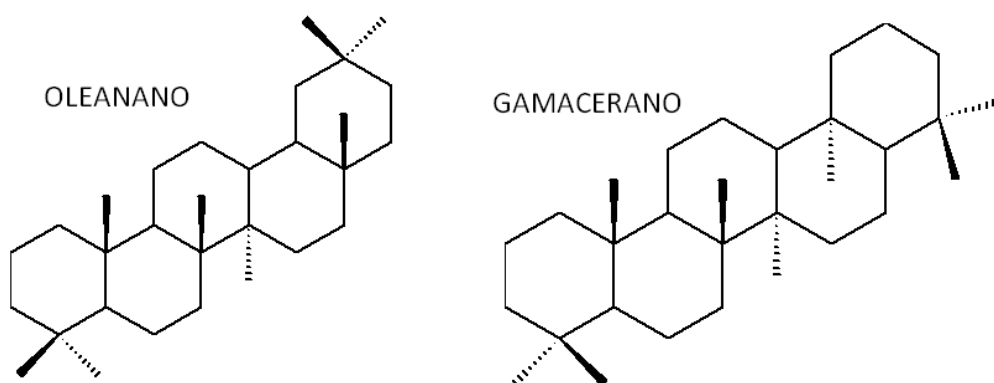


Figura 11 - Fórmulas estruturais do oleanano e do gamacerano.

Os hopanos são os mais comuns e bem estudados hopanoides. Seu principal precursor é o bacterohopanotetrol (Figura 12), molécula presente nas membranas de bactérias e cianobactérias (Killops & Killops, 2005). A cadeia lateral do carbono 21 da estrutura básica do hopanos (Figura 13) pode conter até oito carbonos, dando origem a uma série que abrange os norhopanos C_{27} ao C_{29} , o hopano C_{30} e os homohopanos, que abrangem do C_{31} ao C_{35} . A fragmentação dos hopanoides gera o íon m/z 191 (Figura 10) pelo rompimento da estrutura no anel C e gera um segundo fragmento de m/z 148 + R, onde R representa a massa da cadeia lateral.

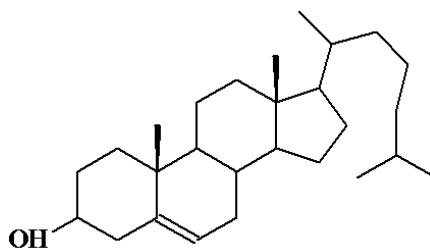


Figura 12 - Fórmula estrutural do bacterohopanotetrol.

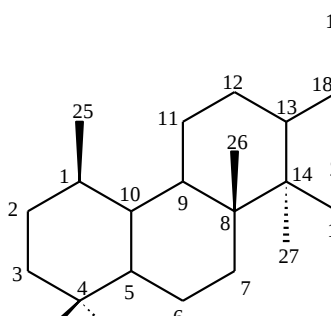


Figura 13 - Fórmula estrutural dos hopanos, com as numerações dos carbonos da estrutura.

A distribuição estereoquímica dos isômeros dos hopanos ocorre devido às mudanças no posicionamento dos hidrogênios ligados aos carbonos 17 e 21, que admitem as configurações $17\beta(H), 21\beta(H)$, $17\alpha(H), 21\beta(H)$, e $17\beta(H), 21\alpha(H)$, chamados $\beta\beta$, $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ respectivamente (Figura 14). O isômero $\beta\beta$ é originado biologicamente e se torna termicamente instável em ambiente geológico, se convertendo para configurações mais estáveis, como a $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$. Desta forma, a presença de isômeros $\beta\beta$ indica que a matéria orgânica se encontra imatura, ou que teve contato com uma fonte de matéria orgânica nestas condições (Killops & Killops, 2005).

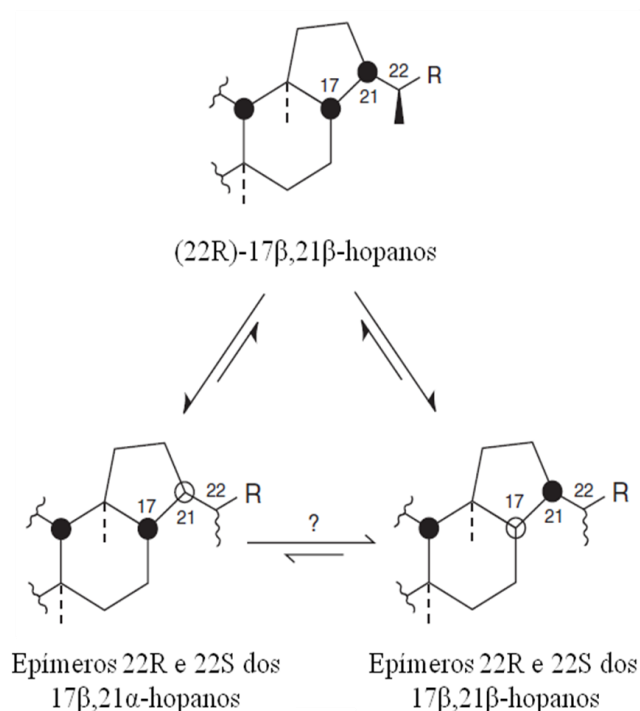


Figura 14 - Arranjo espacial entre os isômeros dos hopanos. Adaptado de Killops & Killops (2005).

Dentre os isômeros mencionados, apenas os com configuração 21 β (H) são de fato chamados de hopanos, sendo que os com arranjo 21 α (H) são denominados moretanos (Killops & Killops, 2005). Os moretanos apresentam uma estabilidade térmica intermediária, diferente da dos hopanos que são mais estáveis em ambiente geológico, por assumir uma configuração estereoquímica termodinamicamente mais favorável (Peters & Moldowan, 1993).

O carbono 22 dos hopanos é um centro quiral que admite duas configurações, chamadas 22R e 22S, onde a configuração 22R é gerada por biossíntese. Com o incremento térmico os isômeros 22R se convertem para o arranjo 22S que é termicamente mais estável, ou seja, tem maior compatibilidade com as condições catagenéticas (Peters et al., 2005). A Figura 14 mostra uma síntese dos arranjos espaciais destes isômeros e dos equilíbrios estabelecidos entre eles.

Estes isômeros atingem um equilíbrio de abundância relativa (22S/22R) aproximadamente iguais (Killops & Killops, 2005). Com o progresso das condições diagenéticas (mudanças físico-químicas) existe uma tendência progressiva de formação de isômeros específicos, como ilustrado na Figura 15.

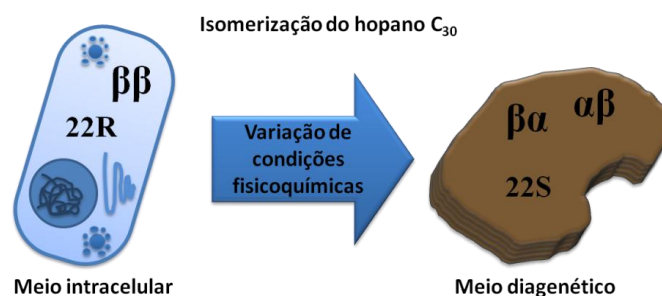


Figura 15 - Isomerização do hopano C_{30} , do meio celular para o meio geológico.

Alguns compostos com estruturas semelhantes a dos hopanos são observados em óleos e rochas geradoras. Entre eles se destacam o $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm) e o $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (Figura 16), que são indicadores de condições de sedimentação e evolução térmica (Peters & Moldowan, 1993).

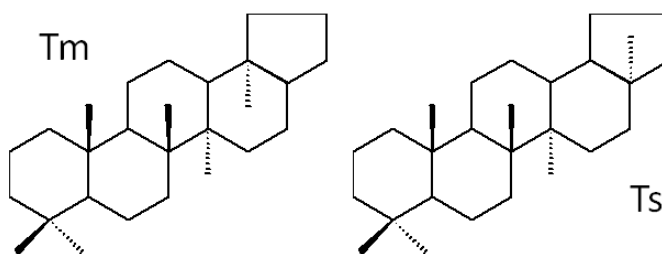


Figura 16 - Fórmulas estruturais do Tm e Ts.

Na catagênese estes compostos se apresentam com estabilidades térmicas distintas, onde Tm é menos estável que o Ts (Seifert & Moldowan, 1981). A razão $Ts/(Ts+Tm)$ se mostra também sensível à reações catalisadas por argilas, onde autores observaram que esta razão tem comportamento anormalmente baixo em óleos de origem carbonática quando são comparados a óleos gerados em folhelhos (McKirdy et al., 1983; Rullkötter et al., 1990, 1994; Prince et al., 1994).

Nos cromatogramas do íon m/z 191, os terpanos tetracíclicos podem facilmente coeluir com Tm e Ts, acarretando em um valor inconfiável para esta razão. O monitoramento do Tm e Ts por meio do íon m/z 370 pode contornar este problema. Salvas as limitações, esta razão é largamente utilizada como parâmetro de maturação da matéria orgânica, tanto em óleos quanto em rochas geradoras.

Existem também alguns compostos com estruturas bastante similares as dos hopanos, com o caso do $18\alpha(H)$ -28,30-bisnorhopano. Este composto é observado com maior frequência em matéria orgânica depositada em ambientes anóxicos. Outro exemplo é o $17\alpha(H)$ -25-norhopano, que se faz presente em óleos com alto grau de biodegradação (Peters & Moldowan, 1993).

Esteranos

Os esteróis são compostos facilmente observados na grande maioria das plantas superiores e algas, contudo são mais raros em organismos procariontes. Eles são um componente importante na composição das membranas celulares de seres eucariontes (Waples & Machihara, 1991; Peters & Moldowan, 1993). Os precursores dos esteranos são esteróis distintos, porém estruturalmente semelhantes, sendo observados em diversos organismos fotossintetizantes. Na diagênese se convertem em esteranos, os quais são mais estáveis em ambiente geológico (Waples & Machihara, 1991).

Os esteranos formam uma série homóloga a partir do carbono 24, originando assim quatro esteranos regulares, a saber, o colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}), sitostano (C_{29}) e o 24-n-propil-colestano (C_{30}) (Figura 17). Os esteranos C_{28} e C_{29} também podem ser denominados de 24-metilcolestano e 24-etilcolestano, respectivamente (Waples & Machihara, 1991).

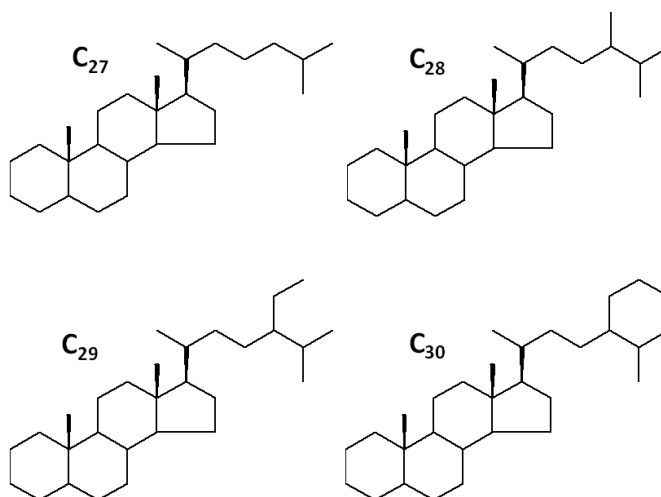


Figura 17 - Estruturas do colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}), sitostano (C_{29}) e 24-n-propilcolestano (C_{30}).

Esteranos regulares podem ser identificados através do íon m/z 217, que representa a fragmentação do esterano no anel D (Figura 18). Porém as fragmentações nos anéis C e na cadeia lateral também são comuns, gerando os íons m/z 149 e m/z 259 (Peters e Moldowan, 1993).

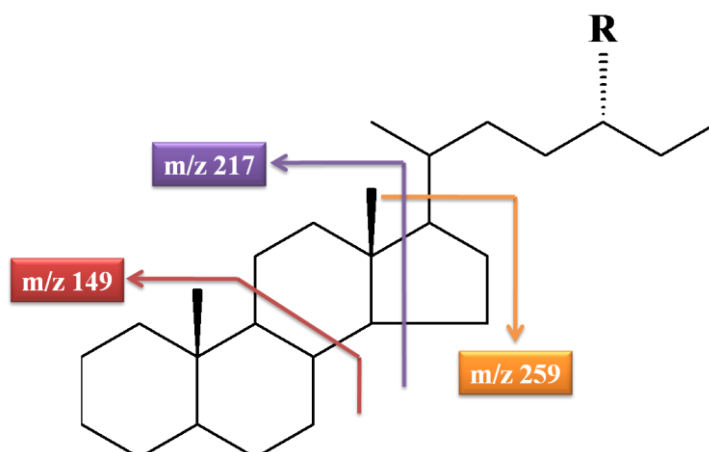


Figura 18 - Esquema de fragmentação dos esteranos em seus íons característicos.

As moléculas dos esteranos formam uma sequência estereoquímica de isômeros, onde a configuração biológica inicial dos esteróis $5\alpha(\text{H})$, $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$, 20R é mantida quando estes são convertidos em esteranos regulares. Inicialmente apenas a configuração $\alpha\alpha\alpha\text{R}$ existe, mas com o incremento de temperatura na fase diagenética, a estrutura inicial é convertida em isômeros termicamente mais estáveis, mudando de $\alpha\alpha\alpha\text{R}$ para $\alpha\alpha\alpha\text{S}$. Na mesma faixa de temperatura que se inicia a isomerização dos esteranos 20R em 20S , inicia-se outro processo de isomerização de esteranos regulares, que formam os isômeros $\alpha\beta\beta\text{R}$ e $\alpha\beta\beta\text{S}$ (Peters & Moldowan, 1993). O equilíbrio químico é alcançado em ambiente geológico, onde os isômeros “ $\alpha\alpha\alpha\text{R}$ ”, “ $\alpha\alpha\alpha\text{S}$ ”, “ $\alpha\beta\beta\text{R}$ ” e “ $\alpha\beta\beta\text{S}$ ”, atingem a proporção de 1:1:3:3 (Peters & Moldowan, 1993) (Figura 19). Estes dados foram reproduzidos em laboratório, através do aquecimento do isômero $\alpha\alpha\alpha\text{R}$ de esteranos com catalisadores de platina-carbono, atingindo-se as mesmas proporções entre os isômeros observados em ambiente geológico (Seifert & Moldowan, 1981).

Existe um predomínio dos colestanos, ergostanos e estigmastanos (C_{27} , C_{28} , e C_{29} , respectivamente) em óleos e rochas geradoras. No entanto, podem ocorrer esteranos na faixa de C_{18} até o C_{30} (Mackenzie et al., 1982). Vale ressaltar que a distribuição de esteranos é afetada majoritariamente pela origem da matéria orgânica e pela evolução térmica da mesma. Os colestanos podem ser indicativos de predomínio de organismos fitoplantônicos marinhos, os ergostanos que comumente estão em menor abundância, podem indicar uma contribuição algálica lacustre e, por fim, os estigmastanos apontam para uma forte contribuição de matéria orgânica terrestre (Huang & Meinschein, 1978, 1979).

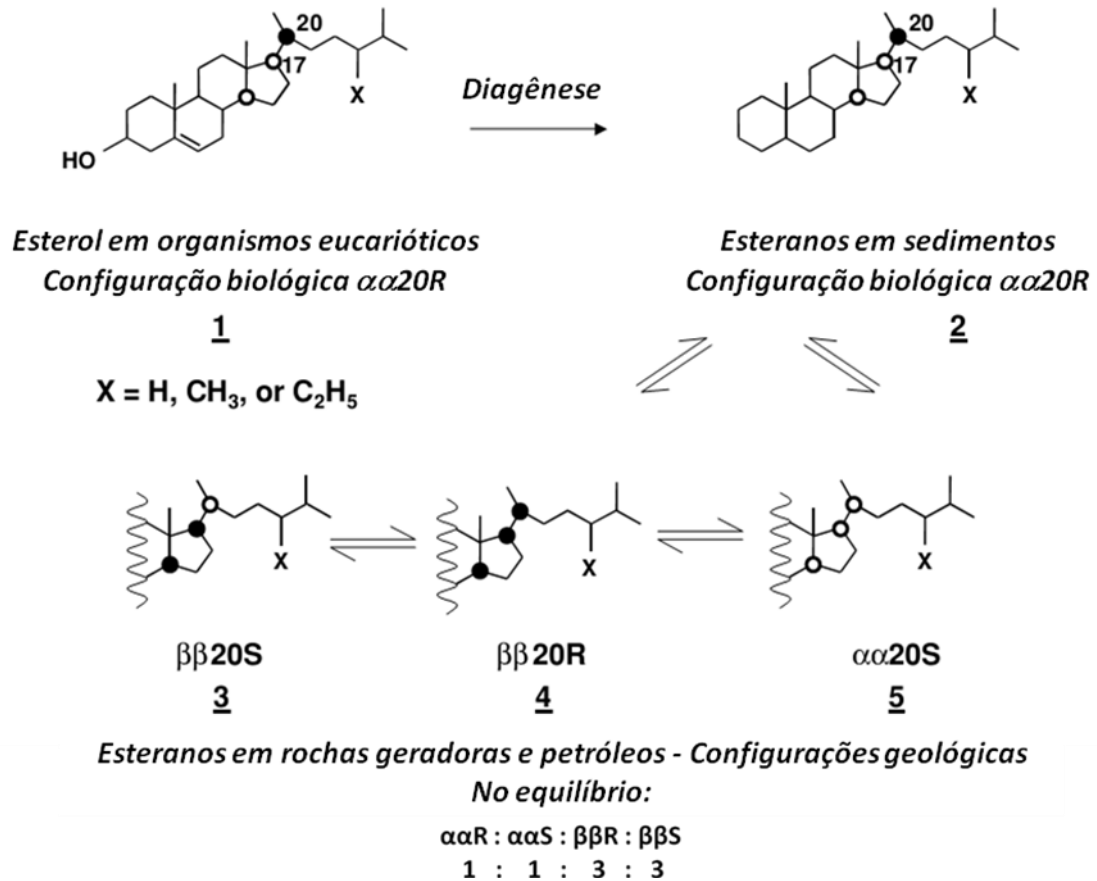


Figura 19 - Razões de equilíbrio para isômeros dos esteranos e modificações estereoquímicas durante a diagênese/catagênese. Adaptado de Peters & Moldowan, 1993

Diasteranos

Os diasteranos (Figura 20), ou esteranos rearranjados, são formados em ambientes ácidos, por meio de reações de conversão dos esteróis catalisadas por argilas, formando os diasteranos C_{27} , C_{28} , C_{29} e C_{30} . Os diasterenos são reduzidos a diasteranos apresentando maior abundância do estereoisômero 13α , $17\beta(H)$ $20S$ e $20R$ em relação ao 13β , $17\alpha(H)$ $20S$ e $20R$ (Peters & Moldowan, 1993). Desta forma, em ambientes carbonáticos de condições anóxicas e com baixo teor de argilas são observadas baixas razões diasteranos/esteranos (Peters & Moldowan, 1993). Os diasteranos são mais refratários que os esteranos regulares, sendo assim menos susceptíveis aos processos naturais de biodegradação e craqueamento térmico (Lisboa, 2006), tornando-se bem mais evidentes em matéria orgânica maturada ou biodegradada.

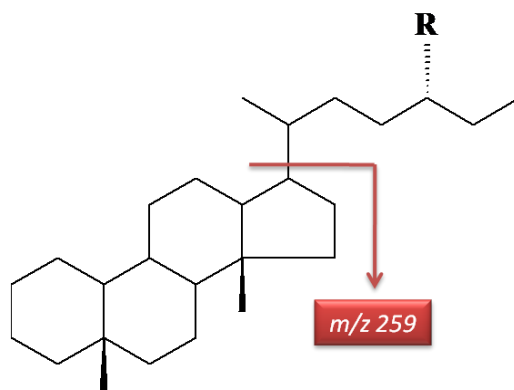


Figura 20 - Fórmula estrutural dos diasteranos e a fragmentação que gera o íon m/z 259.

Hidrocarbonetos aromáticos com aplicação geoquímica

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) possuem por característica dois ou mais anéis aromáticos condensados, que podem ou não estar substituídos por cadeias alifáticas. A síntese deste tipo de composto está fortemente associada à contribuição petrolítica, porém pode ocorrer de maneira discreta por síntese biótica, por plantas, fungos e bactérias (Law & Biscaya, 1994). O estudo destes compostos tem mostrado que é possível obter muitas informações a respeito da contribuição de matéria orgânica precursora, levando a correlações rocha-óleo e óleo-óleo e também inferências quanto à maturação (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b). Os HPAs petrogênicos apresentam de maneira geral dois ou três anéis aromáticos em suas estruturas, estando presentes em amostras de óleo bruto e betumes. São representados pelo naftaleno, fenantreno, antraceno (Figura 21) e seus respectivos derivados alquilados, sendo comum a ocorrência de compostos sulfurados ou oxigenados (Neff, 1979).

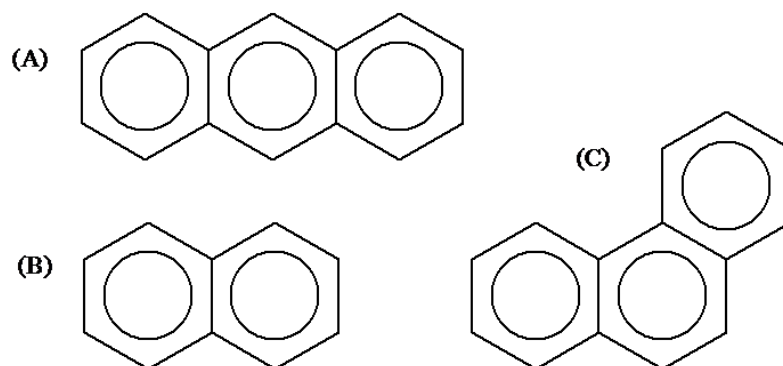


Figura 21 - Estruturas do antraceno (A), naftaleno (B) e fenantreno (C).

Naftaleno, fenantreno e seus alquilderivados

Para a determinação de parâmetros geoquímicos com base no naftaleno e seus alquilderivados são realizados os monitoramento dos íons m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 170 e m/z 184, que correspondem ao naftaleno, metilnaftalenos, dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos, tetrametilnaftalenos, respectivamente. Podem existir em betume e óleo alguns isômeros do naftaleno que não ocorrem naturalmente nos seus organismos precursores, sendo estes formados a partir de processos de isomerização e metilação, conforme exposto por Radke et. al. (1982a) e Alexander et. al. (1985). A Figura 22 exemplifica a progressiva metilação do naftaleno, convertendo-o em metil, dimetil, trimetil e tetrametilnaftalenos respectivamente. As abundâncias destes compostos variam de acordo com o tipo de ambiente deposicional em que a rocha geradora estava submetida.

Van Aarssen et. al. (1999) mostra que alguns derivados de plantas superiores e micro-organismos, como os sesqui e triterpenoides, são os principais precursores do naftaleno e seus alquilderivados.

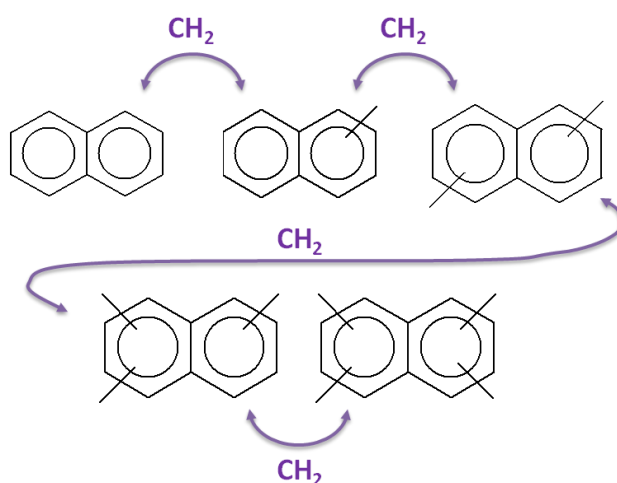


Figura 22 - Metilação progressiva do naftaleno, gerando isômeros dos metilnaftalenos, dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos, tetrametilnaftalenos.

A presença de 1,6-dimetilnaftaleno (1,6-DMN) e 1,2,7-trimetilnaftaleno (1,2,7-TMN) pode ser um indicativo de contribuição de matéria orgânica terrestre, onde Radke et al. (1990, 1994) e Van Aarssen et al. (1992) observaram uma elevada abundância relativa de 1,6-DMN em amostras terrestres e Rowland et al. (1984) obteve mesma conclusão para o 1,2,7-TMN.

Foi observada também que a presença de 1,2,7-TMN está associada à matéria orgânica proveniente de plantas superiores (angiospermas), trazendo informações quanto à idade da matéria orgânica (Radke et al., 1990).

A abundância relativa de naftaleno e alquilderivados é pequena em matéria orgânica imatura, sendo que a determinação da razão 2-metilnaftaleno/1-metilnaftaleno (RMN) traz informações quanto à maturação da mesma (Radke et al., 1982b).

Radke et al. (1982a, 1982b) e Alexander et al. (1985) estabeleceram cinco razões para os dimetilnaftalenos (DMN) úteis para análise da evolução térmica, a saber: Razão (2,6-DMN +2,7-DMN)/1,5-DMN (RDMN1), Razão 2,7-DMN /1,8-DMN (RDMN2), Razão 2,6-DMN /1,8-DMN (RDMN3), Razão 1,7-DMN /1,8-DMN (DMN4), Razão 1,6-DMN /1,8-DMN (RDMN5). A Razão 2,3,6-TMN/(1,4,6-TMN +1,3,5- TMN) proposta por Alexander et al. (1985), também é utilizada para monitorar a evolução térmica de uma amostra.

Fenantreno e metilfenantrenos (MF) são derivados de esteroides e triterpenoides (Greiner et al., 1976) e através do monitoramento dos íons m/z 178 e m/z 192, respectivamente, pode-se identificá-los em um cromatograma. Assim como ocorre com o naftaleno, a presença de alquilderivados do fenantreno é um indicativo de contribuição de matéria orgânica terrestre conforme Budzinski et al. (1995) expôs. Este mesmo autor aponta que a origem da matéria orgânica afeta a distribuição dos metilfenantrenos, de modo que as amostras de origem terrestre têm maior abundância de 1-MF e 2-MF, e matéria orgânica marinha apresenta maior contribuição de 9-MF e valores mais baixos de 3-MF e 2-MF. Os metilfenantrenos podem possuir configuração α ou β , no primeiro caso o radical está nos carbonos 1 ou 9 da estrutura do fenantreno, enquanto no segundo caso o radical fica ligado aos carbonos 2 ou 3.

A evolução geológica de uma bacia leva a um incremento no processo de maturação de modo que as concentrações relativas de 2-MF e 3-MF se elevam em relação às concentrações de 1-MF e 9-MF. Isso ocorre devido à configuração β dos isômeros ser termodinamicamente mais estável que a configuração α . (Radke et al., 1986; Budzinski et al., 1993). Radke et al. (1982a, 1982b) propôs a Razão 2-MF /1-MF (RMF) como parâmetro de maturação, e posteriormente Radke & Welte (1983) propuseram as razões IMF1 e IMF2 respectivamente representadas por:

$$\frac{1,5(2\text{-MF} + 3\text{-MF})}{(F + 1\text{-MF} + 9\text{-MF})}$$

$$\frac{1,89(2\text{-MF} + 3\text{-MF})}{F + 1,26(1\text{-MF} + 9\text{-MF})}$$

A matéria orgânica terrestre costuma apresentar maior abundância relativa de 2,6-dimetilfenantreno e 2,7-dimetilfenantreno, e de maneira comparativa, as matérias orgânicas de origem marinha e betumes apresentam baixos valores para estes compostos (Budzinski et al.,

1993). Budzinski et al. (1995) propôs que óleos com contribuição terrestre tendem a ter maiores concentrações de 1,2,6-trimetilfenantreno, 1,2,7-trimetilfenantreno e 1,2,8-trimetilfenantreno, e os óleos com contribuição predominantemente marinha tendem a possuir uma maior abundância de 1,3,9-trimetilfenantreno, 1,6,9-trimetilfenantreno, 1,2,9-trimetilfenantreno e 1,7,9+1,3,8-trimetilfenantrenos.

Dibenzotiofenos e alquidibenzotiofenos

A identificação de alquilderivados do dibenzotiofenos se dá a partir do monitoramento dos íons m/z 198, m/z 212 e m/z 226, correspondendo aos metildibenzotiofenos, dimetildibenzotiofenos e trimetildibenzotiofenos. Dibenzotiofenos são indicadores de ambiente fortemente redutor e de alta salinidade, e seus alquilderivados são utilizados para caracterizar origem deposicional da matéria orgânica, onde o incremento de salinidade causa um aumento alquilação dos derivados (Radke et al., 1982a, 1982b). O 4-metildibenzotiofeno (Figura 23) é apontado como o alquilderivado mais abundante em matéria orgânica de origem terrestre.

Várias razões utilizando metildibenzotiofenos e dimetildibenzotiofenos foram definidas por Radke et al. (1986) e Radke (1988) onde, a Razão 4-metildibenzotiofeno/Fenantreno (RMD), Razão 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno (RMDBT4-1), Razão 2,4-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno (RDMDBT2,4/1,4) e Razão 4,6-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno (RDMDBT4,6/1,4) podem ser utilizadas como parâmetro de maturação.

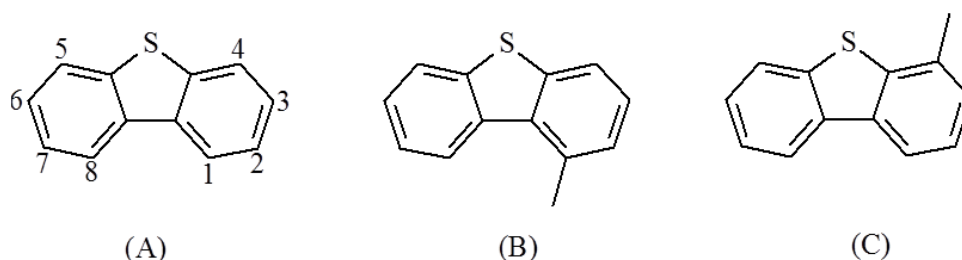


Figura 23 - Estruturas do dibenzotiofeno (A), 1-metildibenzotiofeno (B) e 4-metildibenzotiofeno (C).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGEM E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

Devido à intensa exploração de gipsita que ocorre na região do pólo gesseiro, as amostras de folhelhos puderam ser obtidas nas frentes de lavra de minas em distintas posições geográficas da bacia. Estes folhelhos conservaram suas características originais, selados e protegidos das intempéries meteorológicas e efeitos antropogenéticos pelas camadas sobrejacentes, conservando com isso seu percentual original de matéria orgânica, bem como a sua composição química original. A coleta das amostras se deu de forma manual, visando porções resguardadas dos afloramentos onde os folhelhos se mostraram mais enegrecidos.

Folhas de alumínio foram utilizadas para o manuseio, embalagem e armazenamento das amostras, de modo a prevenir contaminação. As coordenadas de coleta das amostras são apresentadas na Tabela 4, com as siglas utilizadas para identificação de cada amostra. Um mapa de localização dos pontos de coleta é fornecido no Anexo I.

Tabela 4 - Coordenadas UTM para os pontos de coleta das amostras analisadas.

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

As amostras apresentam características bastante semelhantes. São folhelhos negros, com lâminas de gipsita centimétricas que são menos comuns na parte basal dos afloramentos e se tornam mais frequentes à medida que se chega ao topo da camada, culminando no desaparecimento do folhelho e surgimento de um pacote evaporítico. A Figura 25 mostra um afloramento na Mineração Pedra Branca. Notam-se as lentes centimétricas de gipsita em meio ao pacote de folhelhos.

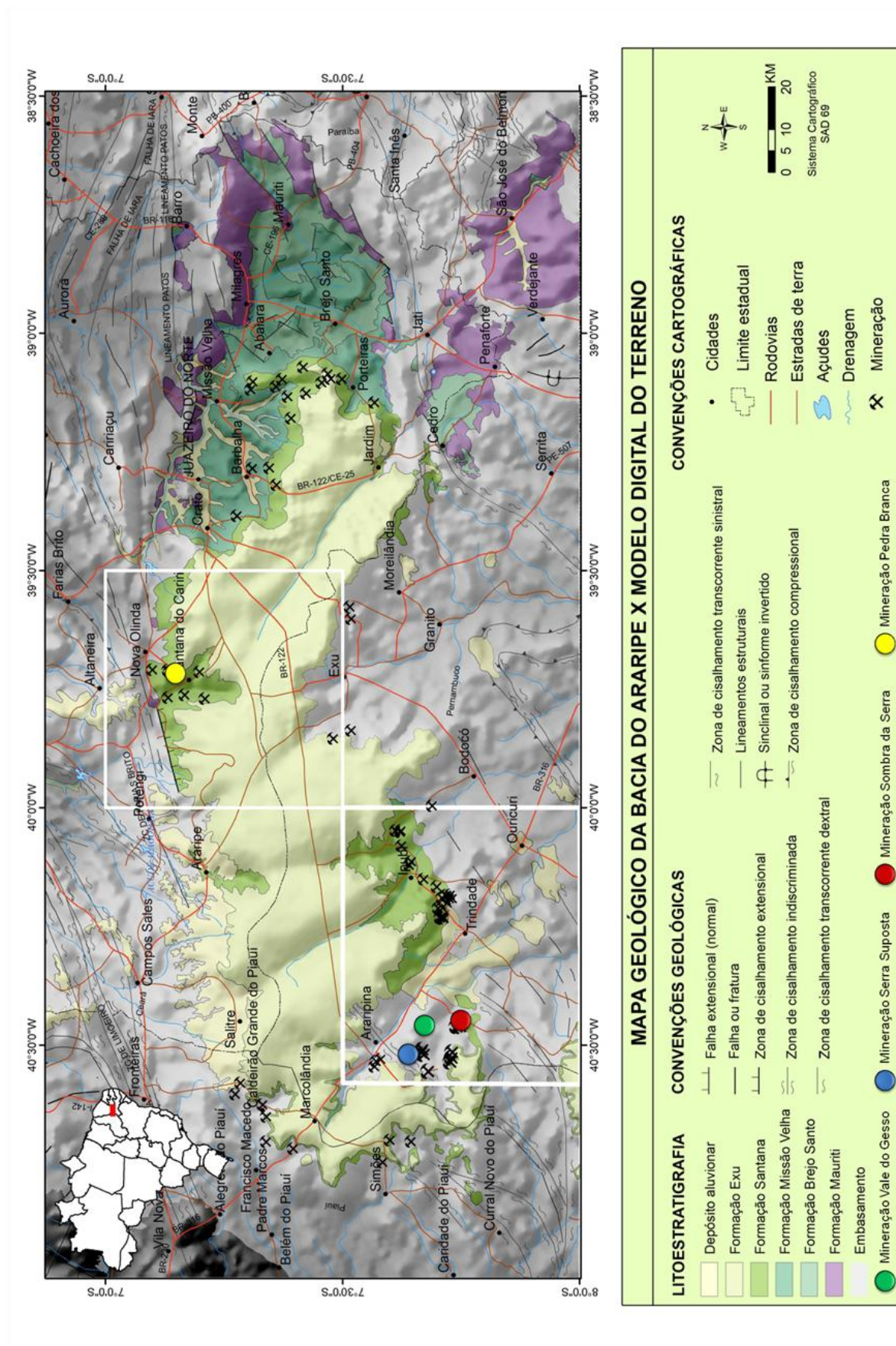


Figura 24 - Mapa geológico simplificado com indicação dos pontos amostrados neste estudo. Adaptado de Miranda, 2012.



Figura 25 - Fotografia de afloramento típico da Formação Ipubi contendo Folhelhos negros com os veios de gipsita destacados em tracejado vermelho.

Estes folhelhos por vezes apresentam zonas ligeiramente mais enegrecidas, indicando um maior acumulo de matéria orgânica no local, e zonas centimétricas de argilitos, com menor concentração de compostos orgânicos. Pacotes margosos também ocorrem com espessuras decimétricas nestes folhelhos.

A descrição destes folhelhos como folhelhos pirobetuminosos é plausível, uma vez que em alguns níveis a abundância de betume livre é elevada o suficiente para promover sua combustão quando estimulado por uma chama. Em todos os afloramentos das amostras estudadas neste trabalho foi observada a presença de fósseis, que vão de fragmentos vegetais a macro-fósseis representados por peixes.

4.2. LAVAGEM DO MATERIAL UTILIZADO

Todas as vidrarias e materiais utilizados passaram por um método de limpeza que consistiu em:

- Lavagem com água corrente e detergente neutro, seguida de banho em solução de Extran[®] 5% por um período de 24 h para remoção de qualquer resíduo orgânico.
- Enxágue do material em água corrente, seguido por enxágue com água destilada.
- Secagem em temperatura ambiente para a vidraria volumétrica e secagem em estufa, por 24 h a 105 °C para as demais vidrarias.
- Rinsagem de todo o material com diclorometano.

4.3. SOLVENTES E VIDRARIAS

Os solventes utilizados foram n-hexano, diclorometano e metanol (Sigma-Aldrich[®]), todos com grau de pureza adequado ao trabalho cromatográfico.

As vidrarias e demais materiais utilizados foram:

- Pipetas Pasteur
- Funil analítico
- Provetas de 10 mL
- Vidro de relógio
- Balões de fundo redondo, de 50 mL
- Balões de fundo chato, de 150 mL, para o extrator Soxhlet
- Sistema de extração Soxhlet, com condensador
- Béqueres de 5, 10 e 50 mL
- Coluna de vidro para cromatografia líquida (15 cm x 0,5 cm)
- Mantas de aquecimento
- Suporte universal, com garra
- Espátulas de aço inox

4.4. ANÁLISES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O procedimento de análise de carbono orgânico total (COT) foi realizado nas dependências do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, iniciado-se com a maceração das amostras manualmente, utilizando gral de ágata e pistilo (Figura 26). As amostras fracionadas foram peneiradas em peneira Bertel[®] de 80 Mesh e subsequentemente acomodadas em recipientes de acrílico com capacidade de dez gramas para posterior pesagem. Todo material utilizado na preparação das amostras foi rinsado com solução hidro-alcoólica de etanol 92,5°GL e secos com auxílio de jato de ar comprimido, antes e entre as amostras. Em seguida, aproximadamente 250 mg de amostra triturada foram transferidos para barquetes de cerâmica previamente pesados.



Figura 26 - Materiais utilizados para maceração das amostras para posterior análise de COT e Pirólise Rock-Eval.

Os barquetes de cerâmica com as amostras foram então colocados em suportes de polipropileno e acomodados em uma bandeja de Pyrex[®], sendo em seguida levados a um banho em solução ácida de HCl:H₂O na proporção 1:1, (v:v), tomando-se o cuidado para que

o nível da solução não ultrapassasse as bordas dos barquetes acarretando perda de amostra. As amostras foram mantidas na solução ácida por 12 horas. Após este período a solução ácida foi descartada e os barquetes foram lavados com água destilada por cinco vezes consecutivas para eliminação dos cloretos formados no processo de acidificação, sendo a primeira lavagem com água destilada a ponto de fervura e as demais em temperatura ambiente (Figura 27).



Figura 27 - Barquetes com amostras após procedimento de acidificação e lavagem.

Terminados os processos de acidificação e lavagem, os barquetes foram deixados a escoar o excesso de água por alguns minutos e levados para um banho de luz, para serem secos por mais 12 horas.

Com as amostras secas foi feita uma segunda pesagem e em seguida os barquetes foram posicionados em um sistema de análise elemental LECO®, modelo SC-632. Foi utilizada uma amostra padrão de solo (*Soil and Ore Standards, Part. No. 502-308*) com valores de carbono e enxofre conhecidos (%C=2,5–3,5; %S=0.015–0.3), fornecidos pelo fabricante do aparelho, além de duplicatas de algumas amostras. Os resultados destas aferições se mostraram satisfatórios, ficando dentro dos limites de precisão e exatidão do equipamento. A temperatura de queima no forno foi de 1350°C.

4.5. ANÁLISES POR PIRÓLISE ROCK-EVAL

As amostras foram trituradas e peneiradas em peneira Bertel[®] de 80 Mesh utilizando-se os mesmos processos de limpeza efetuados na preparação das amostras para análise de COT. Entre 8-20 mg de amostra (calculados a partir dos valores de COT obtidos previamente) foram dispostos em cadinhos de aço inoxidável com tampas porosas, com capacidade máxima de 100 mg e levados com o auxílio de pinças de aço aos suportes do pirolisador.

A análise utilizou um pirolisador modelo Rock-Eval II (Vinci Technologies) e metodologia proposta por Espitalié et al. (1977), utilizando-se atmosfera inerte de hélio de alta pureza, com temperatura inicial de 300°C por 3 minutos e posterior incremento térmico à uma razão de 25°C/min até atingir a temperatura alvo de 650°C, mantendo a isoterma por 3 minutos para aquisição extra.

4.6. EXTRAÇÃO DOS BETUMES

Para extração do betume, foram utilizadas as dependências do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMar) da Universidade Federal de Pernambuco, onde, os folhelhos foram previamente triturados em um moinho de bolas de ágata modelo Pulverisette 7[®] (Fritsch[®]) por 15 minutos a 500 rpm. Para garantir a não contaminação das amostras, as bolas de ágata foram lavadas e rinsadas com diclorometano entre as triturações das amostras. Os betumes foram extraídos com uso de extrator Soxhlet por um período de 24 h, utilizando em torno de 70 mL de diclorometano como solvente. Foram utilizados 15 g de folhelho em cada extração. Após a extração, o betume obtido foi concentrado por meio da evaporação do solvente em um rotaevaporador sob pressão reduzida, a uma temperatura de 40°C. A massa de betume extraída de cada amostra foi determinada em balança analítica. A Figura 28 mostra o processo de extração de betume via extrator Soxhlet em andamento.



Figura 28 - Extração dos betumes utilizando extrator Soxhlet.

4.7. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA EM COLUNA DE VIDRO E FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Utilizou-se em torno de 2,5 g de sílica gel ativada transferida para a coluna por meio de suspensão em 10 mL de *n*-hexano. Foram utilizadas pastilhas de sílica para transferência do betume para o topo da coluna cromatográfica, com a adição de 100 mg de amostra a 0,5 g de sílica-gel. A sílica-gel (0,063-0,200 mm, Merck®) foi ativada por 24 h a 110 °C.

As amostras foram fracionadas por meio da eluição com 12 mL *n*-hexano, 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2) e 10 mL de diclorometano:metanol (9:1), seguido de 5 mL de metanol, obtendo-se assim as frações de hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares (NSO), respectivamente. Cada fração foi recolhida separadamente em balões volumétricos e o excesso de solvente das mesmas foi evaporado em rotaevaporador. A Figura 29 mostra o processo de fracionamento em andamento. Após isto, foi feita a transferência dessas frações para frascos de 1,5 mL previamente pesados, utilizando diclorometano como solvente. O solvente foi então evaporado em temperatura ambiente. Posteriormente os frascos foram pesados e as massas de cada fração foram obtidas.



Figura 29 - Fracionamento do betume por cromatografia líquida em coluna de sílica.

4.8. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Para a análise das frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram utilizadas as dependências do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade Federal de Pernambuco, onde as amostras foram injetadas num cromatógrafo a gás modelo Agilent 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Single quadrupolo modelo 5975C. Utilizou-se coluna capilar de sílica fundida HP5MS (Agilent, 30 m, 25 mm d.i., 0,25 μ m d.f.).

A temperatura foi programada da seguinte forma: 70°C de temperatura inicial, com taxa de aquecimento de 20°C/min, até uma temperatura de 170°C, seguindo uma taxa de aquecimento 2°C/min até temperatura final de 310°C, mantendo a isoterma por 5 min. Temperatura do injetor foi de 290 °C e do detector de 310 °C. A injeção foi feita sem divisão de fluxo, utilizando-se hélio como gás carreador. Ionização por impacto de elétrons a 70 eV. A análise foi realizada por modo de varredura linear (SCAN) entre 50-580 Da. O volume de amostra injetada foi de 2 μ L.

As condições de análises para as frações de compostos aromáticos foram: temperatura do forno mantida a 40°C por 5 min, programação de temperatura de 40°C à 300°C, 4°C/min,

mantendo em isoterma por 10 min, temperatura do injetor a 290°C e do detector de 310 °C. Injeção de 2 µL da amostra, sem divisão de fluxo e ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

As frações de compostos aromáticos foram analisadas por varredura linear na faixa de 50-580 Da e por monitoramento seletivo de íons (MSI). Os íons monitorados são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Tabela de compostos e respectivos íons analisados por MSI.

Compostos	Íons (m/z)
Naftaleno	128
Metilnaftalenos	142
Dimetilnaftalenos	156
Trimetilnaftalenos	170
Tetrametilnaftalenos e Dibenzotiofeno	184
Metildibenzotiofenos	198
Dimetildibenzotiofenos	212
Trimetildibenzotiofenos	226
Fenantreno	178
Metilfenantrenos	192

5. RESULTADOS E DISSCUSSÃO

5.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As amostras dos folhelhos analisados apresentaram valores elevados de COT (Tabela 6), variando entre 17,2 e 28,6% e com baixos teores de carbonatos. A fração inorgânica corresponde ao complemento deste valor à 100%, ou seja, variam de 82,8 a 71,4%.

Tabela 6 - Valores de COT obtidos para as amostras analisadas.

Amostra	COT (%)
VG-02	25,40
SSE-01	28,60
PB-05	18,90
SSU-01	17,20

Os valores de COT obtidos para as amostras de folhelhos da Formação Ipubi mostram que estas rochas possuem uma abundância muito elevada de matéria orgânica, ultrapassando

largamente a faixa de concentração de 1% matéria orgânica para elas sejam consideradas rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos. Isso torna a quantidade de matéria orgânica (em média 22,5%) destes folhelhos mais que o suficiente para considerá-los como rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos.

Os valores de matéria orgânica disponíveis nestes folhelhos são reflexo de excelentes condições paleoambientais durante a deposição, sendo influenciados diretamente por índices de pH e Eh, anoxia, níveis de evolução geológica, aporte de sedimentos, taxa de sedimentação e biomassa disponível (Tissot & Welte, 1984). Valores elevados de COT já foram reportados para folhelhos da Formação Ipubi anteriormente em valores que ultrapassam 10% (Neumann et al., 2003; Delgado, 2012).

5.2. PIRÓLISE ROCK-EVAL

Os resultados obtidos pela Pirólise Rock-Eval (Tabela 7) mostram valores de S1 variando entre 1,61 a 6,45 mg HC/g Rocha, valores de S2 entre 106,33 e 192,27 mg HC/g Rocha e S3 entre 2,14 e 6,55 mg CO₂/g COT. A amostra SSE-01 mostrou maiores valores de S1 e S2 entre as demais, com o menor S1 observado na amostra PB-05 e o menor S2 na amostra SSU-01. Para o pico S3, o valor mais alto foi encontrado para a amostra VG-02.

Os valores do índice de hidrogênio (IH) variam de 571,53 a 672,27 mg HC/g COT, com as amostras VG-02 e SSE-01 apresentando valores mais elevados, e T_{max} menores que as PB-045 e SSU-01. O índice de produção (IP) foi o mesmo para amostras VG-02 e SSE-01. Para a amostra PB-05 obteve-se o menor valor, 0,015.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos através de Pirólise Rock-Eval e valores de IH e IO.

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

Os valores de S1 apresentados apontam para um volume bom a excelente de betume nos folhelhos da Formação Ipubi analisados nesse trabalho. Os valores de S2 mostram um folhelho com excelente potencial gerador de hidrocarbonetos, como valor médio de 143,45 mg de hidrocarbonetos gerados por grama de rocha. De fato, pode-se afirmar que os folhelhos da Formação Ipubi são ricos e bem conservados no tocante à matéria orgânica.

A partir dos valores de IH e IO (Tabela 7) obtidos para as amostras, confeccionou-se um diagrama de Van Krevlen (Espitalié, 1985) para caracterizar o tipo de matéria orgânica que gerou estes acúmulos de hidrocarbonetos nos folhelhos das Formação Ipubi (Figura 30). Desta forma, pode-se determinar o querogênio do Tipo I para todas as amostras. Na Figura 30 nota-se que existe uma boa similaridade entre as amostras investigadas quanto à classificação do tipo de matéria orgânica para os folhelhos analisados. Este tipo de matéria orgânica é caracterizado por ser rico em compostos alifáticos, derivados majoritariamente de lipídeos provenientes de algas ou ambientes com presença acentuada de bactérias, geralmente estando relacionados à ambientes lacustres. Esse tipo de matéria orgânica apresenta uma razão H/C alta e é associado a um elevado potencial de geração de hidrocarbonetos (Killops & Killops, 2005).

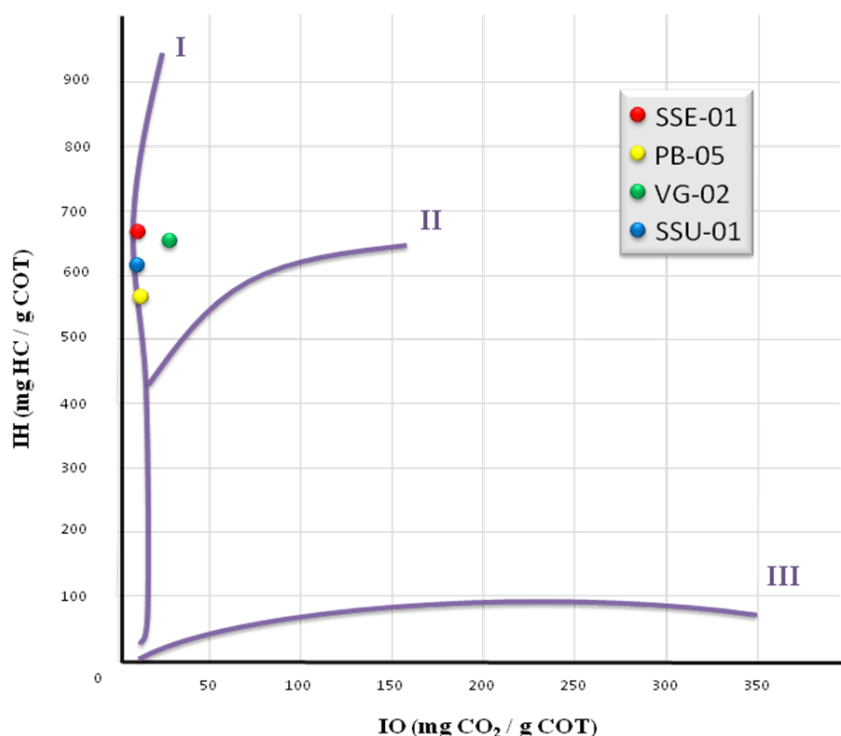


Figura 30 - Diagrama de Van Krevlen para os folhelhos da Formação Ipubi.

Segundo Peters & Cassa (1994), os valores de IH e IO obtidos para as amostras (Tabela 7) são compatíveis com o Tipo I de matéria orgânica, onde os valores de IH são maiores que 600 mgHC/gCOT e IO superiores à 15 mgCO₂/gCOT apresentados anteriormente na Tabela 3.

A amostra PB-05 apresenta valores de IH compatível com matéria orgânica Tipo II, contudo em diagrama de Van Krevlen se posiciona como sendo Tipo I. Para esta amostra os valores de S2/S3 são de 36,37 levando a mesma a classificação de Tipo I.

À medida que aumenta o índice de hidrogênio dos folhelhos os valores dos COT tendem a subir (Lisboa, 2006). Esta relação pode ser observada em um diagrama IH *versus* COT, como mostrado na Figura 31.

Com a evolução térmica de uma rocha, ocorre uma transformação de querogênio em betume através do craqueamento de moléculas complexas e de alta massa molecular em moléculas mais simples e mais estáveis termicamente. Esta conversão causa uma progressiva queda nos valores de S2 à medida que o processo se intensifica e moléculas cada vez mais complexas são craqueadas. O progressivo aumento de S1, pico que representa os hidrocarbonetos livres na rocha, está sujeito a queda em seu valor em decorrência de uma possível migração de hidrocarbonetos da uma rocha geradora para uma rocha reservatório. No caso dos folhelhos da Formação Ipubi estão capeados por uma rocha selante, de modo que, mesmo se houvesse geração em volume suficiente, este betume ficaria provavelmente retido no folhelho por influência do pacote evaporítico sotoposto.

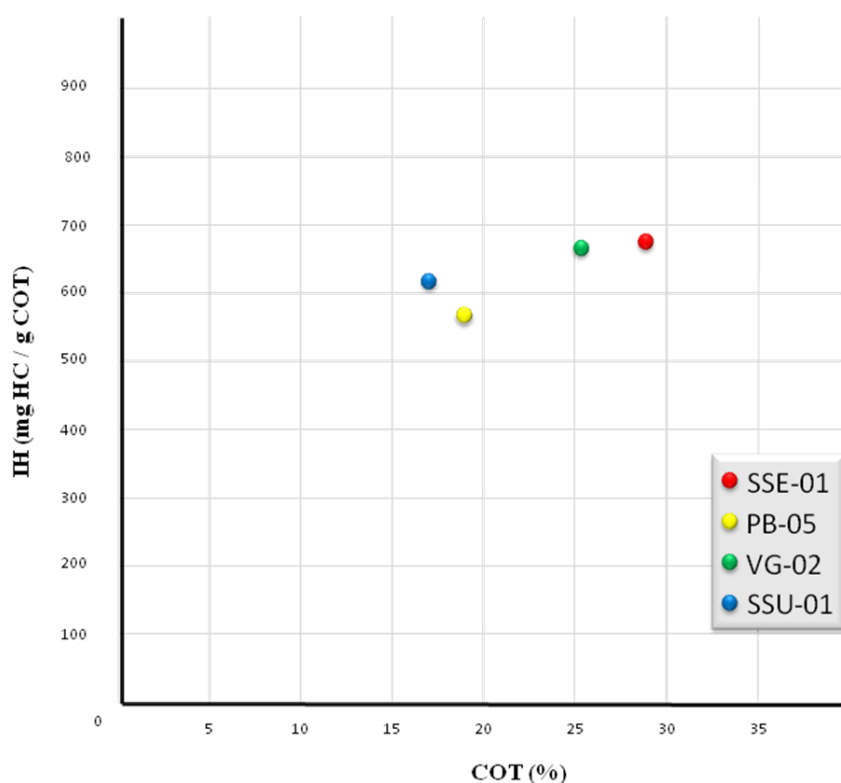


Figura 31 - Diagrama IH *versus* COT para folhelhos de Formação Ipubi.

O potencial de geração de hidrocarbonetos é facilmente observado em um diagrama S2 *versus* COT, onde o ao se exporem estes valores para os folhelhos estudados, observa-se um aumento linear entre as relações de COT e potencial gerador. Este comportamento linear leva à dedução de que estes folhelhos foram submetidos a um grau de maturação bastante semelhante, como observado na Figura 32.

Como ocorre uma conversão de S2 em S1, o S1 atual da rocha é fruto de uma fração do S2 previamente convertido, portanto ambos estão associados ao potencial gerador inicial de uma rocha (Tissot & Welte, 1984). Os valores de S1+S2 são utilizados para avaliar o potencial de geração inicial de uma rocha, onde valores acima de 6 mgHC/gRocha são associados à rochas com excelente potencial gerador (Tissot & Welte, 1984). Os valores de S1+S2 para os folhelhos da Formação Ipubi variam entre 109,11 e 198,72 mgHC/gRocha, sendo portando consideradas excelentes geradoras de hidrocarbonetos.

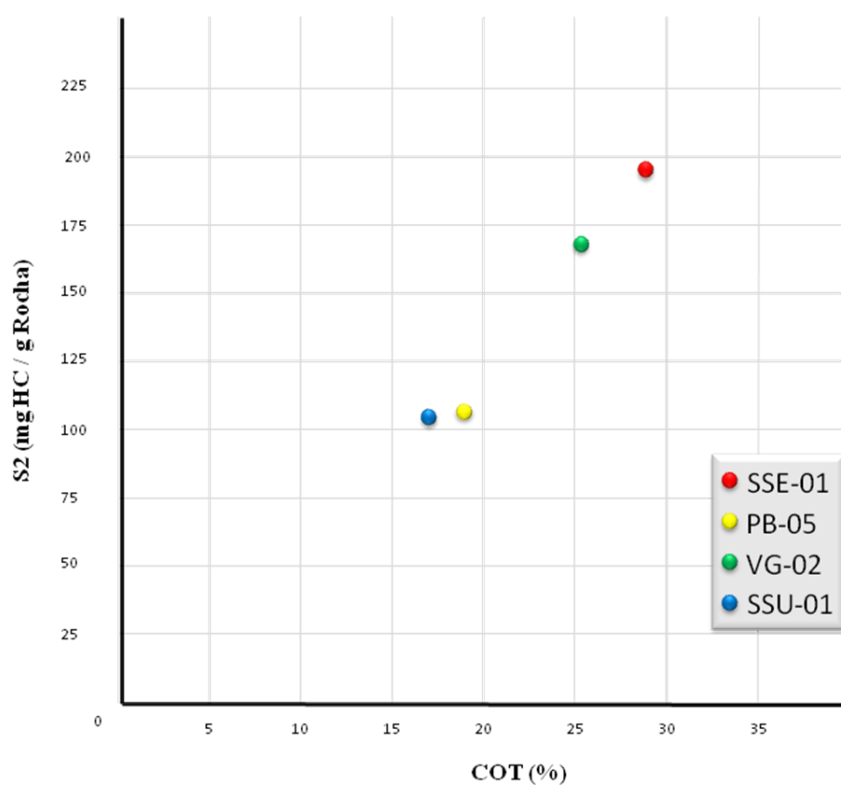


Figura 32 - Diagrama S2 *versus* COT dos folhelhos da Formação Ipubi.

Também é possível fazer uma avaliação do potencial gerador a partir dos valores de IH e S2 (Espitalié et al, 1985), conforme exibido no diagrama da Figura 33.

Para uma rocha qualquer gerar hidrocarbonetos numa taxa considerável, ela precisa entrar nas condições térmicas corretas, a chamada janela de geração de óleo. Os valores de

$T_{\max}$ indicam a temperatura onde houve máxima produção de hidrocarbonetos a partir do craqueamento térmico do querogênio da amostra, refletindo desta forma o grau de maturidade da mesma. É sabido que rochas imaturas apresentam $T_{\max}$ abaixo dos 440°C, rochas maturadas trazem valores de $T_{\max}$ entre 440 e 470°C, e valores acima de 470°C são típicos de rochas senis (supermaturadas). Isto ocorre pelo fato de que à medida que a temperatura aumenta numa rocha geradora, os compostos orgânicos mais suscetíveis ao craqueamento térmico são craqueados, e compostos mais resistentes são conservados. Desta forma, os valores de $T_{\max}$ em rochas maduras precisam ser bem maiores para que se atinjam as temperaturas necessária para que ocorra o craqueamento de moléculas mais estáveis termicamente.

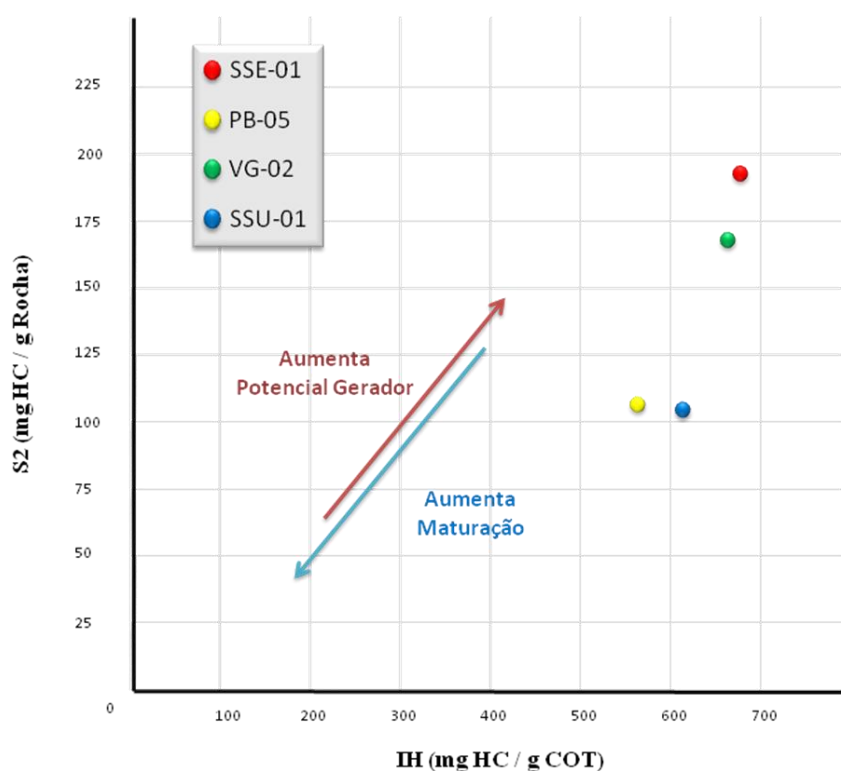


Figura 33 - Diagrama S2 versus IH, com indicação de aumento de maturação e aumento de potencial gerador inicial.

As amostras de folhelhos da Formação Ipubi apresentam valores de $T_{\max}$ muito baixos, indicando que estas amostras estão muito imaturas, e que um pequeno incremento térmico já seria o suficiente para gerar modestas quantidades de hidrocarbonetos.

Segundo Peters & Moldowan (1993) e Peters et al. (2005b), valores de $T_{\max}$ inferiores a 435°C e IP inferior a 0,1 são indicadores de imaturidade ou não geração de óleo. A Figura

34 mostra um diagrama IP *versus* $T_{\max}$, e nele fica claro que as amostras da Formação Ipubi apresentam valores baixos de IP.

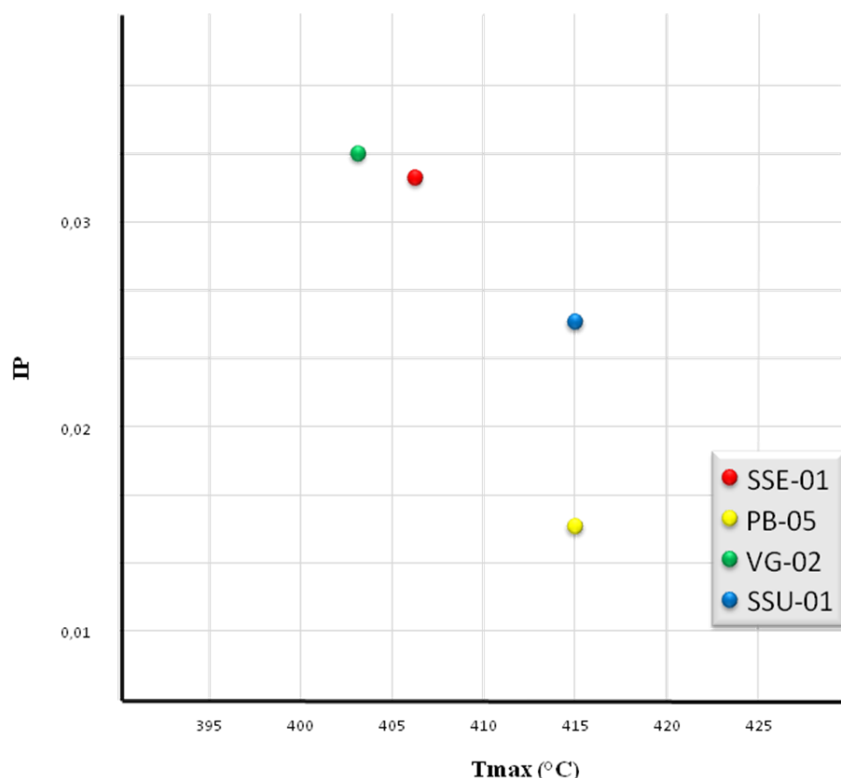


Figura 34 - Diagrama IP *versus* $T_{\max}$, onde se observam valores anômalos de IP.

5.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Os percentuais obtidos de hidrocarbonetos saturados variaram entre 5,04 e 17,17%, para os compostos aromáticos entre 3,90 e 7,16%, e para os compostos polares entre 76,44 e 90,19%. A Tabela 8 abaixo apresenta os valores obtidos após o fracionamento das amostras e a Tabela 9 apresenta o cálculo de razões entre as frações obtidas.

A amostra PB-05 apresentou uma proporção de compostos saturados bem mais elevados, com 17,17%, o que contrasta com uma média de aproximadamente 5,54% das outras amostras.

Tabela 8 - Percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras.

Amostra	% Saturados	% Aromáticos	% Polares
VG-02	5,91%	3,90%	90,19%
SSE-01	5,66%	7,16%	87,18%
PB-05	17,17%	6,39%	76,44%
SSU-01	5,04%	4,83%	90,13%

Tabela 9 - Razões entre as frações de saturados, aromáticos e polares para as amostras.

Amostra	(Saturados+Aromáticos)/Polares	Saturados/Aromáticos
VG-02	0,11	1,51
SSE-01	0,15	0,79
PB-05	0,31	2,69
SSU-01	0,11	1,04

A Figura 35 abaixo ilustra os percentuais obtidos para cada uma das frações das amostras estudadas.

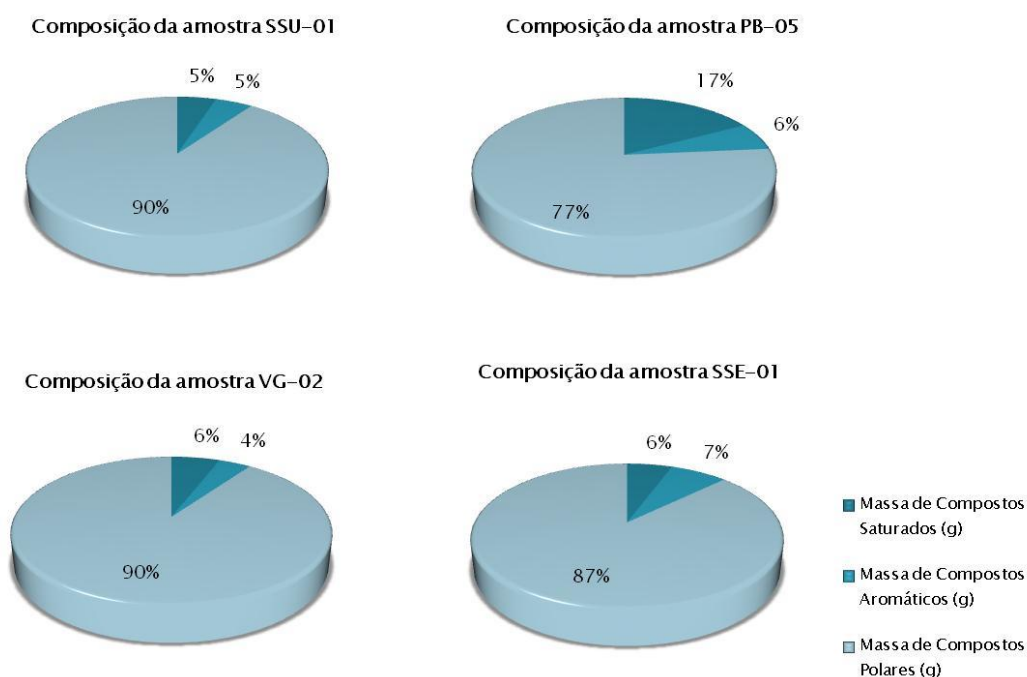


Figura 35 - Diagramas exibindo composição dos betumes extraídos das amostras estudadas.

Razões (Alifáticos+aromáticos)/Polares e Alifáticos/Aromáticos trazem informações quanto à maturação do extrato analisado (Peters & Moldowan, 1993). Os valores obtidos foram baixos, abrangendo de 0,11 a 0,31 para a razão (Alifáticos+Aromáticos)/Polares e de 1,04 a 2,69 para a razão Alifáticos/Aromáticos. Estes valores apresentados a partir do cálculo de razões apontam para uma matéria orgânica com baixo grau de imaturidade (Peters & Moldowan, 1993).

Percentuais elevados de resinas e asfaltenos, os chamados compostos polares (NSO), indicam de maneira geral, que não houve craqueamento térmico eficiente nesta matéria orgânica, de forma que fossem geradas moléculas mais simples (com menor peso molecular),

o que consequentemente aumentaria a contribuição percentual dos compostos alifáticos e aromáticos.

As razões (Alifáticos+Aromáticos)/Polares e Alifáticos/Aromáticos em todas as amostras estudadas apresentam valores muito baixos, indicando mais uma vez que estas rochas não foram expostas a temperaturas capazes de promover uma evolução termoquímica razoável.

A razão de hidrocarbonetos Saturados/Aromáticos pode por vezes indicar o estágio de evolução térmica (Tissot & Welte, 1984), sucedendo-se um aumento nesta razão com aumento do grau de maturação. Contudo, variações na composição do betume em decorrência de exposição atmosférica prolongada ou outros fatores que levem a uma queda nos teores das frações mais polares, causam um aumento no valor da razão Saturados/Aromáticos, culminado em uma falsa interpretação quanto à maturação.

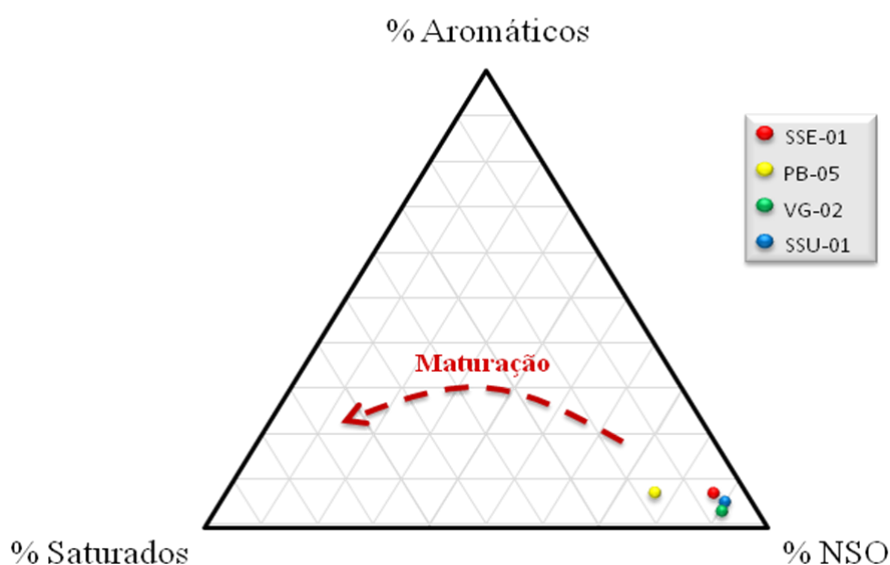


Figura 36 - Diagrama ternário das composições dos betumes analisados na Formação Ipubi.

A amostra PB-05 apresenta-se com valores elevados para a razão Saturados/Aromáticos (Figura 37), contudo os valores modestos da razão (Saturados+Aromáticos)/Polares são indicativos que possa ter ocorrido uma queda no volume inicial de compostos NSO. A baixa maturação desta amostra fica mais evidente com a análise em CG-MS discutida a seguir.

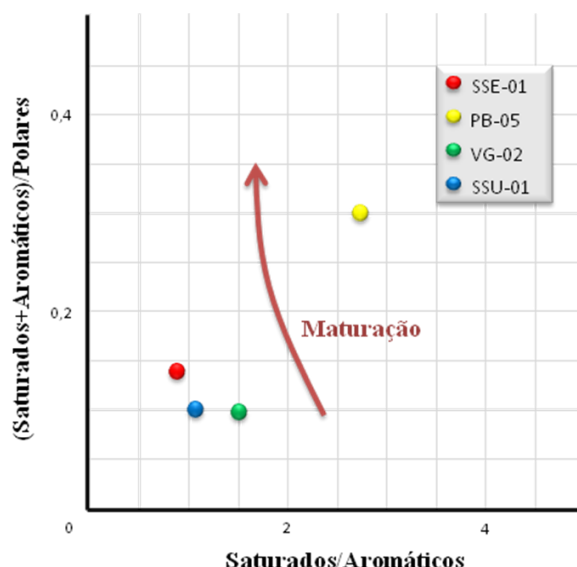


Figura 37 - Diagrama mostrando a relação entre razões das frações das amostras investigadas dos folhelhos da Formação Ipubi.

5.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os cromatogramas das frações de hidrocarbonetos saturados (Figura 38) apresentaram perfis muito semelhantes, com predomínio de componentes de alto peso molecular, observação de coeluições entre algumas classes de compostos (hopanos e esteranos, por exemplo) e presença de compostos insaturados representados por hopenos (também coeluído com os hopanos). Os isoprenoides apresentaram picos relativamente mais altos em comparação aos *n*-alcanos.

O perfil cromatográfico da amostra PB-05 mostrou um pico intenso, apresentando uma eluição longa, coeluído com vários outros compostos entre 9 e 19 minutos. Este pico foi identificado com sendo octatiocano, em arranjo provável ortorrômico (S_8). Esta coeluição pode ser resolvida por meio de cromatogramas de íons extraídos (Figura 39), sendo que sua presença não afeta significativamente a identificação de outros compostos dentro do intervalo de tempo mencionado, tais como *n*-alcanos.

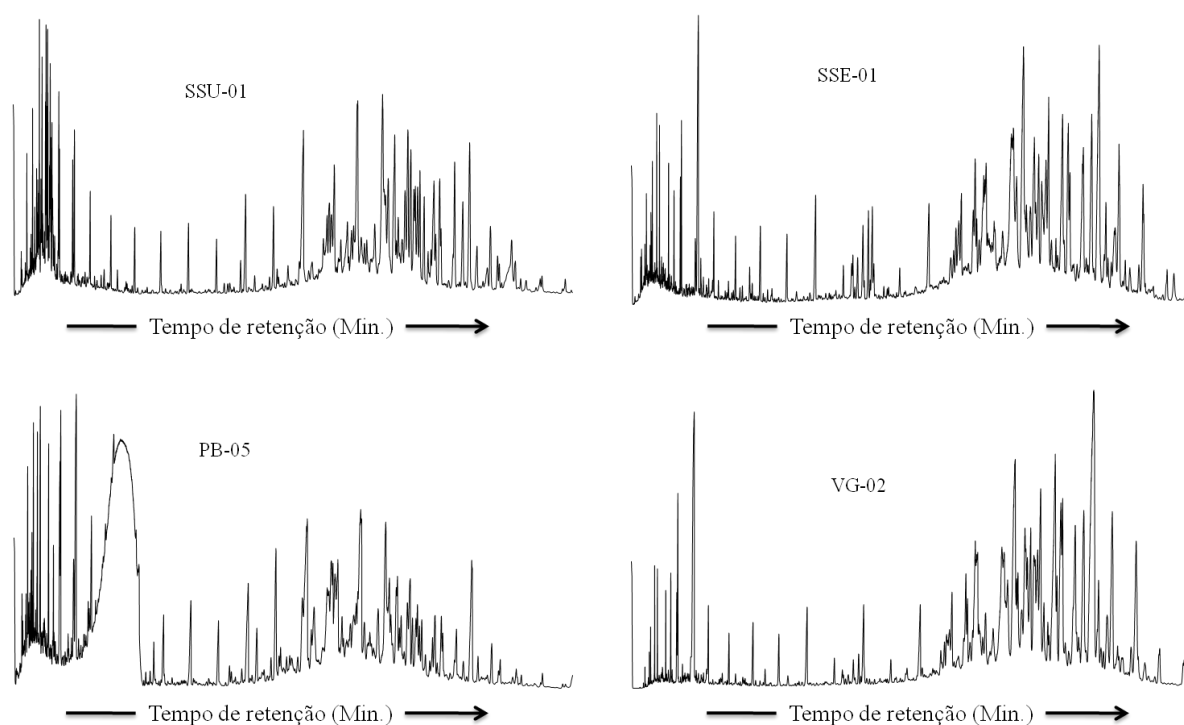


Figura 38 - Cromatogramas de íons totais para as frações de hidrocarbonetos saturados analisadas.

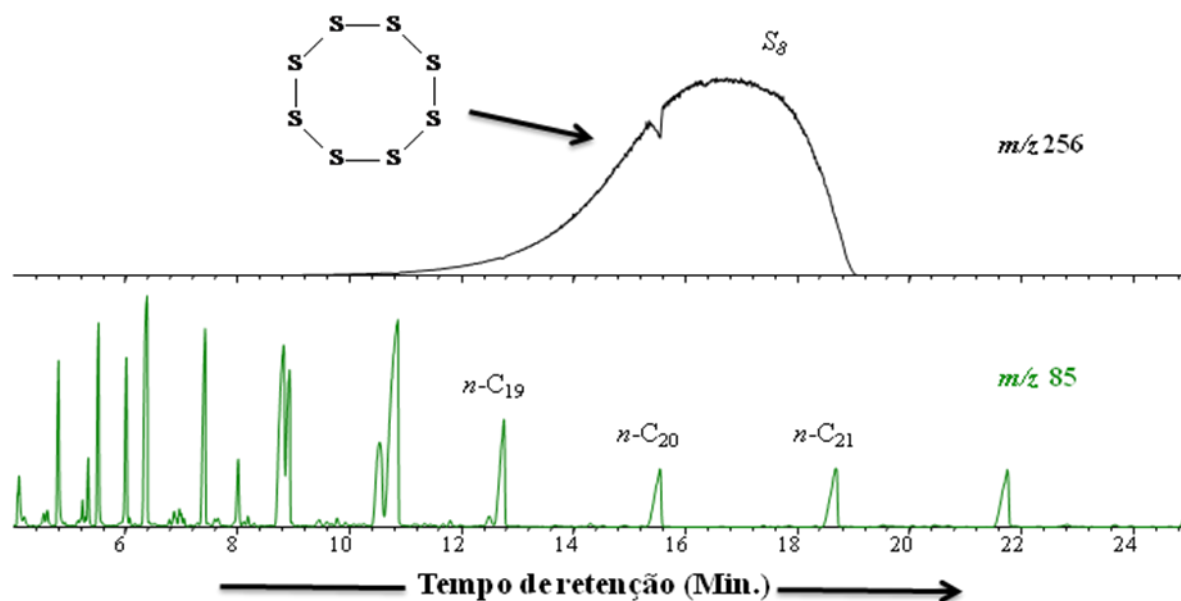


Figura 39 - Cromatogramas de íons extraídos para m/z 256 e m/z 85, mostrando o pico do enxofre (S₈ - Octatiocano), evidenciado pelo íon m/z 256, em contraste com os picos de n -alcanos, evidenciados pelo íon m/z 85.

Outros íons também foram usados para confirmação quanto à presença de enxofre na amostra (m/z 64, 128, 160, 192, 224 e 256), de acordo com a fragmentação do mesmo (Figura 40). Para eliminar o enxofre elementar na amostra poderiam ser realizados previamente os seguintes procedimentos:

- i. precipitação do enxofre a partir do resfriamento sutil da solução a ser injetada;
- ii. utilização de cobre metálico ativado no interior do balão durante o processo de extração;
- iii. eluição da fração de saturados por uma coluna recheada com cobre metálico ativado, antes da sua injeção.

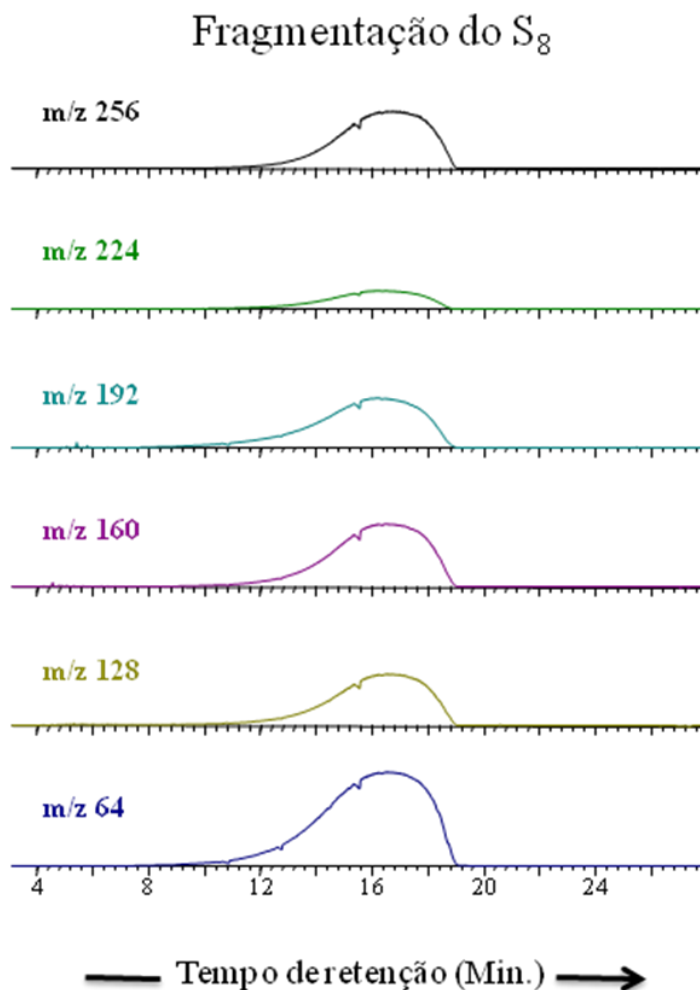


Figura 40 – Cromatogramas de íons extraídos dos íons m/z 64, 128, 160, 192, 224 e 256 característicos do octatiocano (S_8).

Os cromatogramas de íons totais das frações de hidrocarbonetos saturados observados são muito semelhantes entre si, onde as séries homólogas esperadas para hopanos, por

exemplo, não foram tão evidenciadas. Isso devido à ocorrência de coeluições nas amostras. A presença de compostos insaturados, tais como os hopenos e esterenos, acarreta em uma maior dificuldade na identificação dos picos de seus equivalentes saturados – os hopanos e esteranos – em função das coeluições observadas. Contudo, a presença dos compostos insaturados é um forte indicativo de um grau muito baixo de maturação térmica, uma vez que possivelmente não foram atingidas temperaturas elevadas o suficiente para promover a conversão de hopenos em hopanos.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros geoquímicos junto aos valores obtidos para o CPI e OEP que puderam ser calculados para as amostras, apesar das coeluições que foram observadas. Os valores foram obtidos a partir das áreas dos picos identificados.

Tabela 10 - Parâmetros geoquímicos calculados para as amostras estudadas.

Parâmetros	SSU-01	PB-05	SSE-01	VG-02
Pr/Fi	0,37	0,32	0,17	0,16
Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	0,30	0,54	1,03	1,27
Fi/ <i>n</i> -C ₁₈	1,18	3,12	7,53	15,52
(Pr+ <i>n</i> -C ₁₇)/ (Fi+ <i>n</i> -C ₁₈)	0,87	0,70	0,30	0,27
(<i>n</i> -C ₂₁ + <i>n</i> -C ₂₂)/ (<i>n</i> -C ₂₈ + <i>n</i> -C ₂₉)	0,34	0,34	1,12	1,01
CPI	3,10	2,26	3,79	3,89
OEP	1,44	1,63	2,69	2,61
H32αβ S/(S+R)	0,18	0,18	0,03	0,23
Ts/(Ts+Tm)	0,22	0,12	0,15	0,10
C29 ββ/(αα+ββ)	0,28	0,39	0,21	0,28
8β(H)-homodrimano/H30αβ	-	0,38	0,53	0,14
TT24/H30αβ	0,06	-	0,23	0,06
%C ₂₇	45	47	51	51
%C ₂₈	13	14	13	18
%C ₂₉	42	39	36	31

n-Alcanos e Isoprenoides

As amostras analisadas apresentaram perfis e distribuições de *n*-alcanos similares, não tendo sido detectados homólogos inferiores ao dodecano (*n*-C₁₂) ou superiores ao tetracontano (*n*-C₄₀).

As amostras SSU-01 e PB-05 são marcadas por um predomínio dos *n*-alcanos C₂₅, C₂₇ e C₂₉ em relação aos outros homólogos. Para as amostras VG-02 e SSU-01 há predomínio dos *n*-alcanos C₂₃, C₂₅ e C₂₇, apresentando ainda o isoprenoide 2,6,10,15,19-pentametilicosano (*i*-

C₂₅), que é ausente nas demais. Existe uma clara predominância em todas as amostras estudadas de cadeias carbônicas ímpares sobre as cadeias pares.

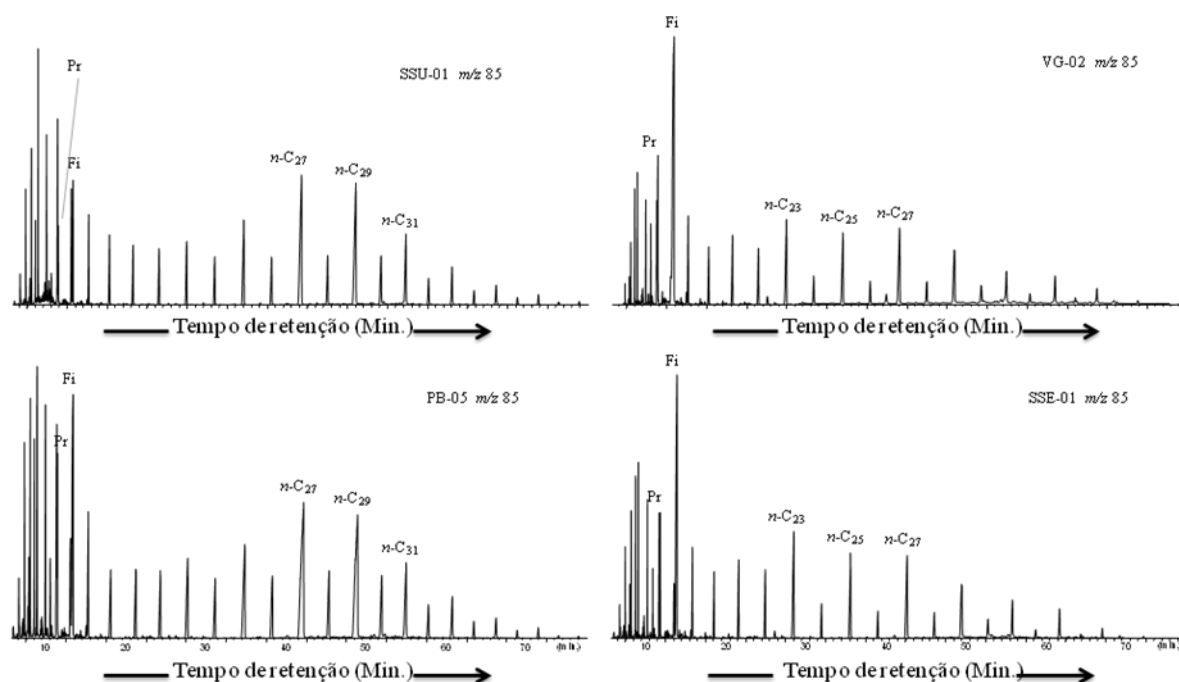


Figura 41 - Cromatogramas de íons extraídos (m/z 85), destacando as séries homólogas de *n*-alcanos e isoprenoides identificados nas amostras.

Os valores do Índice Preferencial de Carbono (*Carbon Preference Index* – CPI) foram calculados a partir da fórmula: $CPI = [(\sum n-C_{25} \text{ ao } n-C_{33} \text{ ímpares}) + (\sum n-C_{23} \text{ ao } n-C_{31} \text{ ímpares})] / 2 \times (\sum n-C_{24} \text{ à } n-C_{32} \text{ pares})$. Os valores para a Predominância Ímpar sobre Par ou OEP (*Odd to Even predominance*) através da fórmula: $OEP = (n-C_{21} + 6 \times n-C_{23} + n-C_{25}) / (4 \times n-C_{22} + 4 \times n-C_{24})$. Os valores de CPI variaram entre 2,26 e 3,89 e para OEP entre 1,44 e 2,69. As amostras SSE-01 e VG-05 apresentam valores mais elevados que as PB-05 e SSU-01.

A Figura 42 mostra os espectros de massas obtidos na identificação de alguns dos isoprenoides detectados nas amostras analisadas.

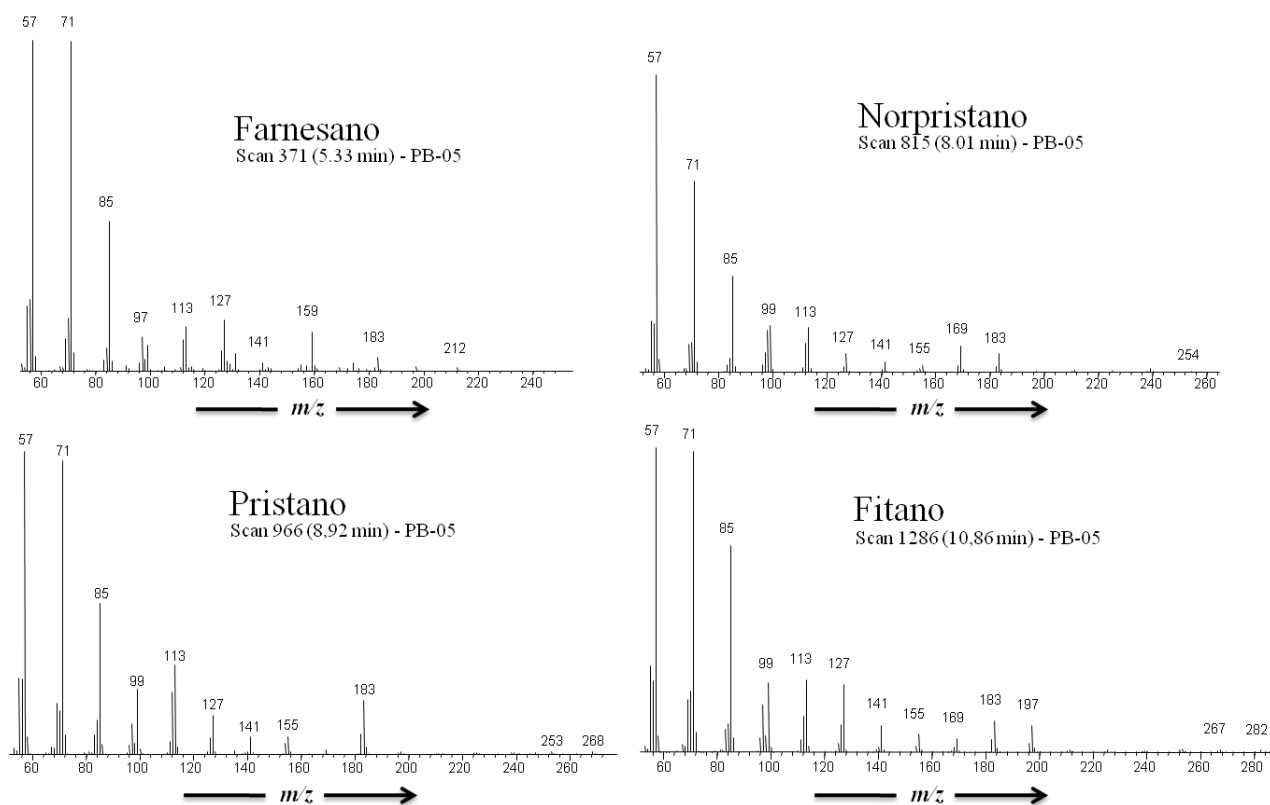


Figura 42 - Espectros de massas para alguns dos isoprenoides identificados nos folhelhos analisados.

A Tabela 11, a seguir, relaciona todos os *n*-alcanos e isoprenoides identificados nas amostras através do cromatograma de íons extraídos do íon m/z 85.

Tabela 11 - *n*-Alcanos e isoprenoides identificados nas amostras analisadas.

Nomeclatura	Sigla	F.M.	M.M.	SSU-01 t _r (min)	PB-05 t _r (min)	SSE-01 t _r (min)	VG-02 t _r (min)
Dodecano	<i>n</i> -C ₁₂	C ₁₂ H ₂₆	170	4,09	4,09	4,25	-
Tridecano	<i>n</i> -C ₁₃	C ₁₃ H ₂₈	184	4,79	4,79	4,96	4,78
2,6,10-trimetildodecano	<i>i</i> -C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	212	5,32	5,32	5,52	5,31
Tetradecano	<i>n</i> -C ₁₄	C ₁₄ H ₃₀	198	5,50	5,51	5,70	5,48
Pentadecano	<i>n</i> -C ₁₅	C ₁₅ H ₃₂	212	6,34	6,38	6,59	6,32
Hexadecano	<i>n</i> -C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	226	7,40	7,41	7,71	7,36
2,6,10-trimetilpentadecano	<i>i</i> -C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	254	7,99	8,00	8,39	7,98
Heptadecano	<i>n</i> -C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	240	8,76	8,82	9,18	8,73
2,6,10,14-tetrametilpentadecano	Pr	C ₁₉ H ₄₀	268	8,84	8,92	9,31	8,86
Octadecano	<i>n</i> -C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	254	10,48	10,53	11,04	10,52
2,6,10,14-tetrametilhexadecano	Fi	C ₂₀ H ₄₂	282	10,69	10,86	11,4	10,88
Nonadecano	<i>n</i> -C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	268	12,65	12,75	13,33	12,65
Eicosano	<i>n</i> -C ₂₀	C ₂₀ H ₄₂	282	15,23	15,53	16,03	15,21
Heneicosano	<i>n</i> -C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	296	18,19	18,69	19,10	18,19
Docosano	<i>n</i> -C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	310	21,42	21,75	22,41	21,41
2,6,10,15,19 pentameteicosano	<i>i</i> -C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	352	-	-	23,58	22,52
Tricosano	<i>n</i> -C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	324	24,86	25,15	25,97	24,91
Tetracosano	<i>n</i> -C ₂₄	C ₂₄ H ₅₀	338	28,35	28,58	29,42	28,30
Pentacosano	<i>n</i> -C ₂₅	C ₂₅ H ₅₂	352	31,98	32,28	33,04	31,95
Hexacosano	<i>n</i> -C ₂₆	C ₂₆ H ₅₄	366	35,45	35,71	36,46	35,34
Heptacosano	<i>n</i> -C ₂₇	C ₂₇ H ₅₆	380	39,17	39,60	40,10	39,01
Octacosano	<i>n</i> -C ₂₈	C ₂₈ H ₅₈	394	42,44	42,80	43,49	42,42
Nonacosano	<i>n</i> -C ₂₉	C ₂₉ H ₆₀	408	45,96	46,35	46,90	45,85
triacontano	<i>n</i> -C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂	422	49,10	49,36	50,18	49,19
Hentriacontano	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₁ H ₆₄	436	52,22	52,40	53,26	52,37
Dotriacontano	<i>n</i> -C ₃₂	C ₃₂ H ₆₆	450	55,06	55,19	56,18	55,31
Tritriacontano	<i>n</i> -C ₃₃	C ₃₃ H ₆₈	464	58,01	58,17	59,18	58,47
Tetratriacontano	<i>n</i> -C ₃₄	C ₃₄ H ₇₀	478	60,77	60,86	61,84	61,01
Pentatriacontano	<i>n</i> -C ₃₅	C ₃₅ H ₇₂	492	63,55	63,63	64,54	63,73
Hexatriacontano	<i>n</i> -C ₃₆	C ₃₆ H ₇₄	506	66,21	66,26	67,13	66,26
Heptatriacontano	<i>n</i> -C ₃₇	C ₃₇ H ₇₆	520	68,85	68,89	69,71	68,85
Octatriacontano	<i>n</i> -C ₃₈	C ₃₈ H ₇₈	534	71,38	71,42	-	71,38
Nonatriacontano	<i>n</i> -C ₃₉	C ₃₉ H ₈₀	548	73,90	73,92	-	73,88
Tetracontano	<i>n</i> -C ₄₀	C ₄₀ H ₈₂	562	76,43	-	-	-

A presença de homólogos com cadeias com mais de vinte e dois carbonos (elevado peso molecular) sugere uma contribuição lacustre para as amostras (Mello et al., 1988). A dominância de homólogos de cadeias ímpares entre o $n\text{-C}_{23}$ e $n\text{-C}_{31}$, são relacionados à algas não marinhas, típicas de ambiente lacustre e n -alcanos com cadeias longas, entre $n\text{-C}_{27}$ e $n\text{-C}_{31}$ são já conhecidos como derivados de ceras de plantas superiores (Tissot & Welte, 1984, Peters et al., 2005b). O predomínio dos n -alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} nas amostras SSU-01 e PB-05 evidencia uma contribuição acentuada de ceras de plantas superiores e bactérias fotossintetisantes (Tissot & Welte, 1984, Peters et al., 2005b).

Sedimentos imaturos geralmente têm baixa abundância de n -alcanos de cadeia par. Com isso, parâmetros como o índice preferencial de carbono (CPI) e OEP ajudam a interpretar as relações entre cadeias pares e ímpares. Os valores de CPI e OEP variam entre 2,26 e 3,89. Tais valores decrescem com o aumento da maturação (Lisboa, 2006), indicando desta forma uma matéria orgânica com baixa evolução térmica, onde as amostras SSE-01 e VG-05 se apresentam um pouco mais imaturas que SSU-01 e PB-05 (Figura 43).

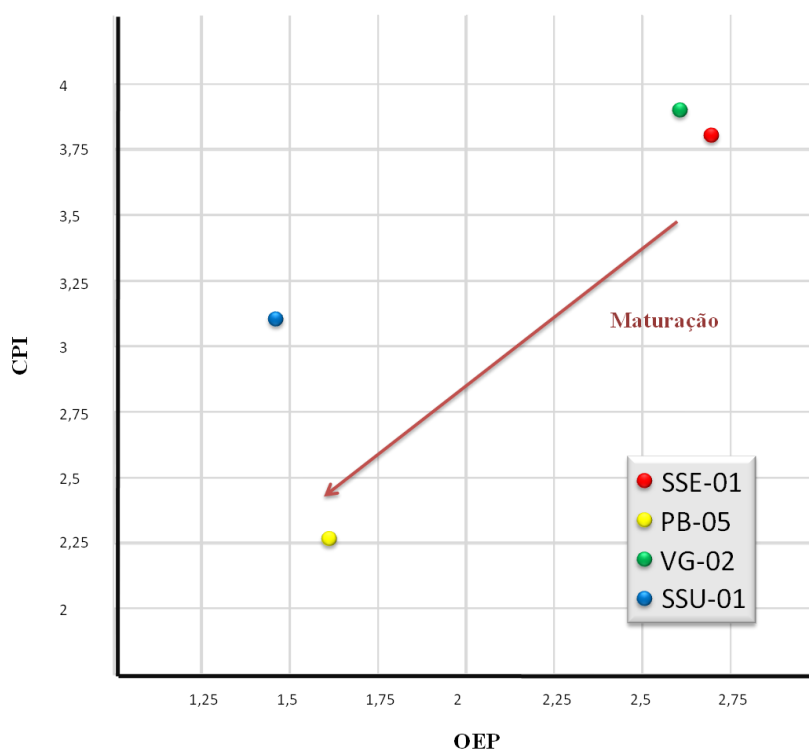


Figura 43 - Relação CPI versus OEP para folhelhos da Formação Ipupi.

Para a razão Pr/Fi , foram obtidos valores menores que 1 estando compreendidos entre 0,16 e 0,37 (Tabela 10). Isto indica condições redutoras nos primeiros estágios de deposição da matéria orgânica (deposição em ambiente de elevada anoxia). Tais valores também podem ser um indicativo de deposição de matéria orgânica em ambiente hipersalino, pois o fitano

também pode ser gerado a partir de lipídios de arqueobactérias metanogênicas halofílicas (Tissot & Welte, 1984, Peters et al., 2005b).

Os valores de Pr/Fi quando abaixo de 0,8 indicam provável associação com deposição em ambiente evaporítico e carbonático (Peter et al., 2005), além de apontarem para condições de forte anoxia (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b).

O aumento de maturação acarreta em formação mais acentuada de *n*-alcanos que isoprenoides, de forma que os valores obtidos a partir das relações Pr/*n*-C₁₇ e Fi/*n*-C₁₈ tendem a cair abaixo de uma unidade em amostras maduras. A utilização destas razões para avaliar biodegradação em amostras muito imaturas é contra-indicada, pois a não geração de *n*-alcanos leves deixa de ser considerada, tendo-se por solução adotar a razão (Pr+*n*-C₁₇)/(Fi+*n*-C₁₈) que suaviza este efeito, valores menores que uma unidade são indicativos de baixa maturação e baixa biodegradação. Este efeito pode ser claramente observado ao se calcular as razões mencionadas para a Amostra VG-02 (Tabela 10).

Os valores para as relações entre isoprenoides e *n*-alcanos pela razão (Pr+*n*-C₁₇)/(Fi+*n*-C₁₈) variam abaixo de uma unidade, com valores entre 0,27 e 0,87 unidades, indicando desta forma um comportamento compatível com matéria orgânica imatura não biodegradada (Figura 44).

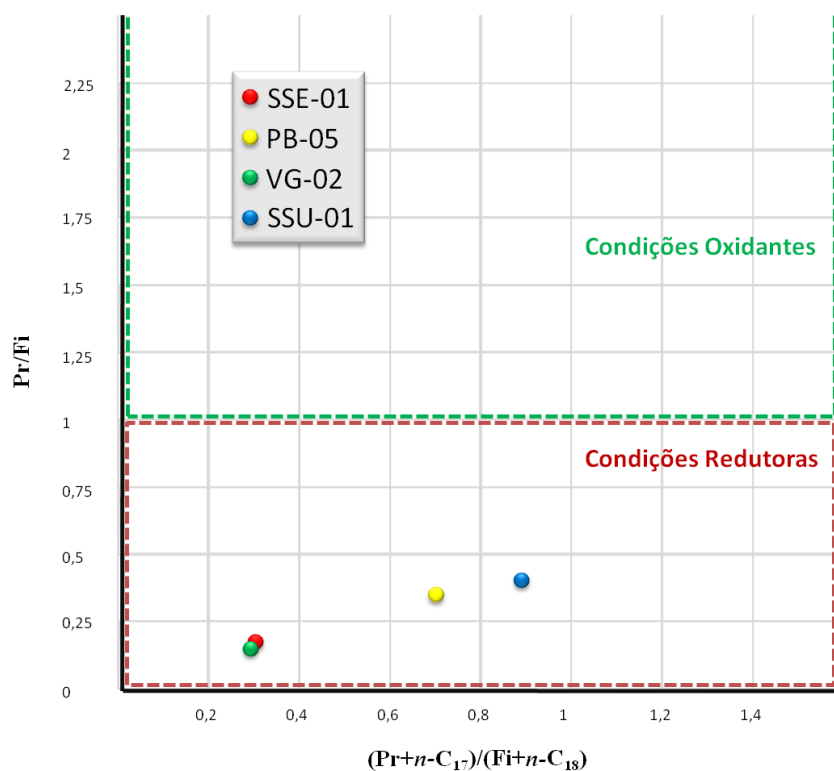


Figura 44 - Diagrama Pr/Fi versus (Pr+n-C₁₇)/(Fi+n-C₁₈), indicando condições fortemente redutoras para as amostras dos folhelhos da Formação Ipubi.

A presença do isoprenoide 2,6,10-trimetildodecano ou farnesano (*i*-C₁₅), foi observada em todas as amostras estudadas. Este isoprenoide é associado com matéria orgânica terrestre, especificamente originada de coníferas. O 2,6,10-trimetilpentadecano (*i*-C₁₈) também foi observado em todas as amostras, sendo provável fruto da perda de um radical ¹CH₃ do carbono de posição 14 do 2,6,10,14-tetrametilpentadecano (Pristano). O cromatograma de íons extraídos do íon *m/z* 85, mostrado na Figura 45, aponta a localização e estrutura destes compostos.

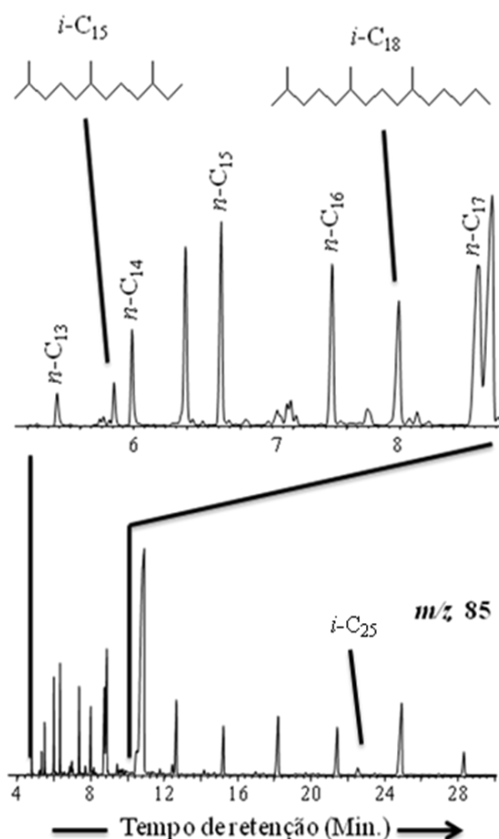


Figura 45 – Cromatograma de íons extraídos (m/z 85) para a amostra SSE-01, apresentando a identificação dos isoprenoides i -C₁₅ (Farnesano) e i -C₁₈.

A presença de 2,6,10,15,19-pentametilicosano (i -C₂₅) em duas amostras, à saber; SSE-01 e VG-02 junto aos valores apresentados de Pr/Fi, indicam hipersalinidade no ambiente deposicional (Cerqueira & Santos Neto, 1986; Araújo, 2000). Não foi observada a presença do i -C₂₅ nas amostras SSU-01 e PB-05 e também não foi observado o isoprenoide i -C₃₀ (esqualeno) em nenhuma das amostras.

Terpanos Bi, Tri e Tetracíclicos

A presença de sesquiterpanos foi identificada por meio do cromatograma de íons extraídos do íon m/z 123. Terpanos da classe dos drimanos foram identificados em todas as amostras, exceto na PB-05. O homodrimano foi identificado em todas as amostras, exceto SSU-01. Estes compostos apresentam o pico m/z 123 como pico-base, sendo que outros íons diagnósticos consistem em m/z 193 para o drimano e m/z 207 para o homodrimano (Philp, 1985).

As massas moleculares do drimano e homodrimano correspondem ao pico do íon-molecular m/z 208 e m/z 222, respectivamente. A Figura 46 mostra a presença dos terpanos

bicíclicos da classe dos drimanos para a Amostra SSE-01 e seus respectivos espectros de massas obtidos.

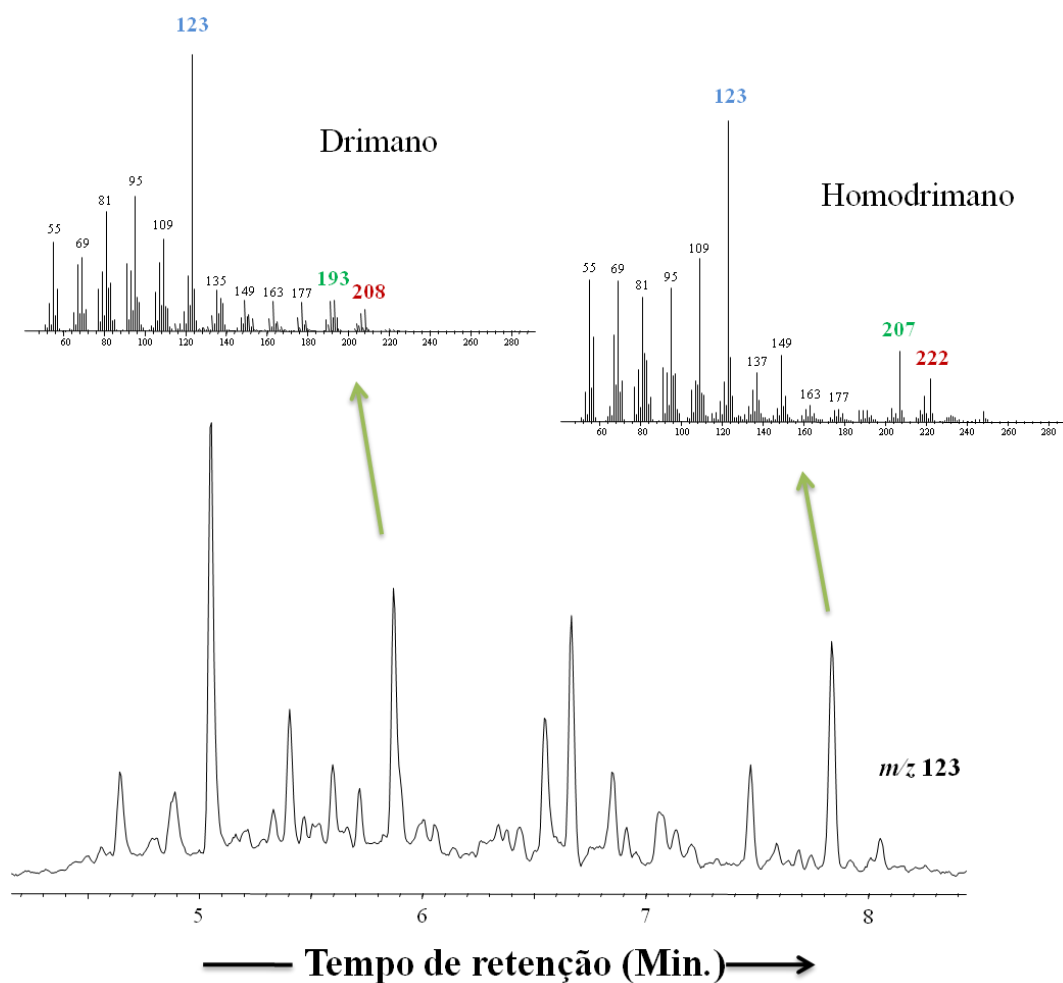


Figura 46 - Identificação de sesquiterpanos na amostra SSE-01 e seus respectivos espectros de massas.

Na Tabela 12 são relacionados os tempos de retenção associados aos drimanos e homodrimanos identificados nas amostras em estudo.

Tabela 12 - Sesquiterpanos identificados nas amostras estudadas.

Nome do composto	F.M.	M.M.	SSU-01 t_r (min)	PB-05 t_r (min)	SSE-01 t_r (min)	VG-02 t_r (min)
8(β)-Drimano	$C_{15}H_{28}$	208	6,29	-	5,87	6,28
8 β (H)-Homodrimano	$C_{16}H_{30}$	222	-	7,5	7,84	7,46

Dentre os terpanos tricíclicos, homólogos com cadeias abrangendo de 19 a 25 átomos de carbono foram detectados. A Figura 47 mostra a ocorrência destes compostos na amostra SSE-01, que apresenta a série mais completa observada, abrangendo homólogos que vão do

Tr19 ao Tr25. Estes compostos foram identificados a partir do cromatograma de íons extraídos do íon m/z 191.

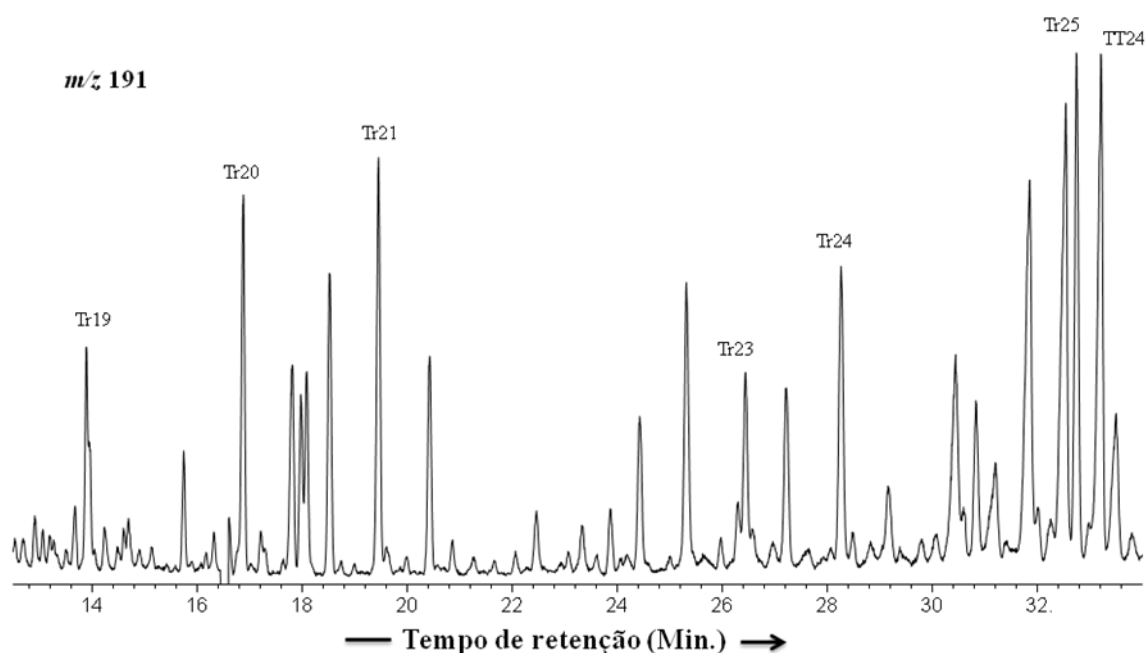


Figura 47 - Cromatograma de íons extraídos (m/z 191) para a amostra SSE-01, exibindo os terpanos tricíclicos identificados.

O terpano tetracíclico TT24 foi identificado em todas as amostras, exceto na PB-05.

Tabela 13 - Tabela de terpanos tricíclicos e tetracíclicos identificados nas amostras em estudo.

Nome do composto	Sigla	F.M.	M.M.	SSU-01 t_R (min)	PB-05 t_R (min)	SSE-01 t_R (min)	VG-02 t_R (min)
Terpano tricíclico C_{19}	Tr19	$C_{19}H_{34}$	262	-	-	13,20	-
Terpano tricíclico C_{20}	Tr20	$C_{20}H_{36}$	276	16,05	-	16,89	16,03
Terpano tricíclico C_{21}	Tr21	$C_{21}H_{38}$	290	18,53	19,51	19,46	18,51
Terpano tricíclico C_{23}	Tr23	$C_{23}H_{40}$	318	25,37	-	26,46	25,35
Terpano tricíclico C_{24}	Tr24	$C_{24}H_{42}$	332	27,16	28,25	28,28	27,14
Terpano tricíclico C_{25}	Tr25	$C_{25}H_{44}$	346	31,61	-	32,76	31,60
Terpano tetracíclico C_{24}	TT24	$C_{24}H_{40}$	330	32,35	-	33,22	32,05

Apenas um homólogo foi observado para a classe dos terpanos tetracíclicos, o TT24, e a sua presença pode ser relacionada com ambientes deposicionais evaporíticos e carbonáticos (Connan et al., 1985, Peters et al., 2005b).

As razões entre $8\beta(H)$ -homodrimano/ $H_{30}\alpha\beta$ e TT24/ $H_{30}\alpha\beta$ foram utilizadas para a avaliação de folhelhos da Formação Irati, apresentando baixos valores e apontando para uma matéria orgânica terrestre e imatura (Lisboa, 2006). Os valores observados para estas razões nos folhelhos da Formação Ipubi (Tabela 10) são inferiores aos encontrados na Formação Irati, também sugerindo uma matéria orgânica imatura e com contribuição terrestre.

Terpanos Pentacíclicos

A identificação dos hopanos (terpanos pentacíclicos) foi realizada por meio do cromatograma de íons extraídos do íon m/z 191 (Figura 48). Não foram identificados homólogos superiores ao H33, havendo uma acentuada presença de isômeros com configuração $17\beta(H),21\beta(H)$, assim como estereoisômeros com configuração 22S e coeluições não resolvidas entre hopanos com hopenos. Foram identificados ainda o 18α -22,29,30-trisnorhopano (Ts) e o 17α -22,29,30-trisnorneohopano (Tm).

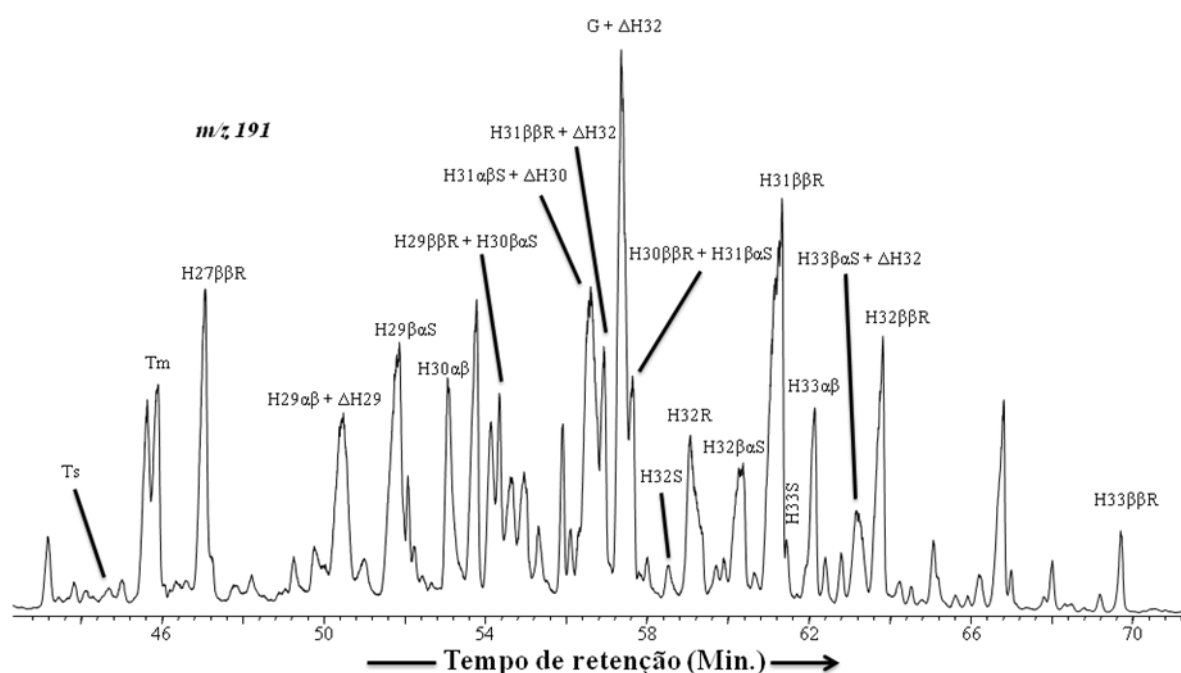


Figura 48 - Identificação de hopanos no cromatograma de íons extraídos m/z 191 para a Amostra SSE-01. Compostos insaturados são precedidos do símbolo Δ , coeluinto com os hopanos.

O índice de gamacerano (G) não pode ser calculado, pois o mesmo coelui com o hopeno C32 ($\Delta H32$). Contudo, ao se avaliar as intensidades relativas dos picos referentes aos hopenos, percebe-se que eles apresentam pequena intensidade. Desta forma, pode-se inferir pela intensidade do pico $G + \Delta H32$ que existe provavelmente uma abundância relativamente elevada de gamacerano nas amostras estudadas. Também não foram detectados o α -oleanano e β -oleanano. A Figura 48 mostra a identificação dos compostos, incluindo os picos onde ocorre coeluição entre hopanos e hopenos, para a amostra SSE-01.

A Tabela 14 resume os hopanos identificados nas amostras analisadas, acompanhados por seus respectivos tempos de retenção.

Tabela 14 - Tabela de Hopanos identificados nas amostras estudadas.

Nome do composto	Sigla	F.M.	M.M.	SSU-01 t _R (min)	PB-05 t _R (min)	SSE-01 t _R (min)	VG-02 t _R (min)
18 α -22,29,30-trisnorhopano	Ts	C ₂₇ H ₄₆	370	43,84	43,90	44,67	43,78
17 α -22,29,30-trisnorhopano	Tm	C ₂₇ H ₄₆	370	44,68	44,98	45,90	44,71
17 β (H),21 β (H)-hopano C ₂₇ (22R)	H27 $\beta\beta$ R	C ₂₇ H ₄₆	370	45,86	46,21	47,06	45,95
17 α (H),21 β (H)-30-norhopano + hopeno C ₂₉	H29 $\alpha\beta$ + Δ H29	-	-	49,25	49,40	50,45	49,30
17 β (H),21 α (H)-30-moretano C ₂₉	H29 $\beta\alpha$ S	C ₂₉ H ₅₀	398	50,78	51,04	52,08	51,01
17 α (H),21 β (H)-hopano C ₃₀	H30 $\alpha\beta$	C ₃₀ H ₅₂	412	51,82	52,07	53,06	52,02
17 β (H),21 β (H)-30-norhopano (22R) + 17 α (H), 21 β (H)-moretano C ₃₀ (22S)	H29 $\beta\beta$ R + H30 $\beta\alpha$ S	-	-	53,12	53,30	54,34	53,33
Hopano C ₃₁ (22S) + hopeno C ₃₀	H31S + Δ H30	-	-	55,30	55,45	56,59	55,69
17 α (H), 21 β (H)-homopano (22S) + hopeno C ₃₂	H31 $\alpha\beta$ S + Δ H32	-	-	55,65	55,75	56,92	56,03
Gamacerano + hopeno C ₃₂	G + Δ H32	-	-	56,08	56,27	57,35	56,46
17 β (H), 21 β (H)-hopano C ₃₀ (22R) + 17 β (H), 21 α (H)-moretano C ₃₁ (22S)	H30 $\beta\beta$ R + H31 $\beta\alpha$ S	-	-	56,32	56,45	57,63	56,68
17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22S)	H32 $\alpha\beta$ S	C ₃₂ H ₅₆	440	57,23	57,36	58,52	57,47
17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22R)	H32 $\alpha\beta$ R	C ₃₂ H ₅₆	440	57,78	57,91	59,05	58,02
17 β (H),21 α (H)-moretano C ₃₂	H32 $\beta\alpha$	C ₃₂ H ₅₆	440	58,85	59,01	60,04	59,38
17 β (H),21 β (H)-homopano (22R)	H31 $\beta\beta$ R	C ₃₁ H ₅₄	426	59,91	-	-	60,50
17 β (H),21 β (H)-homopano (22R) + 17 α (H),21 β (H)-trishomohopano (22S)	H31 $\beta\beta$ R + H33 $\alpha\beta$ S	-	-	-	60,13	61,32	-
17 α (H), 21 β (H)-trishomohopano (22S)	H33 $\alpha\beta$ S	C ₃₃ H ₅₈	454	60,08	-	61,43	60,68
17 α (H), 21 β (H)-trishomohopano (22R)	H33 $\alpha\beta$ R	C ₃₃ H ₅₈	454	60,80	60,87	62,12	61,22
17 β (H), 21 α (H)-moretano C ₃₃	H33 $\beta\alpha$	C ₃₃ H ₅₈	454	61,94	-	63,16	62,22
17 β (H), 21 β (H)-bishomohopano (22R)	H32 $\beta\beta$ R	C ₃₂ H ₅₆	440	62,48	62,57	63,82	62,96
17 β (H), 21 β (H)-trishomohopano (22R)	H33 $\beta\beta$ R	C ₃₃ H ₅₈	454	65,56	65,62	66,82	65,95

A razão entre os isômeros S/(S+R) para o hopano H32 $\alpha\beta$ apresentou valores que variam entre 0,03 e 0,23 (Tabela 10), onde, a matéria orgânica matura tem valores entre dentro da janela de equilíbrio (entre 0,52 e 0,62) e rochas imaturas valores próximos a zero (Seifert & Moldowan, 1981, Peters et al., 2005b). O fato das amostras de folhelho da Formação Ipubi não estarem dentro da janela de equilíbrio destes isômeros indica um grau de maturação muito baixo devido a não conversão da configuração R (configuração biológica) em S (configuração geológica).

A razão Ts/(Ts+Tm) é indicada para avaliar a evolução térmica quando as amostras são provenientes de um ambiente com a mesma fonte de matéria orgânica (Peters & Moldowan, 1993). O Tm é sensível ao processo de maturação, de forma que tende a 0 em amostras imaturas e a 1 em amostras muito maturadas (Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b). Os valores encontrados da razão Ts/(Ts+Tm) para os folhelhos da Formação Ipubi variaram entre 0,10 e 0,22 (Tabela 10), indicando uma matéria orgânica bastante imatura.

Esteranos

Dentre os esteranos regulares foi constatada a presença de colestanos e sitostanos, com configurações $\alpha\alpha\alpha R$ e $\alpha\beta\beta R$. No caso dos ergostanos, foi identificado apenas o isômero $\alpha\alpha\alpha R$. A Tabela 15 mostra os esteranos que foram identificados pelo cromatograma de íons extraídos do íon m/z 217, com o auxílio de outros íons diagnósticos, tais como o m/z 290, m/z 149 e m/z 259. Não foram detectados homólogos inferiores ao C27 ou superiores ao C29. Não foram identificados diasteranos. A Figura 49 expõe o cromatograma de íons extraídos do íon m/z 217 para a amostra SSE-01, indicando os esteranos regulares que foram identificados nas amostras estudadas.

Tabela 15 - Tabela de esteranos identificados nas amostras estudadas.

Nome do composto	Sigla	F.M.	M.M.	SSU-01 t_R (min)	PB-05 t_R (min)	SSE-01 t_R (min)	VG-02 t_R (min)
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20R)	C ₂₇ $\alpha\beta\beta R$	C ₂₇ H ₄₈	372	41,67	42,05	42,77	41,58
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20R)	C ₂₇ $\alpha\alpha\alpha R$	C ₂₇ H ₄₈	372	43,02	43,38	44,11	42,95
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-metilcolestano (20R)	C ₂₈ $\alpha\alpha\alpha R$	C ₂₈ H ₅₀	386	46,38	46,71	47,61	46,45
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24 etilcolestano (20R)	C ₂₉ $\alpha\beta\beta R$	C ₂₉ H ₅₂	400	48,08	48,40	49,29	48,11
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24 etilcolestano (20R)	C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha R$	C ₂₉ H ₅₂	400	49,44	49,79	50,68	49,52

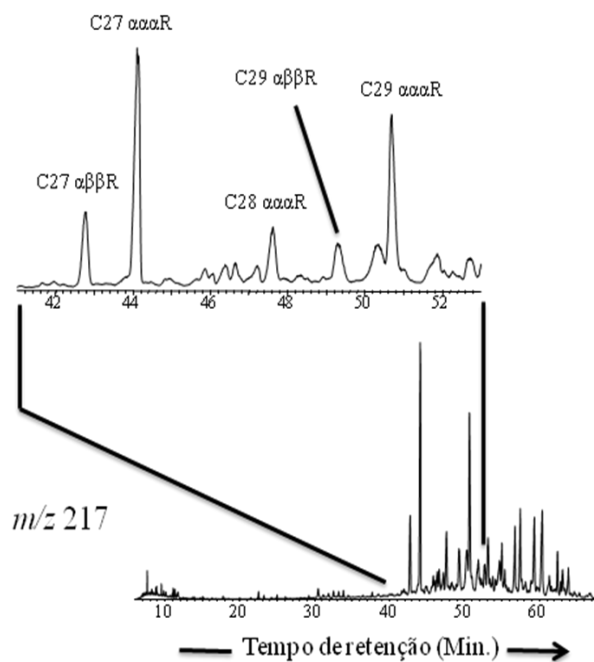


Figura 49 - Cromatograma de íons extraídos para o íon m/z 217 com destaque para os esteranos regulares identificados na amostra SSE-01.

O cálculo da razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para a isomerização de esteranos regulares pouco depende da fonte de matéria orgânica (Peters & Moldowan, 1993) e esta foi utilizada tendo por base o esterano C29. Os valores obtidos por esta razão variaram entre 0,21 e 0,39 (Tabela 10). Valores entre 0,67 e 0,71 são interpretados como sendo os valores de equilíbrio em óleos maduros (Seifert & Moldowan, 1981; Peters et al., 2005b). Os valores obtidos das razões $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para o esterano C29 e suas relações com a razão $Ts/(Ts+Tm)$ e com a razão $S/(S+R)$ para os isômeros do hopano $H32\alpha\beta$ nas amostras de folhelhos da Formação Ipubi apontam, para uma matéria orgânica imatura (Figuras 50 e 51).

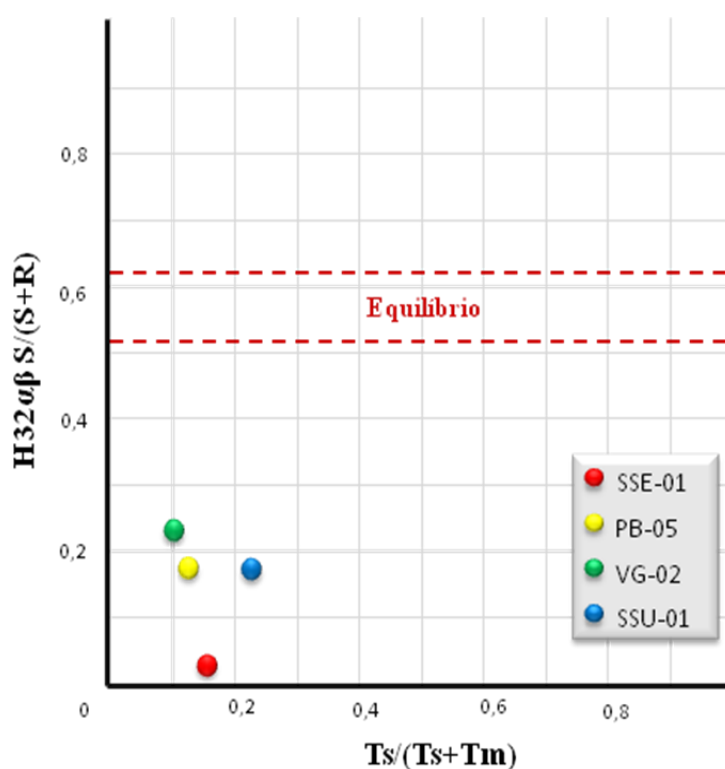


Figura 50 - Diagrama expressando a relação entre as razões $S/(S+R)$ para o hopano $H32\alpha\beta$ e a razão $Ts/(Ts+Tm)$ para os folhelhos da Formação Ipubi. Note que por ser uma matéria orgânica muito imatura, os valores apresentados ficam fora da zona de equilíbrio.

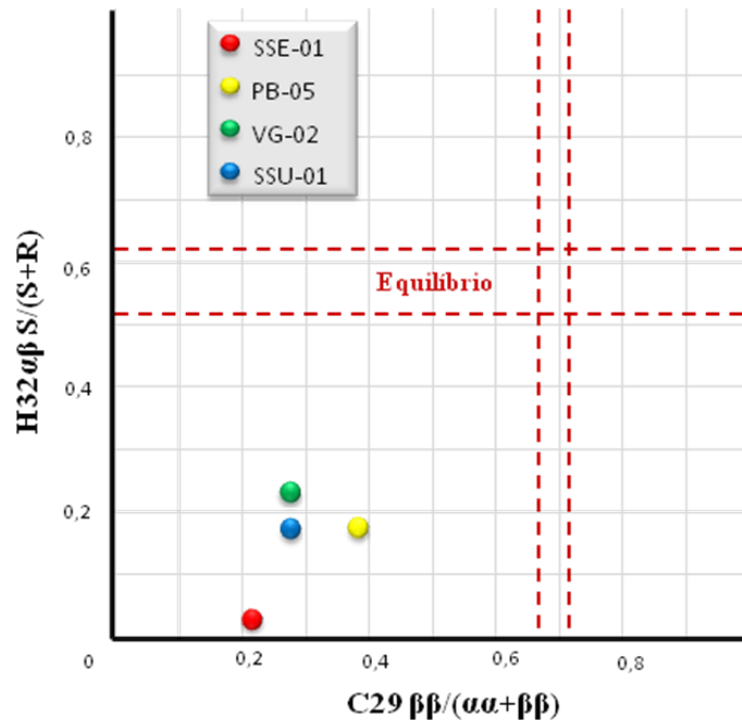


Figura 51 - Diagrama expressando a relação entre as razões S/(S+R) para o hopano H32 $\alpha\beta$ e a razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para a isomerização do esterano C₂₉ para os folhelhos da Formação Ipubi.

A razão entre as concentrações dos esteranos regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉ (Tabela 10) pode ser utilizada para caracterizar o tipo de matéria orgânica que originou o óleo ou betume em questão. A Figura 52 abaixo mostra o comportamento destes compostos expostos neste diagrama, indicando uma forte contribuição de matéria orgânica terrestre.

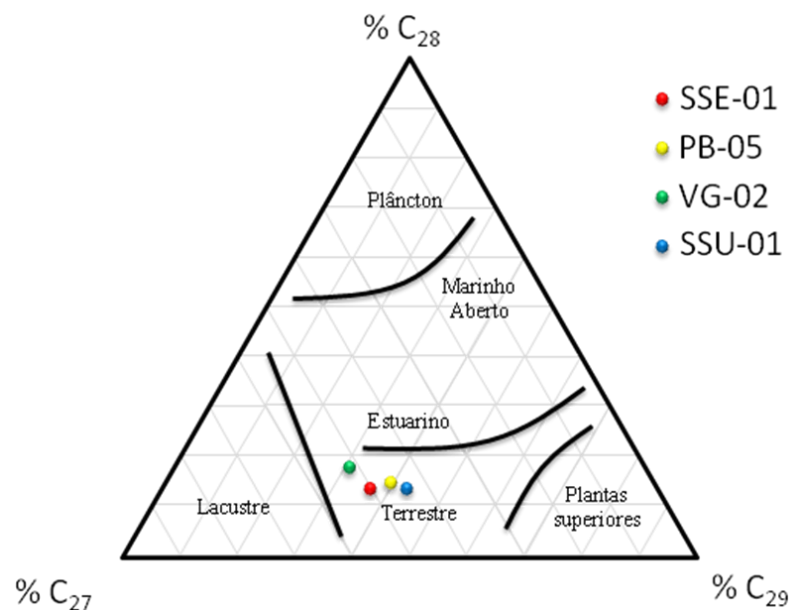


Figura 52 - Diagrama com concentrações relativas dos esteranos regulares (5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 20R) C₂₇, C₂₈ e C₂₉, e suas classificações quanto à origem.

Compostos Insaturados

Os compostos contendo insaturações em suas estruturas foram identificados em todas as amostras de betume da Formação Ipubi, tendo sido identificados principalmente n-alcenos, hopenos e diasterenos. Estes compostos frequentemente coeluíram com compostos saturados, impedindo por vezes a obtenção de valores de parâmetros geoquímicos e abundância relativa.

Para identificação de n-alcenos, hopenos e diasterenos, foram usados respectivamente os íons m/z 69, m/z 367 e m/z 257. A Tabela 16 mostra os diversos compostos insaturados identificados nas amostras em estudo, onde os símbolos dos n-alcenos são precedidos de Δn . Os compostos nomeados de "Insat." são os compostos que não foram identificados precisamente, mas que apresentam espectro de massas compatível com um perfil de fragmentação de compostos lineares contendo insaturações.

Tabela 16 – Relação dos compostos insaturados identificados nas amostras estudadas.

Sigla	F.M.	M.M.	SSE-01 t_r (min)	PB-05 t_r (min)	SSU-01 t_r (min)	VG-02 t_r (min)
Δn -C19	$C_{19}H_{38}$	266	9,61	9,17	-	9,43
Δn -C19	$C_{19}H_{38}$	266	9,68	9,23	-	-
Δn -C19	$C_{19}H_{38}$	266	9,87	9,41	-	9,73
Δn -C19	$C_{19}H_{38}$	266	9,95	9,47	-	-
Δn -C20	$C_{20}H_{40}$	280	10,62	10,10	-	10,06
Δn -C20	$C_{20}H_{40}$	280	10,78	10,53	-	10,23
Δn -C20	$C_{20}H_{40}$	280	11,71	11,14	-	11,13
Δn -C20	$C_{20}H_{40}$	280	12,03	11,44	-	11,41
ΔH 29	$C_{29}H_{48}$	398	50,44	49,55	49,27	49,31
ΔH 29	$C_{29}H_{48}$	398	51,85	50,06	50,55	50,75
Insat.	-	-	52,22	51,16	52,92	51,18
ΔH 30	$C_{30}H_{50}$	412	53,76	52,68	52,72	52,74
ΔH 31	$C_{31}H_{52}$	426	54,62	53,54	53,39	53,60
ΔH 31	$C_{31}H_{52}$	426	54,95	53,84	53,69	53,92
ΔH 30+ ΔH 32	-	-	56,71	55,54	55,46	55,86
ΔH 32+G	-	-	57,42	56,28	56,16	56,48
Insat.	-	-	59,35	58,06	58,03	58,29
Insat.+H32 $\beta\alpha$	-	-	60,38	59,07	59,03	59,39
Insat.	-	-	61,93	60,76	60,68	61,05
Insat.+H32	-	-	63,32	62,15	62,09	62,34
Insat.	-	-	64,52	63,39	63,36	63,56
Insat.	-	-	66,22	65,14	65,11	65,26
Δ Dia29	$C_{29}H_{48}$	398	43,82	43,08	42,71	42,66
Δ Dia29	$C_{29}H_{48}$	398	44,15	-	43,06	42,99

Foram identificados *n*-alcenos com 19 e 20 carbonos, os quais apresentavam quatro homólogos indeterminados, totalizando oito picos desta classe de compostos. Entre os hopenos foram identificados homólogos com 29 a 32 átomos de carbono na estrutura, além de alguns hopenos não determinados precisamente, mas que apresentam espectros de massas com perfil de fragmentação compatível com a classe.

Foi observada a presença de dois homólogos do diastereno com 29 carbonos, definido pelo símbolo Δ Di29.

Ligações duplas entre átomos de carbono não possuem uma estabilidade térmica elevada, de forma que podem existir em seres vivos ou em condições brandas de temperatura, porém em condições diagenéticas se tornam bastante instáveis e tendem a ser convertidas em ligações simples através de reações de hidrogenação (Peters & Moldowan, 1993). Em condições catagenéticas tais compostos são encontrados em concentrações extremamente baixas. Portanto a presença de *n*-alcenos, hopenos e diasterenos nas amostras é indicativa de uma matéria orgânica imatura nos folhelhos da Formação Ipubi.

Compostos Aromáticos

A identificação dos compostos aromáticos utilizou monitoramento seletivo de íons, análises por SCAN e cromatogramas de íons extraídos (Tabela 5).

No caso do naftaleno e seus alquilderivados, a identificação foi feita por meio dos íons m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 179 e m/z 184, correspondendo respectivamente ao naftaleno, metilnaftalenos, dimetilnaftalenos, trimetilnaftalenos e tetrametilnaftalenos. As amostras SSE-01 e PB-05 apresentaram picos muito intensos para o naftaleno e seus alquilderivados. Para a amostra SSU-01 observou-se uma mistura complexa não resolvida, enquanto para a amostra VG-02 os picos mostraram-se pouco intensos para esses compostos. O naftaleno não foi observado na amostra PB-05. O perfil cromatográfico das amostras para o naftaleno e seus alquilderivados pode ser observado na Figura 53, enquanto a Figura 54 apresenta a identificação individual destes compostos.

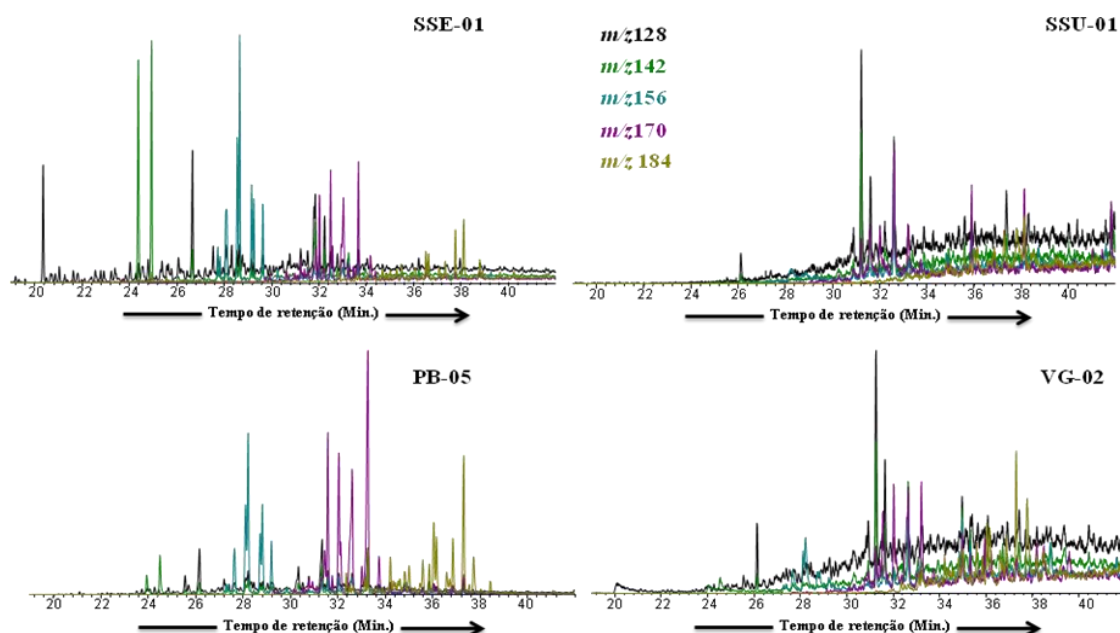


Figura 53 - Perfis cromatográficos para o naftaleno e seus alquilderivados.

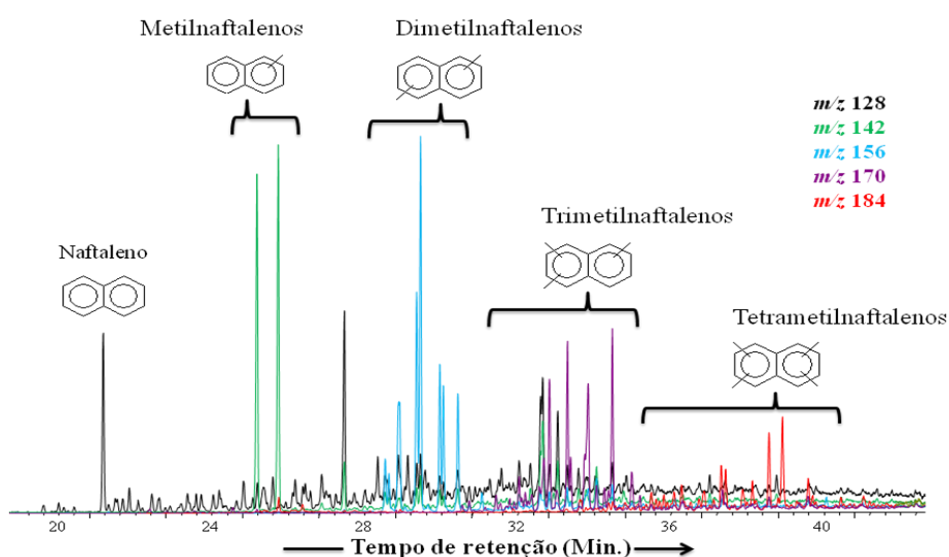


Figura 54 - Cromatograma de íons extraídos dos íons m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 170 e m/z 184 exibindo o naftaleno e seus alquilderivados, para a amostra SSE-01.

A identificação do fenantreno e dos isômeros do metilfenantreno se deu pelos íons m/z 178 e m/z 192 respectivamente. A Figura 55 exhibe os cromatogramas das amostras. A Figura 56 apresenta a distribuição destes compostos e seus respectivos isômeros. A identificação dos isômeros foi feita por meio da ordem de eluição dos mesmos, a partir do trabalho de Heckmann (2008).

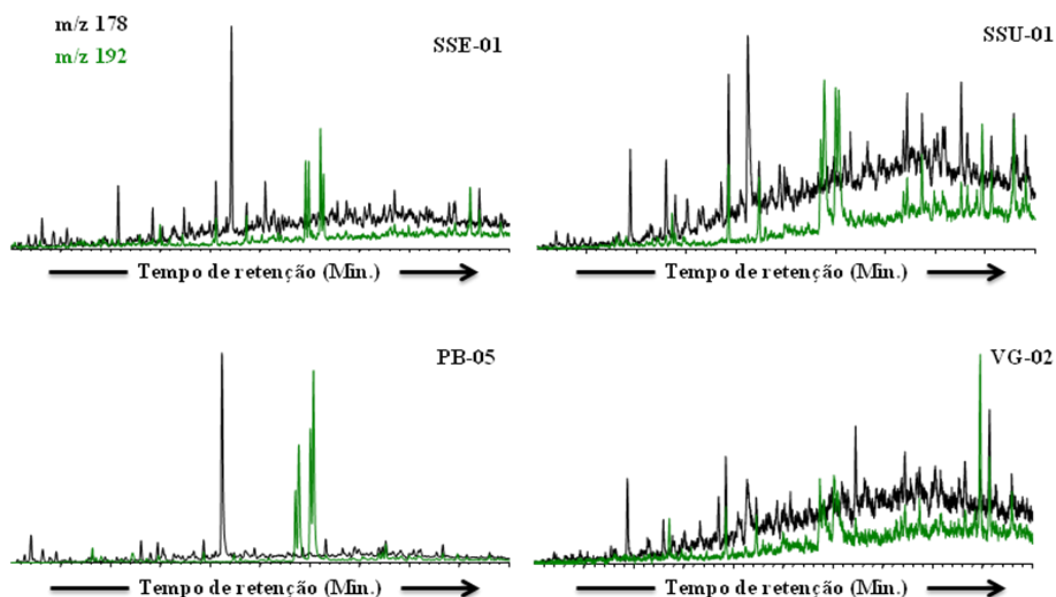


Figura 55 - Perfis cromatográficos para o fenantreno e seus alquilderivados.

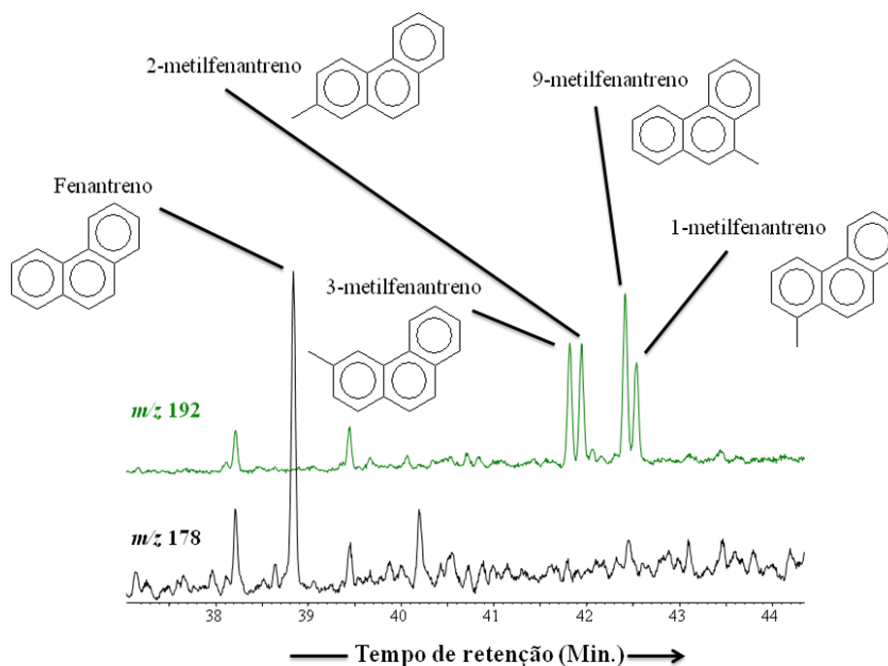


Figura 56 – Cromatogramas de íons extraídos exibindo o fenantreno (m/z 178) e os isômeros do metilfenantreno (m/z 192), para a amostra SSE-01.

Para identificação dos metilbenzotiofenos, dimetilbenzotiofenos e trimetilbenzotiofenos foram utilizados os íons m/z 198, m/z 212 e m/z 226, respectivamente (Figura 57). A Figura 58 apresenta os cromatogramas de íons extraídos dos íons mencionados, destacando as regiões de eluição dos compostos.

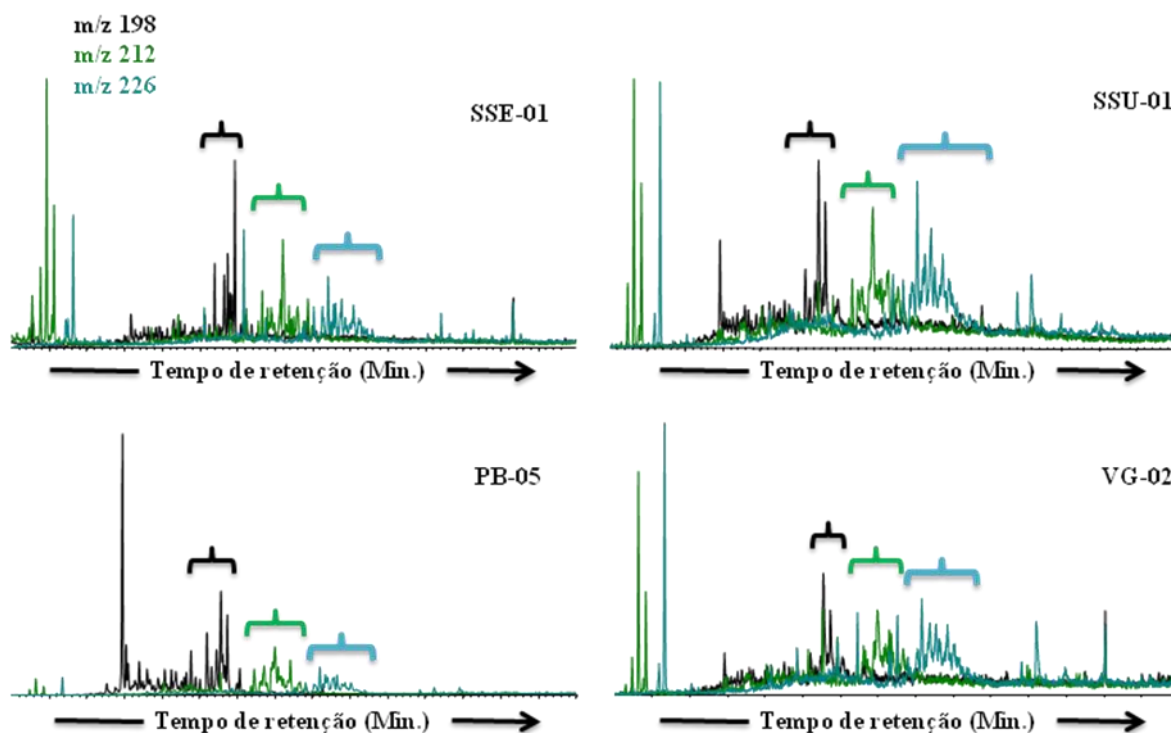


Figura 57 - Perfis cromatográficos para metilbenzotiofenos, dimetilbenzotiofenos e trimetilbenzotiofenos.

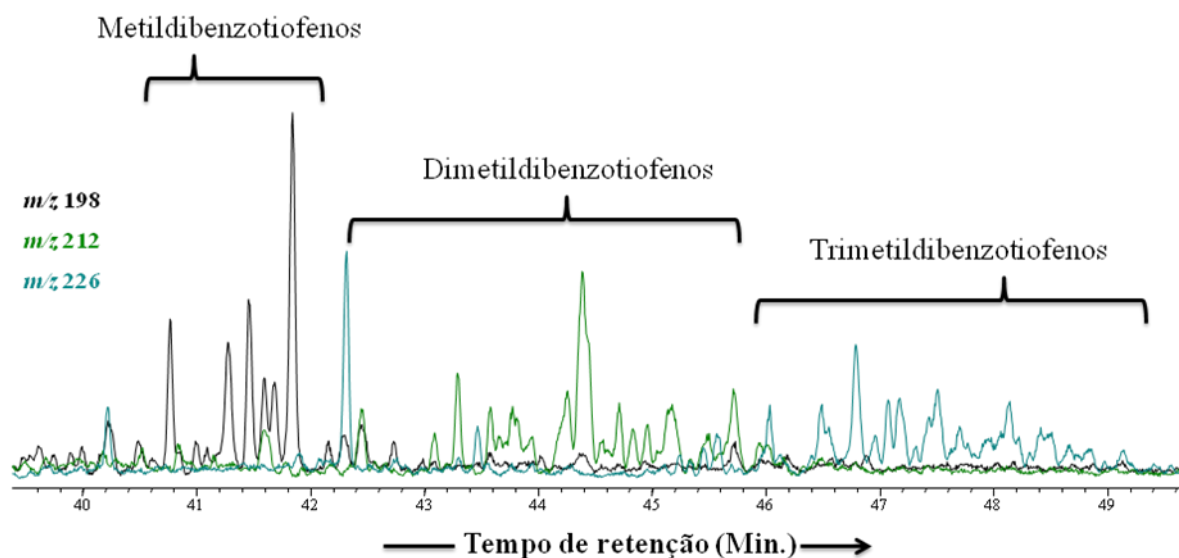


Figura 58 - Cromatogramas de íons extraídos exibindo metilbenzotiofenos (m/z 198), dimetilbenzotiofenos (m/z 212) e trimetilbenzotiofenos (m/z 236), para a amostra SSE-01.

A Tabela 17 apresenta os compostos aromáticos e sulfurados identificados nas amostras estudadas, com seus respectivos tempos de retenção. A identificação de alquilnaftalenos, alquilfenantrenos e alquildibenzotiofenos nas amostras permitiu a determinação dos parâmetros geoquímicos apresentados na Tabela 18.

Tabela 17- Compostos aromáticos identificados nas amostras estudadas.

Composto	F.M.	M.M.	t _R (min)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128	20,36
2-metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	142	24,38
1-metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	142	24,94
2,6-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	27,73
2,7-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	27,83
1,3+1,7-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	28,09
1,6-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	28,56
1,4-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	28,66
2,3-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	29,15
1,5-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	29,25
1,2-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	156	29,64
Trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	32,03
1,3,7-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	32,45
1,3,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	32,58
1,3,5 + 1,4,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	32,95
2,3,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	33,04
1,2,5-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	34,18
1,2,3-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	170	34,40
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	36,52
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	36,63
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	37,08
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	37,34
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	37,77
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	38,12
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	38,79
Tetrametilnaftaleno	C ₁₄ H ₁₆	184	38,91
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	38,84
3-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	41,82
2-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	41,95
9-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	42,42
1-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	192	42,54

Tabela 18 - Parâmetros geoquímicos obtidos para compostos aromáticos e sulfurados identificados nas amostras investigadas.

Razão	Sigla	SSE-01	SSU-01	PB-05	VG-02
Razão Metilnaftaleno	RMN	0,92	-	0,50	-
Razão Dimetilnaftaleno 1	RDMN1	0,43	-	0,11	-
Razão Trimetilnaftaleno	RTMN	0,33	0,35	0,38	0,55
Razão Metilfenantreno	RMF	1,17	1,06	0,61	0,61
Índice metilfenantreno 1	IMF1	0,63	0,78	0,53	0,68
Índice metilfenantreno 2	IMF2	0,71	0,85	0,58	0,71
Razão Metildibenzotiofeno	RMD	0,51	0,61	0,37	1,03
Razão Metildibenzotiofeno 4-1	RMDBT4-1	0,41	0,46	0,57	0,47
Razão Dimetildibenzotiofeno 2,4-1,4	RDMDDBT2,4-1,4	1,18	0,91	1,36	-
Razão Dimetildibenzotiofeno 4,6-1,4	RDMDDBT4,6-1,4	1,00	0,79	0,82	0,87

Para os metilnaftalenos e trimetilnaftalenos foi possível o cálculo de três razões, a saber; RMN, RDMN1 e RTMN. Os valores obtidos de RMN são 0,5 e 0,92 para as amostras SSE-01 e PB-05, respectivamente. Os valores de RDMN1 são de 0,11 para a amostra SSE-01 e 0,43 para a amostra PB-05. Para as amostras SSU-01 e VG-02 as coeluições e misturas impossibilitaram o cálculo das razões que tem por base metil e dimetilnaftalenos (RMN e RDMN1), sendo calculados apenas os valores para RTMN, que variam entre 0,33 a 0,55 nas amostras estudadas (Tabela 18). A amostra VG-02 apresentou coeluições envolvendo os alquilfenantrenos. Isto, associado a uma intensidade muito baixa para os picos de alguns compostos, impossibilitou uma identificação segura para todos os isômeros.

Quanto aos isômeros do metilfenantreno foram calculadas as razões RMF, IMF1 e IMF2, onde RMF varia de 0,61 à 1,17, IMF1 varia de 0,53 à 0,78 e IMF2 varia de 0,58 à 0,85 (Tabela 18).

A identificação dos picos de compostos aromáticos sulfurados permitiu o cálculo de quatro razões (Tabela 18), a saber; RMD (entre 0,31 e 1,03), RMDBT4-1 (entre 0,41 e 0,57), RDMDDBT2,4-1,4 (entre 0,91 e 1,18) e RDMDDBT4,6-1,4 (entre 0,79 e 1). Os valores de RDMDDBT2,4-1,4 não foram obtidos para a amostra VG-02, devido a coeluição de compostos.

As razões entre isoprenoides Pr/Fi *versus* RMD servem para avaliar a origem da matéria orgânica, sendo que valores para os parâmetros $RMD < 1$ e $Pr/Fi < 1$ são característicos de um ambiente deposicional predominantemente lacustre e que valores $RMD < 1$ e Pr/Fi entre 1 a 3 são compatíveis com ambiente deposicional marinho ou lacustre (misto) (Tissot & Welte, 1984; Peters & Moldowan, 1993; Peters et al., 2005b).

Nas amostras estudadas os valores muito baixos de Pr/Fi associados aos valores próximos ou inferiores a uma unidade para RMD, indicam um ambiente lacustre, onde apenas

a amostra VG-02 apresentou valores de RMD intermediários (1,03) entre ambientes de caráter lacustre ou misto. A Figura 59 ilustra as amostras estudadas em um diagrama Pr/Fi *versus* RMD, onde se observa o caráter predominantemente lacustre desses betumes.

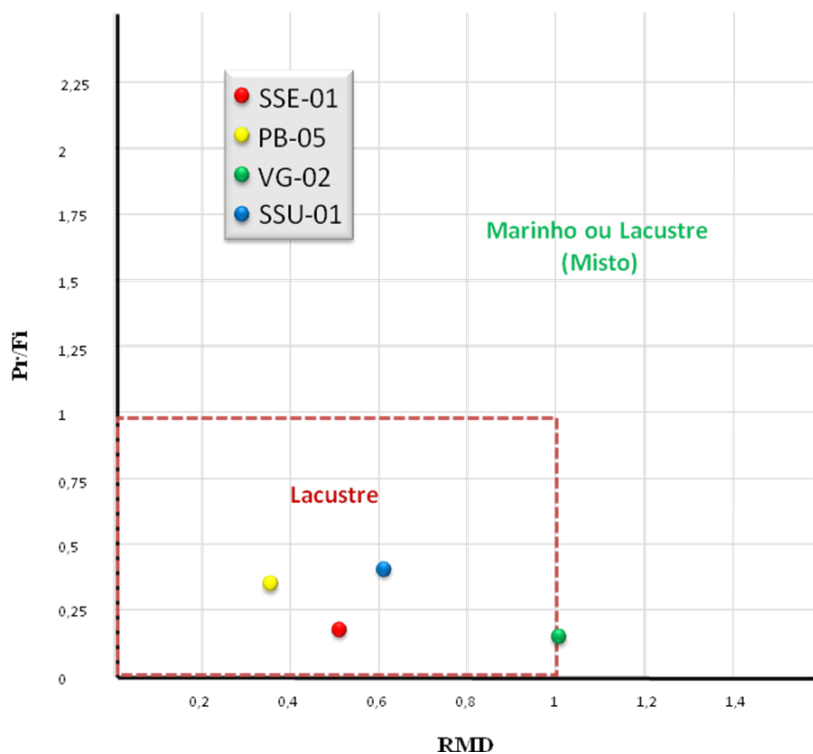


Figura 59 - Diagrama Pr/Fi vs. RMD para as amostras da Formação Ipubi.

Radke et al. (1990 e 1994) e Alexander et al. (1985) utilizam o RMN, IMF1 e IMF2 como indicadores de maturação de rochas e óleos, contudo para as amostras SSU-01 e VG-02 os valores de RMN não foram obtidos devido as coeluições de compostos. A análise de RTMN junto a valores de IMF1 e IMF2 ou da razão $C29 \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ forneceram informações quanto a maturação dos folhelhos estudados, levando a valores compatíveis com uma matéria orgânica pouco maturada. Este resultado está de acordo com o que foi obtido para os parâmetros de maturação envolvendo compostos saturados, discutidos anteriormente. O diagrama da Figura 60 mostra os valores RTMN *versus* $C29 \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$.

Os valores de IMF1 *versus* RTMN (Figura 61) tendem a se elevar com o aumento da maturação. Entre as amostras estudadas os baixos valores encontrados mostram evolução térmica semelhante, exceto pela amostra VG-02 que parece ser mais madura.

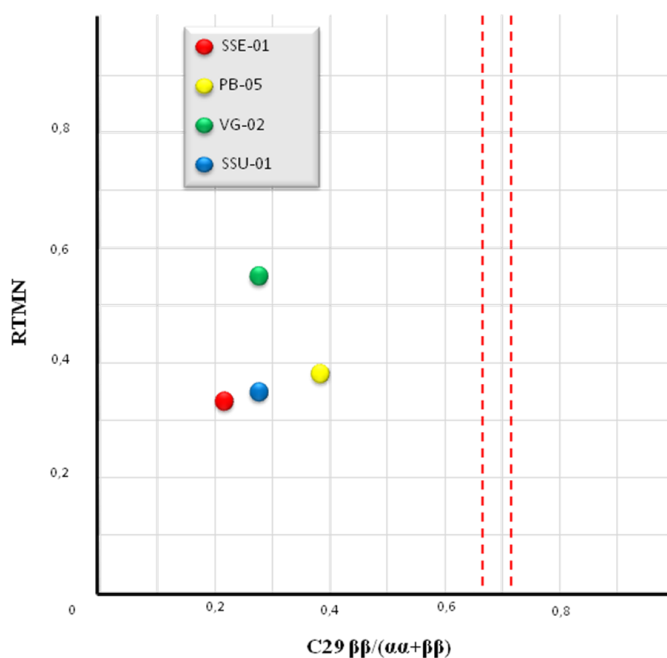


Figura 60 - Diagrama RTMN versus C29 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$. As linhas vermelhas delimitam valores de equilíbrio para C29 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$.

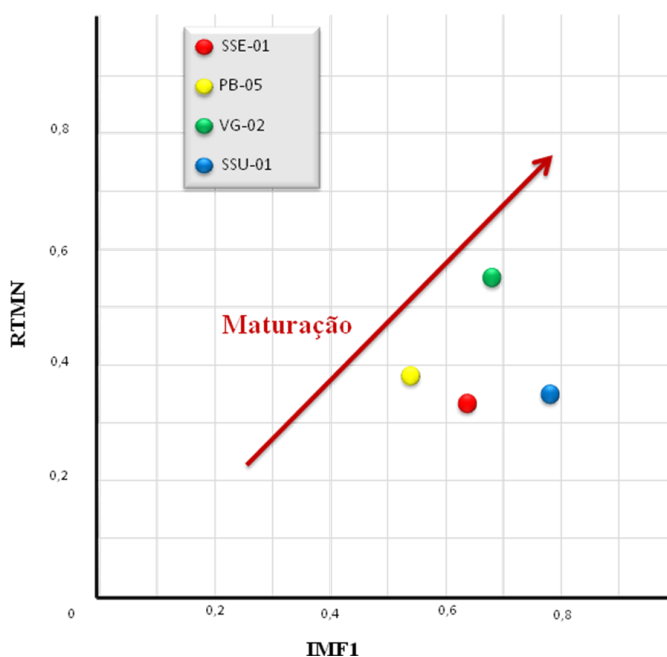


Figura 61 - Diagrama RTMN versus IMF1 indicando a maturação das amostras da Formação Ipubi.

A presença dos isômeros 1,6-dimetilnaftaleno e 1,7-dimetilnaftaleno foi observada em todas as amostras estudadas, exceto na amostra VG-02 que possui abundância relativa de dimetilnaftalenos muito baixa. Radke et al. (1990, 1994) expõe que a presença destes compostos em óleos e betumes é indicativo de uma contribuição de matéria orgânica terrestre. Essa informação corrobora com observações feitas anteriormente com base em

compostos saturados. A presença de 1,2,7-trimetilnaftaleno é indicativo de contribuição de plantas superiores, principalmente angiospermas, sendo este composto observado em todos os betumes analisados da Formação Ipubi. Isso pode ser utilizado como parâmetro para inferir além de contribuição de angiospermas uma idade máxima dessa matéria orgânica, pois o surgimento destes vegetais ocorreu no Cretáceo.

De acordo com Radke et al. (1990, 1994), o naftaleno e seus alquilderivados são escassos em matéria orgânica pouco evoluída. Contudo, os valores apresentados desta classe de compostos nas amostras da Formação Ipubi (muito imatura) são relativamente elevados quando comparados aos fenantrenos e compostos sulfurados. Isso decorre da provável contribuição marcante de matéria orgânica terrestre nesta formação, o que também é evidenciado pela distribuição dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} .

Os perfis de distribuição de metilfenantrenos também podem trazer informações a respeito da origem da matéria orgânica de uma rocha. Budzinski et al.(1993) aponta que maior abundância relativa de 9-metilfenantreno associada a baixos valores de 3-metilfenantreno e 2-metilfenantreno está associado a ambiente marinho e valores elevados de 1-metilfenantreno e 2-metilfenantreno pode estar relacionado a matéria orgânica de origem terrestre. As amostras SSU-01 e PB-05 mostram perfis mais compatíveis com matéria orgânica terrestre, e as amostras VG-01 e SSE-01 tem perfis com distribuição intermediária, incompatível com os perfis propostos por Budzinski et al. (1993).

6. CONCLUSÕES

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

A cromatografia líquida trouxe informações quanto à evolução térmica do betume extraído, onde a fração NSO teve maior contribuição composicional em relação aos compostos aromáticos e saturados, indicando um baixo grau de evolução térmica. As razões entre saturados e alifáticos também apontam claramente para imaturidade desta matéria orgânica.

Os estudos com base em CG-EM indicaram uma notável contribuição de matéria orgânica terrestre, onde a presença de isoprenoides característicos de angiospermas foi observada. Razões Pr/Fi apontam para uma condição fortemente anóxica no ambiente deposicional e também para um ambiente evaporítico ou carbonático. As relações entre isoprenoides e *n*-alcanos também apresentaram valores baixos, indicando uma matéria orgânica imatura.

A distribuição de *n*-alcanos e isoprenoides indica ainda uma contribuição dominante de algas não marinhas e vegetais superiores (angiospermas e coníferas), com os valores obtidos para OEP e CPI indicando também baixa maturação. Esta baixa maturação também é corroborada pelos parâmetros $8\beta(H)$ -homodrimano/ $H30\alpha\beta$ e $TT24/H30\alpha\beta$.

A presença de TT24 pode ser relacionada com ambientes deposicionais evaporíticos e carbonáticos, suportando as informações obtidas pelos *n*-alcanos e isoprenoides. Os valores das razões $S/(S+R)$ para o hopano $H32\alpha\beta$ das amostras se apresentaram fora da faixa de equilíbrio, indicando imaturidade térmica. As razões $Ts/(Ts+Tm)$ apresentaram valores muito baixos, levando também a uma identificação das condições de baixa maturidade dessa matéria orgânica.

A razão entre as concentrações relativas dos esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} caracterizou a matéria orgânica destes betumes como lacustre, com contribuição terrestre. O cálculo das razões $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ para esteranos regulares indicou a já observada imaturidade térmica destes folhelhos.

Os valores para a razão RMD obtidos das frações de compostos aromáticos em associação aos valores de Pr/Fi observados apresentam comportamento compatível com ambientes lacustres e eventualmente misto (lacustre e marinho). A razão RTMN e os valores de IMF1 e IMF2 levaram a valores compatíveis com uma matéria orgânica pouco madura e a contribuição de matéria orgânica terrestre também foi notada a partir da presença de 1,6-DMN e 1,7-DMN, que indicam uma contribuição muito relacionada a angiospermas.

A presença de compostos insaturados nos betumes estudados, coleuindo com hopanos e esteranos, dificultou ou impossibilitou os cálculos de outros parâmetros geoquímicos, sendo por outro lado outro forte indicativo da baixa evolução térmica destes folhelhos.

A análise de folhelhos negros da Formação Ipubi da Bacia do Araripe com base em COT, pirólise Rock-Eval e métodos cromatográficos está em acordo com dados relatados previamente na literatura.

7. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES

A principal dificuldade envolvida na análise das amostras descritas neste trabalho relacionou-se com a ocorrência de coeluições entre compostos com massas moleculares muito próximas, tais como hopanos e hopenos. Em função disso, tornou-se inviável a aquisição de informações por meio de parâmetros geoquímicos clássicos, comumente utilizados na análise de óleos e betumes (e.g., índice de gamacerano, esteranos regulares/ $17\alpha(\text{H})$ -hopanos, isomerização de homohopanos $22\text{S}/22\text{S} + 22\text{R}$).

O uso de técnicas cromatográficas mais sofisticadas é recomendado para resolver as coeluições observadas. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas pode auxiliar na distinção destes compostos, uma vez que com esta técnica é possível observar a relações íon pai - íon filho, sanando alguns dos problemas de coeluição relatados. Além disso, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente, por separar os compostos presentes em uma mistura complexa utilizando duas colunas cromatográficas, permitiria a separação entre hopanos e hopenos, por exemplo.

Sugere-se ainda um estudo mais amplo dos folhelhos da Formação Ipubi, envolvendo um número maior de amostras coletadas em outros pontos da bacia. A comparação entre as mesmas poderia possibilitar a determinação de áreas em que os níveis de maturação térmica da matéria orgânica fossem mais elevados, contribuindo para uma melhor compreensão da evolução geológica da bacia assim como a identificação de um possível potencial econômico para exploração destes folhelhos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexander, R., Kagi, R.I., Woodhouse, G.W., Volkman, J.K., 1983, The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *Austr. Petrol. Expl. Assoc. J.*, **23**: 53-63.
- Alexander, R., Kagi, R.J., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., Chirila, T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**:385-395.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1977. Províncias Estruturais Brasileiras. In: Anais VIII Simpósio de Geologia do Nordeste. Campina Grande, 363-391.
- Andrade, N.A.M., Saraiva, A.A.F., Brito, D.D.S., Silva, J.H., 2009. Caracterização espectroscópica de um dinossauro terópoda da Formação Ipubi - Bacia Sedimentar do Araripe (Nordeste do Brasil). In: XXI Congresso Brasileiro de Paleontologia, Belém.
- 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. et al (eds), *Advances in Organic Geochemistry*. J. Wiley and Sons, New York, 125-134.
- Aquino Neto, F.R., Nunes, D.S.S., 2003. *Cromatografia – Princípios básicos e técnicas afins*. Editoria Interciência, Rio de Janeiro, 187p.
- Araújo, L.M., Triguís J.A., Cerqueira, J.R., Freitas, L.C., 2000. The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello, M. R. & Katz, B. J. (eds), *Petroleum systems of South Atlantic margins*. AAPG Memoir, **73**:377-402.
- Assine, M.L., 1990. Sedimentação e Tectônica da Bacia do Araripe (Nordeste do Brasil). Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista
- Assine, M. L.1992. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Rev. Bras. de Geoc.*, São Paulo, 3:289-300.
- Assine, M.L., 1994. Paleocorrentes e Paleogeografia na bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **4**:223-232.
- Assine M.L., 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de. Geociências da Petrobras*, **15**:371-389.
- Arai, M., Coimbra, J.C., 1990. Análise paleoecológica do registro das primeiras ingressões marinhas na Formação Santana (Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe). In: Anais Simpósio sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, Crato.

- Barros, C.L., Fambrini, G.L., Galm, P.C., Agostinho S., 2011. Ostracodes da Formação Brejo Santo (Neojúrrassico?), Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: implicações paleoambientais e sistemática paleontológica. *Est. Geol. UFPE*, **21**:105-122.
- Bernardes de Oliveira, M.E.C., Dilcher, D., Mandarin Lacerda, A.F., Pons, D., Ricardi Branco, F. 2000. Gnetalean macrofossils of the Crato Member, Santana Formation, late Aptian - early Albian, Chapada do Araripe, Brazil. In: *31st International Geological Congress*, 2000, Rio de Janeiro.
- Bernardes de Oliveira, M.E., Dilcher, D., Barreto, A.M.F., Ricardi Branco, F., Mohr, B. & Castro Fernandes, M.C., 2002. O estado d'arte da taoflora do Membro Crato, Formação Santana, Eocretáceo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. In: Boletim do Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 6 / *Simpósio sobre el Cretácico de América del Sur*, Universidade Estadual de São Paulo, 61-65.
- Bernardes de Oliveira, M.E.C., Dilcher, D., Barreto, A.M.F., Branco, F.R., Mohr, B., Fernandes, M.C.C., 2003. La Flora del Miembro Crato, Formación Santana, Cretácico Temprano de la Cuenca de Araripe, Noreste del Brasil. In: 10 Congreso Geológico Chileno, *Concepción. Actas.* s/n.
- Bernardes de Oliveira, M. E. C., Mohr, B., Pons, D., Loveridge, R., Ricardi Branco, F., Castro Fernandes, M. C., 2006. Schizaeacean ferns from the Early Cretaceous Crato Formation, Northeast Brazil. In: 7th European Palaeobotany-Palynology Conference, Praga, 2006. *Program and Abstracts*, 14.
- Beurlen, K., 1962. A Geologia da Chapada do Araripe. *An. Acad. Bras. Ciências*, **3**:365-370.
- Beurlen, K., 1963. Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe. In.: XVII Congresso Brasileiro de Geologia. Recife. 47.
- Beurlen, K., 1966. Novos equinóides no Cretáceo do Nordeste do Brasil. *An. Acad. Bras. Ciências*, **389**:455-464.
- Beurlen, K., 1971. As Condições Ecológicas e Faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil). *An. Acad. Bras. Ciências*, **43**:411-415.
- Braun, O.P.G., 1966. Estratigrafia dos Sedimentos da parte interior da Região Nordeste do Brasil (Bacias de Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe). Dep. Nac. Prod. Min. 236:75.
- Brito, D.M., 2010. Análise organofaciológica e determinação do potencial de geração de petróleo no intervalo formacional Rio da Batateira-Santana, Bacia do Araripe, NE do Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Budzinski, H., Garrigues, P., Radke, M., Connan, J., Oudin, J.L., 1993. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Org. Geochem.*, **20**:917-926.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M.; Oudin, J.L., 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicator in crude oils and rock extracts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**:2043-2056.
- Campos, D.R.B., 1986. Primeiro registro fóssil de Scorpionoidea na chapada do Araripe (Cretáceo inferior, Brasil). *An. Acad. Bras. Ciências*, **58**: 135-137.
- Caputo, M.V., Crowell, J.C., 1985. Migration of glacia centers across Gondwana during Paleozoic Era. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **96**:1020-1036.
- Carvalho, I.S., Viana, M.S.S., Lima Filho, M.F., 1995. Os icnofósseis de dinossauros da Bacia do Araripe (Cretáceo Inferior, Ceará-Brasil). *An. Acad. Bras. Ciências*, **67**:433-442.
- Carvalho, M.G.P., Lourenço, W.R., 2001. A new family of fossil scorpions from the Early Cretaceous of Brazil. *Comp. Ren. Acad. Sci.*, **332**:711-716
- Cerqueira, J.R., Santos Neto, E.V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, Brasil. In: Anais do 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 73:15.
- Chagas, D.B., 2006. Litoestratigrafia da Bacia do Araripe: reavaliação e propostas para revisão. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista.
- Coimbra, J.C., Arai, M., Carreño, A.L., 2002. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe basin, northeastern Brazil. *Geobios*, **35**:687-698.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D., Albrecht, P., 1985. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Org. Geochem.*, **10**:29-50.
- Damsté J.S.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten S., Hayes, J.M., Leeuw, J. W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water columns stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**:1895-1995.
- Delgado, T.V.O., 2012. Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo - Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**:216–22.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical fossils. *Sci. Am.*, **216**:32–43.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Besky, T., Burlingame, A.L., Calvin, M., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, **145**:263–4.
- Espitalié J., Deroo, G., Marquis F., 1985. La pyrolyse Rock Eval e ses aplications. Parties 1 e 2. *Revue Inst. Fr. Petróle*, **40**:5-6.
- Fambrini, G.L., 2011. Estratigrafia, Arquitetura Depositional e Faciologia da Formação Missão Velha (Neojurássico-Eocretáceo) na Área-Tipo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: Exemplo de Sedimentação de Estágio de Início de Rifte a Clímax de Rifte. *Rev. Inst. Geoc. USP*, **11**:55-87.
- Farina, M., 1974. Seqüência plumbífera do Araripe - mineralização sulfetada no Cretáceo sedimentar brasileiro. In: Anais Congresso Brasileiro Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, Porto Alegre, 6:61-77.
- Garcia, A. J. V., Wilbert, A., 1995. Paleogeographic evolution of Mesozoic pre-rift sequences in coastal and interior basins of northeastern Brazil. In: Embry, A. F.; Beauchamps, B.; Glass, D. J. (Ed.) *Pangea: global environments and resources*. Calgary: Canadian Society of Petroleum Geologists, 123-130.
- Gasparry, J. & Anjos, N. F. R. 1964. Estudo Hidrogeológico de Juazeiro do Norte, Ceará. SUDENE, Série Hidrogeologia, boletim, Recife 3:25.
- Ghignone, J.I., 1972. Ensaio de paleogeografia do Nordeste e as seqüências sedimentares. In: Anais Congresso Brasileiro Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Belém-PA. 3:21-28.
- Ghignone, J.I., Couto, E.A., Assine, M.L., 1986. Estratigrafia e Estruturas das Bacias do Araripe, Iguatu e Rio do Peixe. In: Anais XXXIV Congr. Bras. Geol., Goiânia-GO. 1:271-285.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C. , 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, **312**:440–442.
- Greiner, A.C.H., Spycherell, C., Albrecht, P., 1976. Aromatic hydrocarbons from geological sources 1. New naturally occurring phenathrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron*, **32**:257-260.

- Ten Haven, H. L., Leeuw, J. W., Schenk, P.A., 1985. Organic Geochemical studies of a Messinian evaporitic Basin, Northern Apennines (Italia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**:356-367.
- Hashimoto, A.T., Appi, C.J., Soldan, A.L., Cerqueira, J.R., 1987. O Neo-Alagoas nas Bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): Caracterização Estratigráfica e Paleoambiental. *Revista Brasileira de Geociências*, **17**:118-122.
- Heckmann, J.R., 2008. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Heimhofer, U., Hesselbo, S.P., Pancost, R.D., Martill, D.M., Hochuli, P.A., Guzzo, J.V.P., 2008. Evidence for photic-zone euxinia in the Early Albian Santana Formation (Araripe Basin, NE Brazil). *Terra Nova*, **20**:347–354.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1978. Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas. . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**:1391–1396.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**:739-745.
- Kellner, A.W.A., Campos, D.A., 2000. Brief review of dinosaur studies and perspectives in Brazil. *An. Acad. Bras. Ciências*, **72**:509-538.
- Killops, S., Killops, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, Blackwell Publishing, Oxford, 393p.
- Law, R.J., Biscaya, J.L., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) - Problem and progress in sampling, analysis and interpretation. *Mar. Poll. Bull.*, **29**:235-241.
- Lima, M.R., 1978. Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- Lima, M.R., Perinotto, J.A.J., 1984. Palinologia de sedimentos da parte superior da Formação Missão Velha, Bacia do Araripe. *Rev. Geoc.*, **3**:67-76.
- Lisboa, A.C., 2006. Caracterização geoquímica orgânica dos folhelhos neopermianos da Formação Irati - Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Mabesoone, J.M., Tinoco, I.M., 1973. Paleoeology of the Aptian Santana Formation (Northeastern Brazil). *Paleogeogr., Paleoclim., Paleoec.*, **14**:97-118.

- Mackenzie, A.S., Brassel, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, **217**:491–504.
- Martill, D.M., 1993. Fossils of the Santana and Crato Formations, Brazil. The Paleontological Association; (London) Field Guides to Fossils. 5:159.
- Matos, R.M.D., 1992. The Northeast Brazilian Rift System. *Tectonics*, **11**:766-791.
- McKirdy, D.M., Aldrige, A.K., Ypma, P.J.M., 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. *Adv. Org. Geochem.*, **1981**:99–107.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine Petroleum Geology*. 5:205-223.
- Moraes, J.F.S., Figueiroa, I., 1998. Paulistana, folha SC.24-VA, estados do Piauí, Bahia e Pernambuco. CPRM, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB.
- Moraes, J.F.S., Santos, J.S.A., Mascarenhas, J.C., 1976. Projeto Santana. Rel. Final Etapa I. DNPM/CPRM. Recife. 8vol.
- Neff, J.M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers, London.
- Neumann, V.H.M.L., 1999. Estratigrafía, Sedimentología, Geoquímica y Diagénesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de la Cuenca de Araripe (Noreste de Brasil). Tese de Doutorado, Universidade de Barcelona.
- Neumann, V.H., Cabrera, L., 1999. Una Nueva Propuesta Estratigráfica para La Tectonosecuencia post-rifte de la Cuenca de Araripe, Noreste de Brasil. In: Bol. 5º Simpósio Sobre o Cretáceo do Brasil e 1º Simpósio Sobre el Cretácico de América Del Sur. Serra Negra-SP. UNESP, Rio Claro. 279-285.
- Neumann, V.H., Borrego, A.G., Cabrera, L., Dino, R., 2003. Organic matter composition and distribution through the Aptian–Albian lacustrine sequences of the Araripe Basin, northeastern Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **54**:21-40.
- Neves, B.B., 1990. A Bacia do Araripe no contexto Geotectônico Regional. In: 1º Simp. sobre a Bacia do Araripe e Bacias Inter. do Nordeste. DNPM. Crato-CE. 43-51.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends Biol. Sci.*, **7**:236-239.

- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1984. The microbial origin of fossil fuels. In: *Sci. Am.*, **251**:44-51.
- Pereira, R., Carvalho, I.S., Simoneit, B.R.T., Azevedo, D.A., 2009a. Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. *Org. Geochem.*, **40**:863–875
- Pereira, R., Carvalho, I.S., Fernandes, A.C.S., Azevedo, D.A., 2009b. Composição Molecular e Origem Paleobotânica de Âmbar da Bacia do Araripe, Formação Santana. *Quím. Nova*, **26**:1528-1533
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 363p
- Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied Source Rock Geochemistry. *AAPG Memoir*, **60**:93-120
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Vol.1, Cambridge University Press, Cambridge. 471.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Vol.2, Cambridge University Press, Cambridge, 684.
- Petrov, A.A., Vorobyova, N.S., Zemskova, Z.K., 1990. Isoprenoid alkanes with irregular “head-to-head” linkages. *Org. Geochem.*, **16**:1001–1005.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*. Elsevier, New York, 293.
- Ponte, F.C., Appi, C.J., 1990. Proposta de Revisão da Coluna Litoestratigráfica da Bacia do Araripe. Anais XXXVI Congr. Bras. Geol., Natal-RN
- Ponte, F.C., Ponte Filho, F.C., 1996. Evolução Tectônica e Classificação da Bacia do Araripe. In: Bol. 4º Simpósio Sobre o Cretáceo do Brasil. Águas de São Pedro-SP. UNESP, Rio Claro. 123-133.
- Pons, D., Berthou, P.Y., Campos, D.A., 1990. Quelques observations sur la palynologie de l’Aptien Supérieur et de l’Albien du Bassin d’Araripe (N.E. du Brésil). In: Simpósio Sobre A Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, Crato. Departamento Nacional da Produção Mineral, 241-252.

- Price, L.I., 1971. A presença de Pterosauria no Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe, Brasil. *An. Acad. Bras. Ciências*, **43**:451-461.
- Price, L.I., 1973. Quelônio Amphychelidia no Cretáceo Inferior do Nordeste do Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*, **3**:84-95.
- Prince, R.C., Elmendorf, D.L., Lute, J.R., 1994. 17 α (H),21 β (H)-hopane as a conserved internal standard for estimating the biodegradation of crude oil. *Environm. Sci. Technol.*, **28**:142–145.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982a. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**:1-10.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1982b. Aromatic component of coal: relation of distribution pattern to rank”. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**:1831-1848.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M. et al. (Eds.). *Adv. Org. Geochem.*, **1981**:504-512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameter based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic facies and maturation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**:275-286.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicator in source rocks and crude oils. *Mar. Petrol. Geol.*, **5**:224-236.
- Radke, M., Garrigues, P., Willis, H., 1990. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the handil field, Indonesia. *Org. Geochem.*, **6**:423-430.
- Radke, M., Willsch, H., 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**:5223-5244.
- Rand, H.M., Manso, V.A.V., 1984. Levantamento gravimétrico e magnetométrico da Bacia do Araripe. In: Anais XXXIII Congr. Bras. Geol., Rio de Janeiro. **4**:2011-2016.
- Regali, M.S.P., 1989. Tucanopollis, um gênero novo das angiospermas primitivas. *Bol. Geoc. Petrobras*, **3**:395-402.

- Rowland, S.J.; Alexander, R.; Kagi, R.I.. 1984. Analysis of trimethylnaphthalenes in Petroleum by Capillary Gas Chromatography. *Journal of Chromatography*, **294**:407-412.
- Rullkötter J., Michaelis W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Org. Geochem.*, **16**:829–52.
- Rullkötter, J., Peakman. T.M., Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Org. Geochem*, **21**:215-233.
- Santos, R.S., Valença, J.G., 1968. A Formação Santana e sua paleoictiofauna. *An. Acad. Bras. Ciências*, **40**:339-360.
- Sayão, J.M., Kellner, A.W.A., 2000. Description of a Pterosaur rostrum from the Crato Member, Santana Formation (Aptian-Albian) Northeastern, Brazil. *Bol. Mus. Nac., Nova Série Geologia*, **54**:1-8.
- Sayão, J.M., 2003. Histovariability of two pterodactyloid pterosaurs from the Santana Formation, Araripe Basin, Brazil: preliminary results. In: Buffetaut, E. & Mazin, J.M. (eds), *Evolution and Paleobiology of Pterosaurs*. Geological Society Special Publications, 217:335-342.
- Sayão, J.M., Saraiva, A.A.F., Uejima, A.M.K., 2011. New evidence of feathers in the Crato Formation supporting a reappraisal on the presence of Aves. *An. Acad. Bras. Ciências*, **83**: 197-210.
- Scheid, C., Munis, M. B., Paulino, J. 1978. Projeto Santana. Relatório Final da Etapa II. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Superintendência Regional de Recife.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1981. Paleoreconstruction by Biological Markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**:783-794.
- Silva, M.D., 1976. Ostracodes não-marinhos da Formação Santana (Cretáceo Inferior) do Grupo Araripe, Nordeste do Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco.
- Silva, M.A.M., 1983. The Araripe Basin, Northeastern Brazil: Regional Geology and Fácies Analysis of a Lower Cretaceous Evaporitic Depositional Complex. Ph.D. Thesis, Columbia University.
- Silva, M.A.M. 1986. Lower Cretaceous unconformity truncating evaporite-carbonate sequence, Araripe Basin, Northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **3**:306-310.

- Silva, M.A.M. 1988. Evaporitos do Cretáceo da Bacia do Araripe: ambientes de deposição e história diagenética. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, 53-63.
- Silva, A.L., Neumann, V.H., Lima Filho, M.F., Valença, L.M.M., Moura, D.H.L., Melo, R.P., 2003. Sequence Stratigraphy of the Araripe Basin Post-Rift Phase With Aid of Gamma Ray Logs and Outcrop Analysis. In: Abstracts of Latinoamerican Congress of Sedimentology. Belém, Brazil. 150-152.
- Simoneit, B.R.T., Lonsdale, P.F., Edmond, J.M., Shanks III, W.C., 1990. Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas basin, Gulf of California. *Appl. Geochem.*, 5:41-49.
- Small, H.L., 1913. Geologia e Suprimento d'água subterrânea no Ceará e parte do Piauí. Rio de Janeiro, Inpet. Fed. De Obras contra as secas. Série 7D. 25:80.
- Snowdon, L.R., 1979. Errors in extrapolation of experimental kinetic parameters to organic geochemical systems. *AAPG. Bull.*, 63:1128–1134.
- Snowdon L.R, 1980. Resinite - A Potential Petroleum Source in the Cretaceous/Tertiary of the Beaufort Mackenzie Basin. Facts and principles of petroleum geologists memoir. 6:509-521.
- Staplin, F.L., 1969. Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence. *Can. Pet. Geol. Bull.*, 17:47–66.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699.
- Van Aarssen, B.G.K., Hessels, J.K.C., Abbink, O.A., Leeuw, J. W., 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:1231-1246.
- Van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R.I., 1999. Distribution of methylated naphthalenes in crude oils: indicator of maturity, biodegradation and mixing. *Org. Geochem.*, 1213-1227.
- Viana, M.S.S., 1990. Estratigrafia e Paleontologia da Formação Santana, Cretáceo Inferior da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Viana, M.S.S., Cavalcanti, V.M.M., 1991. Sobre a Estratigrafia da Formação Santana, Bacia do Araripe. *Rev. Geol. UFC*, 4:51-60.
- Waples, D.W., Machiara, T., 1991. Biomarkers for geologists – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG. Bull.*, 9:1-91.