

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Fácies Orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação  
Tremembé, Bacia de Taubaté, Brasil

Renata Brenand Alvarenga das Chagas

Dissertação de Mestrado submetida  
ao Programa de Pós-graduação em  
Geologia, Instituto de Geociências, da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro –  
UFRJ, como requisito disciplinar  
obrigatório à obtenção do grau de Mestre  
em Ciências (Geologia).

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

RIO DE JANEIRO

FEVEREIRO/2012

**Fácies Orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé,  
Bacia de Taubaté, Brasil**

Renata Brenand Alvarenga das Chagas

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Geologia).

Aprovada por:

---

Presidente: Prof. Dr. Marcelo de Araujo Carvalho (PPGGL/UFRJ)

---

Prof. Dr. Luis Vítor Duarte (Universidade Coimbra/Portugal)

---

Dr<sup>a</sup>. Rosane Alves Fontes (CENPES/PETROBRAS)

RIO DE JANEIRO  
FEVEREIRO/2012

Chagas, R.B.A

Fácies Orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, Brasil / Renata Brenand Alvarenga das Chagas. – Rio de Janeiro: UFRJ / IGEO, 2012

xvii, 238 p.:il.

Orientador:

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, IGEO, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2012.

1. Fácies Orgânica 2. Bacia de Taubaté 3. Oligoceno 4. Biomarcadores

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho, pela sua orientação acadêmica que foi imprescindível para o desenvolvimento desta dissertação e, para o meu amadurecimento, tanto profissional quanto pessoal.

Ao Msc. Alexandre Jonas Sant'Anna, que durante toda a elaboração desta dissertação estava disposto a ajudar, com toda paciência, dedicação, compreensão e companheirismo incondicional, minha eterna gratidão.

A Dra. Joalice de Oliveira Mendonça e a Dra. Taís Freitas da Silva, pela ajuda indispensável, dedicação e importantes sugestões que enriqueceram este trabalho.

A amiga Jaqueline Torres de Souza (futura Mestre), por toda ajuda, pelos momentos de descontração, pelas longas horas que passamos juntas no LAFO.

Aos pesquisadores do LAFO, Dr. Antonio Donizetti, Dra. Noélia Franco, Msc. Márcio Kern, Dr. Frederico Sobrinho e Dra. Sinda Beatriz, pelas dúvidas tiradas durante esses anos.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Jéssica Gonçalves, Thiago Barbosa, Luis Guilherme Costa, Giséle Furukawa, Frederico Alves, Milton Cezar, Rafael Melo, Túlio Freire, Danielle Boareto, Fabiane Feder, Sergio Martins, Ana Luiza Albuquerque, Cristiane Almeida, que me ajudaram direta e indiretamente, meus sinceros agradecimentos.

A Msc. Taíssa Rego Menezes, por disponibilizar seu tempo nos momentos finais, tirando todas as minhas dúvidas.

Ao Projeto CTPETRO-FINEP/PETROBRAS, por ter cedido às amostras.

A Gerência de Geoquímica do Centro de Pesquisa da Petrobras (GEOQ/CENPES), pela realização da análise de Pirólise *Rock-Eval*.

Aos meus amigos Rodrigo Brauns, Thays Fidalgo, Priscila Santos, Priscilla Bertolace, Fernanda Fonseca, Viviane Farroco, Fernanda Ventura, Débora Lopes, pelo apoio, incentivo, amizade, pelas conversas nos momentos mais difíceis.

A Cristina Barreto (Secretária de Pós-Graduação), que sempre me ajudou com os documentos e inscrições.

## RESUMO

### **Fácies orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, Brasil**

Renata Brenand Alvarenga das Chagas

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Este estudo teve como objetivo a caracterização da fácies orgânica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, utilizando 47 amostras de folhelho coletadas em dois testemunhos de sondagem (Pinda 1-SP e Pinda 2-SP), com profundidades de aproximadamente 600m e 715m, localizados a noroeste da Bacia de Taubaté e, a nordeste da cidade de Pindamonhangaba, Estado de São Paulo. Na análise de palinofácies pode ser identificado os 3 grupos principais da matéria orgânica (Fitoclasto, Matéria Orgânica Amorfa-MOA e Palinomorfo). A assembleia dominante do querogênio é o Grupo MOA, no qual ocorre de duas formas distintas, sendo a primeira constituída de matéria orgânica estruturada com elevada fluorescência, indicando uma provável origem bacteriana e, a segunda apresenta matéria orgânica derivada do retrabalhamento de vegetais superiores terrestre. O Grupo Palinomorfo está representado pelo subgrupo das algas lacustres do gênero *Pediastrum* e *Botryococcus*. Já o Grupo Fitoclasto ocorre em menor proporção, porém em diversas amostras. Os valores da análise da Tmax (Pirólise *Rock-Eval*), Índice de Coloração de Esporos e Reflectância da Vitrinita indicaram baixa maturação térmica. Os resultados de biomarcadores sugeriram que as amostras foram depositadas, predominantemente, em paleoambiente lacustre sob condições subóxicas-anóxicas, com coluna d'água estratificada e, também indicou que em extratos imaturos, a isomerização dos compostos apresentou correlação positiva com a fonte da matéria orgânica depositada. A partir da análise da Fácies Orgânica, a sucessão sedimentar indica ambiente deposicional com variação de depósitos lacustres de água doce, com regime oxidante, variando até ambiente salino restrito, com regime predominantemente disóxico-anóxico.

Palavras-chave: Fácies Orgânica, Bacia de Taubaté, Oligoceno, Biomarcadores

## ABSTRACT

Organic Facies of a sedimentary succession of the oligocene Tremembé Formation, Taubaté Basin, Brazil

Renata Brenand Alvarenga das Chagas

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

A quantitative study of organic facies was carried out in the Tertiary sedimentary succession of the Taubaté basin. About 47 samples were analyzed from two borehole drilled (Pinda 1-SP e Pinda 2-SP) in São Paulo State. In the studied área, the Oligocene deposits are approximately 600m and 715m thick. Data was obtained by counting 300 to 500 kerogen particles per sample, and then recalculating the percentages of the different constituent groups (phytoclast, palynomorph, and amorphous organic matter - AOM). The kerogen assemblage is amorphous organic matter-dominated. The fluorescent AOM composed of two main components: an intensively fluorescing structureless organic matter, indicating a probable bacterial origin for the organic matter; and terrestrially-derived amorphous organic matter, which has been reworked to a different extent. Palynomorph group consist mainly of freshwater lacustrine algae (*Pediastrum and Botryococcus*). Non-opaque phytoclasts predominate in most of the kerogen samples. However, significant variations in the proportion of biostructured and non-biostructured brown phytoclasts occur in some intervals. The Rock Eval Pyrolysis results revealed high organic contents and generation potential to immature rocks, as well as, the predominance of kerogen classified as type II/I. The Rock Eval Pyrolysis (Tmax), Spore Coloration Index, and Vitrinite Reflectance measurement values obtained from these samples indicate a low maturity stage. The biomarker results suggested that samples were deposited under lacustrine suboxic-anoxic depositional environment with stratification of water column and considerable variation in salinity. Furthermore, the isomerization of the saturated compounds (hopanes) suggested a positive correlation with the source of organic matter. The integration of these results, together with organic facies parameters, indicate that the analyzed sedimentary section represents a variation from a freshwater lacustrine environment with an oxidant regime to a restricted saline, lacustrine environment with a dysoxic anoxic regime.

Key-word: Organic Facies, Taubaté Basin, Oligocene, Biomarker

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1</b> <b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Objetivo</b> .....	<b>2</b>
<b>3</b> <b>Contexto Geológico</b> .....	<b>3</b>
<b>3.1</b> <b>Bacia de Taubaté</b> .....	<b>7</b>
<b>4</b> <b>Sistemas deposicionais de ambientes lacustres</b> .....	<b>14</b>
<b>4.1</b> <b>Caracterização de ambientes lacustres</b> .....	<b>14</b>
<b>4.2</b> <b>Estratificação da coluna d'água</b> .....	<b>16</b>
<b>4.3</b> <b>Preservação da Matéria Orgânica</b> .....	<b>17</b>
<b>4.4</b> <b>Caracterização de rochas geradoras lacustres</b> .....	<b>20</b>
<b>4.5</b> <b>Diagênese, Metagênese, Catagênese</b> .....	<b>22</b>
<b>4.6</b> <b>Tipos de querogênio</b> .....	<b>25</b>
<b>4.6.1</b> <b>Querogênio Tipo I</b> .....	<b>26</b>
<b>4.6.2</b> <b>Querogênio Tipo II</b> .....	<b>27</b>
<b>4.6.3</b> <b>Querogênio Tipo III</b> .....	<b>28</b>
<b>5</b> <b>Material De ESTUDO</b> .....	<b>30</b>
<b>5.1</b> <b>Localização da Bacia</b> .....	<b>32</b>
<b>6</b> <b>MÉTODO de estudo</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1</b> <b>Procedimentos Analíticos</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1.1</b> <b>Carbono Orgânico Total (%COT) e Enxofre Total (%ST)</b> .....	<b>35</b>
<b>6.1.2</b> <b>Pirólise <i>Rock-Eval</i></b> .....	<b>39</b>
<b>6.1.3</b> <b>Geoquímica Orgânica Molecular</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1.3.1</b> <b>Obtenção do extrato orgânico</b> .....	<b>44</b>
<b>6.1.3.2</b> <b>Cromatografia Líquida (CL)</b> .....	<b>45</b>
<b>6.1.3.3</b> <b>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)</b> .....	<b>47</b>
<b>6.1.4</b> <b>Biomarcadores e os parâmetros para interpretação</b> .....	<b>49</b>
<b>6.1.4.1</b> <b>Alcanos Normais (<i>n</i>-alcanos)</b> .....	<b>49</b>

6.1.4.2	Isoprenoides .....	50
6.1.4.3	Esteranos .....	52
6.1.4.4	Terpanos.....	58
6.1.5	Análise de Palinofácies.....	65
6.1.6	Tratamento estatístico .....	71
6.1.7	Análise de Maturação Térmica.....	71
6.1.7.1	Poder Refletor da Vitrinita (%R <sub>0</sub> ).....	71
6.1.7.2	Índice de Coloração de Esporos - ICE.....	73
6.1.8	Fácies Orgânica .....	74
7	Resultados e discussões.....	78
7.1	Carbono Orgânico Total (%COT) e Enxofre Total (%ST).....	78
7.1.1	Testemunho Pinda 1-SP.....	78
7.1.2	Testemunho Pinda 2-SP.....	80
7.1.3	Comparação entre os dois testemunhos .....	81
7.2	Pirólise <i>Rock-Eval</i> .....	82
7.2.1	Testemunho Pinda 1-SP.....	82
7.2.2	Testemunho Pinda 2-SP.....	84
7.2.3	Comparação entre os testemunhos.....	85
7.3	Análise de Palinofácies.....	88
7.3.1	Testemunho Pinda 1-SP.....	88
7.3.2	Testemunho Pinda 2-SP.....	91
7.3.3	Descrição dos componentes orgânicos particulados .....	94
7.4	Tratamento estatístico .....	97
7.4.1	Testemunho Pinda 1-SP.....	97
7.4.2	Testemunho Pinda 2-SP.....	106
7.5	Maturação Térmica .....	114
7.5.1	Reflectância da Vitrinita (%R <sub>0</sub> ).....	114
7.5.2	Índice de Coloração de Esporo .....	115
7.5.3	Correlação entre os parâmetros de maturação.....	116
7.6	Biomarcadores.....	118
7.6.1	Cromatografia Líquida.....	118
7.6.2	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrometria de massas (CG-EM) .....	121
7.6.2.1	Testemunho Pinda 1-SP .....	121

<b>7.6.2.2</b>	<b>Testemunho Pinda 2-SP .....</b>	<b>127</b>
<b>7.6.3</b>	<b>Correlação dos resultados dos Biomarcadores nos testemunhos .....</b>	<b>132</b>
<b>7.7</b>	<b>Fácies Orgânica .....</b>	<b>154</b>
<b>7.7.1</b>	<b>Comparação da fácies Lacustre com a fácies Orgânica de Jones (1987).....</b>	<b>161</b>
<b>8</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>163</b>
<b>9</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>165</b>
<b>10</b>	<b>Anexo.....</b>	<b>179</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Modelo evolutivo para a margem continental do sudeste do Brasil e a formação das bacias terciárias (Asmus & Ferrari, 1978).....	4
<b>Figura 2.</b> Perfil geológico esquemático mostrando o caráter escalonado dos falhamentos e o basculamento dos blocos formando áreas elevadas (serras do Mar, da Mantiqueira e da Carioca) e depressões (hemi-gráben do Paraíba do Sul e Baixada Fluminense)(Asmus & Ferrari, 1978).....	5
<b>Figura 3.</b> Evento tectono-sedimentar proposto para o “Rift Continental do Sudeste do Brasil” (Riccomini,1989).....	6
<b>Figura 4.</b> Evolução sedimentar da Bacia de Taubaté (Appi <i>et al.</i> , 1986).....	8
<b>Figura 5.</b> Arcabouço estrutural com base em linhas sísmicas de reflexão da Bacia de Taubaté apresentado por Marques (1990). ....	9
<b>Figura 6.</b> Mapa estrutural da Bacia de Taubaté (Fernandes & Chang, 2003). ....	10
<b>Figura 7.</b> Coluna crono-litoestratigráfica referente às bacias pertencentes ao RCSB e suas respectivas fases tectônicas definidas por Riccomini (1989). ....	11
<b>Figura 8.</b> Seção geológica esquemática transversal à porção da Bacia de Taubaté. Nota-se que o gráben é assimétrico e o tectonismo mais ativo na borda NO (Hasui <i>et al.</i> , 1975).....	11
<b>Figura 9.</b> Esquema da localização da zona fótica e afótica de um lago (traduzido de <a href="http://www.bio.miami.edu/dana/pix/lakezonation.jpg">http://www.bio.miami.edu/dana/pix/lakezonation.jpg</a> . Acesso em: 30 de Outubro de 2011).....	16
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática da estratificação térmica dos lagos (traduzido de: <a href="http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/estrat.gif">http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/estrat.gif</a> . Acesso em: 30 de Outubro de 2011).....	17
<b>Figura 11.</b> Degradação da matéria orgânica: (a) numa coluna d’água oxigenada (óxica) e (b) numa coluna d’água anóxica. (traduzido de Demaison & Moore,1980).....	18
<b>Figura 12.</b> Mecanismo de distribuição e sedimentos resultantes propostos para uma sedimentação clástica, em lagos oligotróficos com estratificação termal anual (Neumann <i>et al.</i> , 2008).....	20
<b>Figura 13.</b> Esquema geral da evolução da matéria orgânica (traduzido de Tissot & Welte, 1984).....	22
<b>Figura 14.</b> Diagrama tipo van Krevelen apresentando os tipos de querogênio e produtos da maturação (traduzido de Tissot & Welte, 1984). ....	25

<b>Figura 15.</b> Perfil litológico esquemático dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP .....	31
<b>Figura 16.</b> Mapa de localização da Bacia de Taubaté, em destaque a localização dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP (Fonte: Google Earth). .....	33
<b>Figura 17.</b> Fluxograma das análises realizadas no LAFO e no CENPES/PETROBRAS (COT/ST- Carbono Orgânico Total e Enxofre Total; RT- Rocha Total; CG-EM: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas; ICE-Índice de Coloração de Esporos).....	35
<b>Figura 18.</b> Analisador SC-144DR (LAFO/UFRJ).....	36
<b>Figura 19.</b> Esquema geral da técnica de Pirólise Rock-Eval e parâmetros adquiridos (Tissot & Welte, 1984). .....	41
<b>Figura 20.</b> Extrator do tipo Soxhlet utilizado para extração da matéria orgânica (LAFO/UFRJ).....	45
<b>Figura 21.</b> Fluxograma da análise de Cromatografia Líquida para cada amostra. ....	45
<b>Figura 22.</b> Procedimento de remoção de enxofre do extrato. <b>A:</b> extrato com presença de enxofre dentro do bequer; <b>B:</b> coluna de cobre; <b>C:</b> coluna de cobre oxidado e o extrato isento de enxofre.....	46
<b>Figura 23.</b> Esquema da separação das frações na coluna gravimétrica. ....	47
<b>Figura 24.</b> Esquema do funcionamento da Cromatografia gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (traduzido de Peters <i>et al.</i> , 2005). .....	48
<b>Figura 25.</b> Cromatógrafo à gás Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Agilent Technologies (7000B) (LAFO/UFRJ).....	49
<b>Figura 26.</b> Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (Peters <i>et al.</i> , 2005). ...	50
<b>Figura 27.</b> Esquema da estrutura molecular dos esteranos (Walpes & Machihara, 1991).....	53
<b>Figura 28.</b> Estrutura dos Esteróis C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> e C <sub>29</sub> . I:C <sub>27</sub> - colesterol, II:C <sub>28</sub> -Ergosterol e III:C <sub>29</sub> - Sitosterol (Walpes & Machihara, 1991). .....	54
<b>Figura 29.</b> Transformações diagenéticas pelo esterol no processo de formação dos esteranos (Walpes & Machihara, 1991). .....	55
<b>Figura 30.</b> Diagrama ternário dos esteranos C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> mostrando a interpretação paleoambiental (modificado de Huang & Meinschein, 1979).....	56
<b>Figura 31.</b> Representação dos três principais grupos dos Terpanos (Peters <i>et al.</i> , 2005) .....	58
<b>Figura 32.</b> Esquema proposto dos homopanos a partir dos precursores bactriohopanotetrol em organismos procariontes (Peters & Moldowan, 1993). .....	61

<b>Figura 33.</b> Esquema de preparação das amostras para análise de palinofácies: <b>A</b> - Fragmentação da amostra; <b>B e C</b> - Acidificação e neutralização; <b>D</b> - Separação por flotação utilizando-se ZnCl <sub>2</sub> ; <b>E</b> - Resíduo Orgânico – sobrenadante; <b>F</b> - Concentrado de matéria orgânica; <b>G</b> - Montagem da lâmina (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2010a).....	67
<b>Figura 34.</b> Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Fitoclasto (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2010a).....	69
<b>Figura 35.</b> Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Matéria Orgânica Amorfa (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2011).....	69
<b>Figura 36.</b> Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Palinomorfo (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2010a).....	70
<b>Figura 37.</b> Processamento laboratorial para confecção de plugs (A: querogênio isolado; B: plugs de resina de poliéster; C: adição do querogênio; D: secagem dos plugs em estufa; E: aplicação novamente da resina de poliéster para que posteriormente o plug possa ser lixado).....	72
<b>Figura 38.</b> Escala do Índice de Coloração de Esporos (Robertson Resarch Limited).....	74
<b>Figura 39.</b> Características geoquímicas e microscópicas das fácies orgânicas das fácies orgânicas A-D. Os valores da razão H/C correspondem a seções sedimentares imaturas (Jones, 1987).....	75
<b>Figura 40.</b> Correlação da fácies orgânica de Jones (1987) e palinofácies de Tyson (1995) (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2010a).....	76
<b>Figura 41.</b> Correlação das técnicas de palinofácies e fácies orgânicas sensu Jones (1987) utilizando-se parâmetros de palinofácies, geoquímica orgânica e sedimentologia idealizada para seções marinhas siliciclásticas (Mendonça Filho <i>et al.</i> , 2010a).....	77
<b>Figura 42.</b> Gráfico COT (% em peso) versus ST (% em peso) para o testemunho Pinda 1-SP (modificado de Leventhal, 1995; Berner & Raiswell, 1984).....	79
<b>Figura 43.</b> Gráfico COT (% em peso) versus ST (% em peso) para o testemunho Pinda 2-SP (modificado de Leventhal, 1995; Berner & Raiswell, 1984).....	81
<b>Figura 44.</b> Diagrama tipo van Krevelen para as amostras do testemunho Pinda 1-SP.....	83
<b>Figura 45.</b> Diagrama tipo van Krevelen para as amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	85
<b>Figura 46.</b> Relação dos resultados de COT e parâmetros da análise de Pirólise <i>Rock-Eval</i> do testemunho Pinda 1-SP.....	86
<b>Figura 47.</b> Relação dos resultados de COT e parâmetros da análise de Pirólise <i>Rock-Eval</i> do testemunho Pinda 2-SP.....	87

<b>Figura 48.</b> Gráfico binário demonstrando a variação percentual dos 3 principais grupos da matéria orgânica em relação a profundidade para o testemunho Pinda 1-SP.....	89
<b>Figura 49.</b> Diagrama ternário com os valores percentuais dos 3 grupos principais da matéria orgânica das amostras do testemunho Pinda 1-SP. ....	89
<b>Figura 50.</b> Gráfico binário demonstrando a variação percentual dos 3 principais grupos da matéria orgânica em relação a profundidade para o testemunho Pinda 2-SP.....	92
<b>Figura 51.</b> Diagrama ternário com os valores percentuais dos 3 grupos principais da matéria orgânica das amostras do testemunho Pinda 2-SP. ....	92
<b>Figura 52.</b> Dendrograma gerado pela análise de agrupamento <i>modo-R</i> das amostras do testemunho Pinda1-SP.....	98
<b>Figura 53.</b> Dendrogramas gerado pela análise de agrupamento <i>modo-Q</i> e <i>modo-R</i> das amostras do testemunha Pinda1-SP.....	99
<b>Figura 54.</b> Variação dos parâmetros organofaciológicos das Associações de Palinofácies, subdividindo-os em intervalos e mostrando a variação da lâmina d'água, das amostras do testemunho Pinda 1-SP.....	105
<b>Figura 55.</b> Dendrograma gerado pela análise de agrupamento <i>modo-R</i> das amostras do testemunho Pinda2-SP.....	107
<b>Figura 56.</b> Dendrograma gerado pela análise de agrupamento <i>modo-Q</i> das amostras do testemunho Pinda2-SP.....	107
<b>Figura 57.</b> Variação dos parâmetros organofaciológicos das Associações de Palinofácies, subdividindo-os em intervalos e mostrando a variação da lâmina d'água, das amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	113
<b>Figura 58.</b> Histograma de frequência das medidas de reflectância das amostras do testemunho Pinda 1-SP .....	114
<b>Figura 59.</b> Histograma de frequência das medidas de reflectância das amostras do testemunho Pinda 2-SP .....	115
<b>Figura 60.</b> Correlação dos parâmetros de maturação térmica das amostras do testemunho Pinda 1-SP .....	117
<b>Figura 61.</b> Correlação dos parâmetros de maturação térmica das amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	117
<b>Figura 62.</b> Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO) do testemunho Pinda 1-SP. ....	119

<b>Figura 63.</b> Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO) do testemunho Pinda 2-SP. ....	120
<b>Figura 64.</b> Distribuição da série completa dos homohopanos $H_{31}\alpha\beta$ - $H_{35}\alpha\beta$ (R e S) das amostras do testemunho Pinda 1-SP.....	124
<b>Figura 65.</b> Distribuição da série completa dos homohopanos $H_{31}\alpha\beta$ - $H_{35}\alpha\beta$ (R e S) das amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	129
<b>Figura 66.</b> Cromatograma $m/z$ 85 da distribuição dos n-alcenos das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP. ....	133
<b>Figura 67.</b> Cromatograma $m/z$ 85 da distribuição dos n-alcenos das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP. ....	134
<b>Figura 68.</b> Detalhe do predomínio das parafinas normais $nC_{25}$ - $nC_{31}$ e dos isoprenóides pristano e fitano, das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.....	135
<b>Figura 69.</b> Gráfico logaritmo dos valores pristano/ $nC_{17}$ versus fitano/ $nC_{18}$ do testemunho Pinda 1-SP (modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005).....	136
<b>Figura 70.</b> Detalhe do predomínio das parafinas normais $nC_{25}$ - $nC_{31}$ e dos isoprenóides pristano e fitano, das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.....	137
<b>Figura 71.</b> Gráfico logaritmo dos valores pristano/ $nC_{17}$ versus fitano/ $nC_{18}$ do testemunho Pinda 2-SP (modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005).....	138
<b>Figura 72.</b> Análise dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos ( $m/z$ 191) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP. ....	140
<b>Figura 73.</b> Análise dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos ( $m/z$ 191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP. ....	141
<b>Figura 74.</b> Análise dos terpanos pentacíclicos ( $m/z$ 191) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.....	142
<b>Figura 75.</b> Análise dos terpanos pentacíclicos ( $m/z$ 191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.....	143
<b>Figura 76.</b> Análise dos hopanos na configuração $\beta\beta$ , $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ ( $m/z$ 191) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP. ....	145
<b>Figura 77.</b> Análise dos hopanos na configuração $\beta\beta$ , $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ ( $m/z$ 191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP. ....	146
<b>Figura 78.</b> Correlação entre a matéria orgânica particulada e os terpanos pentacíclicos do testemunho Pinda 1-SP.....	147

<b>Figura 79.</b> Correlação entre a matéria orgânica particulada e os terpanos pentacíclicos do testemunho Pinda 2-SP.....	148
<b>Figura 80.</b> Análise dos esteranos e diasteranos ( $m/z$ 217) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.....	150
<b>Figura 81.</b> Análise dos esteranos e diasteranos ( $m/z$ 217) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.....	151
<b>Figura 82.</b> Diagrama ternário mostrando a distribuição dos compostos $C_{27}\alpha\alpha R$ , $C_{28}\alpha\alpha R$ e $C_{29}\alpha\alpha R$ das amostras do testemunho Pinda 1-SP. ....	152
<b>Figura 83.</b> Diagrama ternário mostrando a distribuição dos compostos $C_{27}\alpha\alpha R$ , $C_{28}\alpha\alpha R$ e $C_{29}\alpha\alpha R$ das amostras do testemunho Pinda 2-SP. ....	153
<b>Figura 84.</b> Dendrograma gerado pela análise de agrupamento <i>modo-R</i> das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.....	154
<b>Figura 85.</b> Dendrograma <i>modo-Q</i> com as amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.....	155
<b>Figura 86.</b> Relação das fácies orgânicas com base nos parâmetros palinofaciológicos, principalmente quanto a oxigenação de fundo e proximalidade da fonte fluvio-deltáica (modificado de Tyson, 1995 e Jones, 1987).....	161

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Lista das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.....	30
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de correlação entre a qualidade do potencial de geração de hidrocarbonetos e os teores de COT (Tissot & Welte, 1984).....	39
<b>Tabela 3.</b> Correlação entre os níveis de maturação com os valores de $T_{max}$ (Tissot & Welte, 1984).....	41
<b>Tabela 4.</b> Correlação entre o grau de maturação e o parâmetro IP-Índice de Produção (Tissot & Welte, 1984). ....	42
<b>Tabela 5.</b> Escala de variação para o parâmetros PG-Potencial de Geração (Tissot & Welte, 1984).....	42
<b>Tabela 6.</b> Os principais esteranos e sua respectiva fórmula molecular. ....	54
<b>Tabela 7.</b> Escala de evolução térmica no Cretáceo (Barnard <i>et al</i> , 1981).....	73
<b>Tabela 8.</b> Resultado das análises de COT (Carbono Orgânico Total), ST (Enxofre Total) e RI (Resíduo Insolúvel) das amostras do testemunho Pinda 1-SP.....	79
<b>Tabela 9.</b> Resultado das análises de COT (Carbono Orgânico Total), ST (Enxofre Total) e RI (Resíduo Insolúvel) das amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	80
<b>Tabela 10.</b> Resultado dos parâmetros obtidos na análise de pirólise <i>Rock-Eval</i> do testemunho Pinda 1-SP. ....	83
<b>Tabela 11.</b> Resultado dos parâmetros obtidos na análise de pirólise <i>Rock-Eval</i> do testemunho Pinda 2-SP. ....	84
<b>Tabela 12.</b> Valores percentuais dos 3 principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 1-SP. ....	88
<b>Tabela 13.</b> Valores percentuais dos subgrupos dos principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 1-SP.....	90
<b>Tabela 14.</b> Valores percentuais dos 3 principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 2-SP. ....	91
<b>Tabela 15.</b> Valores percentuais dos subgrupos dos principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 2-SP.....	93
<b>Tabela 16.</b> Descrição das Associações de Palinofácies das amostras do testemunho Pinda 1-SP geradas no tratamento estatístico <i>modo-R</i> .....	98
<b>Tabela 17.</b> Relação dos percentuais entre dados organofaciológicos das amostras pertencentes ao testemunho Pinda 1-SP. ....	101

<b>Tabela 18.</b> Descrição das Associações de Palinofácies das amostras do testemunho Pinda 2-SP geradas no tratamento estatístico <i>modo-R</i> .....	106
<b>Tabela 19.</b> Relação dos percentuais entre dados organofaciológicos das amostras pertencentes ao testemunho Pinda 2-SP.....	109
<b>Tabela 20.</b> Correlação dos parâmetros de maturação das análises de Índice de Coloração de Esporo (ICE), Pirólise Rock-Eval ( $T_{max}$ ) e Reflectância da Vitrinita ( $\%R_o$ ), das amostras do testemunho Pinda 1-SP.....	116
<b>Tabela 21.</b> Correlação dos parâmetros de maturação térmica das análises de Índice de Coloração de Esporo (ICE), Pirólise <i>Rock-Eval</i> ( $T_{max}$ ) e Reflectância da Vitrinita ( $\%R_o$ ), das amostras do testemunho Pinda 2-SP.....	116
<b>Tabela 22.</b> Valores percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares (compostos NSO) para o testemunho Pinda 1-SP.....	118
<b>Tabela 23.</b> Valores percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares (compostos NSO) para o testemunho Pinda 2-SP.....	119
<b>Tabela 24.</b> Valores das razões realizadas nos picos do cromatograma $m/z$ 85 para o testemunho Pinda 1-SP.....	122
<b>Tabela 25.</b> Parâmetros moleculares observados nas amostras do testemunho Pinda 1-SP...	126
<b>Tabela 26.</b> Valores das razões realizadas nos picos do cromatograma $m/z$ 85 para o testemunho Pinda 2-SP.....	128
<b>Tabela 27.</b> Parâmetros moleculares observados nas amostras do testemunho Pinda 2-SP...	131
<b>Tabela 28.</b> Descrição das Fácies Lacustres gerado no dendrograma <i>modo-R</i> dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.....	155
<b>Tabela 29.</b> Valores percentuais dos principais grupos e subgrupos da matéria orgânica particulada utilizada na análise de agrupamento.....	156
<b>Tabela 30.</b> Características organofaciológica e organogeoquímicas das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.....	160
<b>Tabela 31.</b> Tabela de correlação das Facies Lacustre com as facies de Jones (1987) e Tyson (1995), de cada amostra do testemunho Pinda 1-SP.....	162
<b>Tabela 32.</b> Tabela de correlação das Facies Lacustre com as facies de Jones (1987) e Tyson (1995), de cada amostra do testemunho Pinda 2-SP.....	162

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente têm-se conhecimento de que as rochas geradoras marinhas têm uma distribuição global maior em relação às geradoras não-marinhas. Entretanto, as rochas geradoras lacustres têm grande importância regional, como é o caso principalmente da China, Brasil e Indonésia onde pelo menos 85% do óleo produzido foi gerado por rochas lacustres (KATZ, 1990).

A Bacia de Taubaté, assim como outras bacias de menor interesse, sempre tiveram seus estudos limitados, sendo na maioria das vezes realizados em amostras de subsuperfície. Esta bacia necessita de estudos mais interpretativos no que se refere ao estágio de maturação térmica e qualidade da matéria orgânica, o que possibilitaria conhecer sua história de formação e preenchimento.

Os folhelhos betuminosos lacustres que compreendem o querogênio Tipo I e Tipo I/II constituem um considerável grupo de rochas geradoras de hidrocarbonetos em todo o mundo. Em compensação a Formação Tremembé, pertencente à Bacia de Taubaté, apresenta níveis de folhelhos betuminosos o qual vem despertando há algum tempo interesse tanto do ponto de vista econômico quanto acadêmico, porém não são encontrados estudos mais aprofundados sobre o potencial petrolífero, apresentando assim informação limitadas.

O processo de maturação térmica da matéria orgânica tem sido exaustivamente estudado na área de exploração de petróleo. Sendo assim, as análises que reproduzem a maturação artificial da matéria orgânica é de fundamental relevância para geoquímica orgânica, pois pode fornecer informações produtíveis para estudos de modelagem de geração de hidrocarbonetos tanto líquidos quanto gasosos.

O estudo da faciologia orgânica, ou seja, análises de palinofácies interpretada juntamente com a geoquímica orgânica, abrange todo o conteúdo orgânico de uma rocha sedimentar.

A área de estudo para esta dissertação, sendo a Bacia de Taubaté, localiza-se regionalmente no *Rift* Continental do Sudeste do Brasil (RCSB), definido por Riccomini (1989), sendo anteriormente denominada por Almeida (1976) como sendo a feição tectônica do Sistema de *Rifts* da Serra do Mar (SRSM), desenvolvida como uma estreita faixa alongada e deprimida segundo a direção ENE, com extensão de aproximadamente 800 km, englobando

a Bacia de Curitiba, no Paraná, Bacia de São Paulo, Bacia de Taubaté, Bacia de Resende, Bacia de Volta Redonda, Bacia de Itaboraí e Bacia de Barra de São João, e os *grabens* de Sete Barras (SP) e da Guanabara (RJ).

## **2 OBJETIVO**

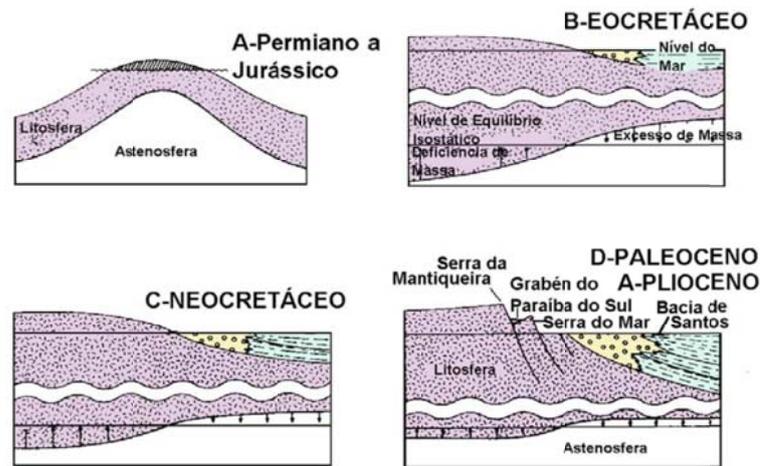
O objetivo principal desta dissertação foi analisar a sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, utilizando amostras de dois testemunhos de sondagem, com o intuito de aplicar estudos de Fácies Orgânica. Para tal estudo, foram utilizados procedimentos analíticos por meio de técnicas microscópicas e técnicas de geoquímica orgânica, comparando a distribuição dos componentes particulados da matéria orgânica (Palinofácies), com a análise quantitativa e qualitativa da matéria orgânica (COT e Pirólise *Rock-Eval*) e, as frações dos extratos orgânicos (Cromatografia Líquida e Biomarcadores), com relação a fatores deposicionais e maturação térmica.

### 3 CONTEXTO GEOLÓGICO

Durante o processo de abertura do oceano Atlântico Sul (final do Jurássico), as diversas feições do embasamento foram reativadas e, no decorrer do período Cenozóico, culminou-se na implantação do conjunto de grábens do “Sistema de *Rifts* da Serra do Mar” (SRSM) (ALMEIDA, 1976).

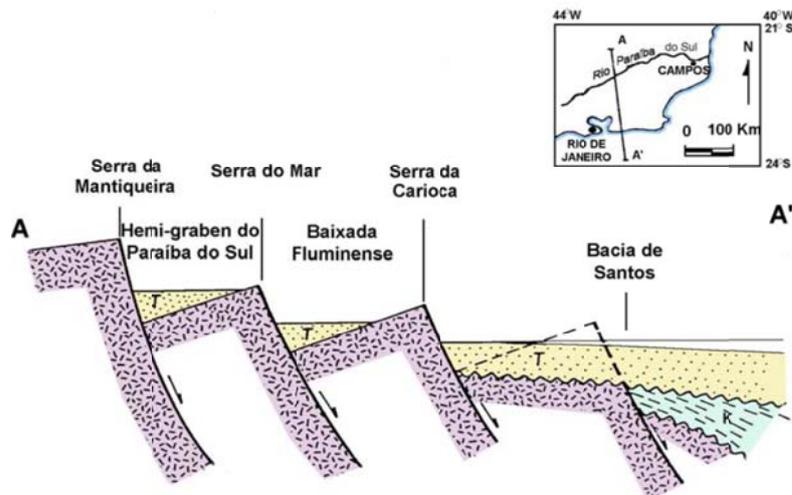
Almeida (1976) utilizou o termo “Sistema de *Rifts* da Serra do Mar” para caracterizar o complexo de vales tectônicos, serras e pequenas bacias sedimentares de origem tectônica situados na região continental adjacente à Bacia de Santos, estando assim associado à fenômenos de origem termal desenvolvido no manto superior. E devido a este fenômeno, desenvolveu-se o alçamento da região da Serra do Mar, ao mesmo tempo que ocorreu o início da abertura do Atlântico Sul. Este sistema de rifteamento também está associado à passagem Cretáceo-Terciário, na qual tais processos de rifteamento, acompanhados do magmatismo básico e alcalino, produziram um soerguimento mais efetivo das serras do Mar e da Mantiqueira e a formação de um rifte cenozóico, no qual estão inseridas as bacias de Taubaté e Resende. Um terceiro pulso tectônico, ocorrido provavelmente durante o Plioceno, teria afetado a região do SRSM, dando origem à Bacia de São Paulo e aumentando a subsidência das bacias de Taubaté e Resende.

Asmus & Ferrari (1978) descrevem o SRSM como um conjunto de bacias com basculamento na direção noroeste, apresentando blocos situados na borda elevada da Bacia de Santos. Esse soerguimento foi causado por uma compressão isostática em resposta à carga litoestática da Bacia de Santos. Estes autores também associaram a formação do *rift* à evolução da margem continental sudeste do Brasil, adotando um modelo de compensação isostática entre a área continental e oceânica. Este modelo pode ser sintetizado a partir de quatro estágios evolutivos (Figura 1).



**Figura 1.** Modelo evolutivo para a margem continental do sudeste do Brasil e a formação das bacias terciárias (Asmus & Ferrari, 1978).

Levando em consideração as ideias de Asmus & Ferrari (1978), Albuquerque (2004) complementou a interpretação destes quatro estágios evolutivos. O primeiro estágio de evolução estaria relacionado com um soerguimento crustal causado por anomalia tectono-térmica, seguido por intensa erosão da área na qual foi soerguida, culminando nos processos iniciais de abertura do Atlântico Sul, ocorrida no Eocretáceo. A partir deste estágio, ocorreu um desequilíbrio isostático ocasionado pelo excesso de massa na Bacia de Santos e deficiência na porção continental adjacente, sendo este considerado como o segundo estágio de evolução. O terceiro estágio está relacionado com a ocorrência de movimentos verticais opostos, ou seja, descendentes na Bacia de Santos e ascendentes na área continental, em resposta ao desequilíbrio isostático. E por fim o quarto estágio de evolução está relacionado com o surgimento de falhas normais (Figura 2), principalmente ao longo de direções das estruturas pré-cambrianas, resultando na geração de blocos crustais basculados, cujo arranjo, atualmente modificado por processos erosivos e deposicionais, se configurou a maneira de cristas (Serra do Mar, Serra da Mantiqueira e Maciço da Carioca) e depressões intermediárias (hemi-gráben do Paraíba do Sul e Baixada Fluminense).



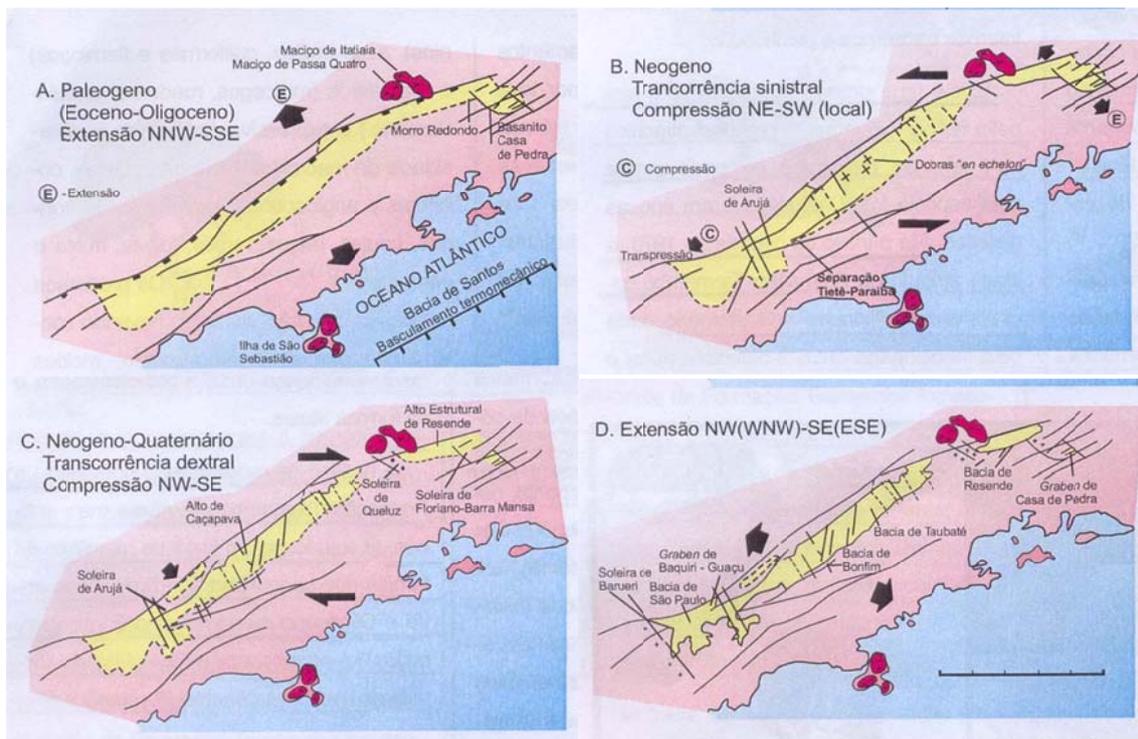
**Figura 2.** Perfil geológico esquemático mostrando o caráter escalonado dos falhamentos e o basculamento dos blocos formando áreas elevadas (serras do Mar, da Mantiqueira e da Carioca) e depressões (hemi-gráben do Paraíba do Sul e Baixada Fluminense)(Asmus & Ferrari, 1978).

Além dos trabalhos de Almeida (1976) e Asmus & Ferrari (1978), destaca-se o trabalho de Melo *et al.* (1985), no qual estes autores estudaram a geologia e evolução do sistema de bacias continentais do sudeste do Brasil, denominando de Sistema de Bacias Tafrogênicas Continentais do Sudeste Brasileiro .

Riccomini (1989) e Riccomini *et al.* (2004) consideram que após os movimentos crustais relacionados a fase de intrusões magmáticas no sudeste brasileiro durante o neocretáceo, criaram-se depressões entre blocos que possibilitaram a instalação das bacias sedimentares cenozóicas do sudeste brasileiro, no qual é definida como “*Rift Continental do Sudeste Brasil*” (RCSB), tendo sido relacionada à fase tardia do evento de ativação tectônica da Plataforma Sul Americana, associada à fragmentação do supercontinente Gondwana e a abertura do oceano Atlântico Sul. A partir desta evolução, novas bacias foram formadas, tais como as bacias de Curitiba, São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda, atribuindo-se a elas uma possível continuidade lateral.

Este evento estaria relacionado a um campo de esforços extensionais na direção NNW-SSE, devido ao basculamento termomecânico da Bacia de Santos, desenvolvendo assim um grande gráben orientado no sentido ENE e com mergulho para NNW (Figura 3). A formação de hemi-grábens proporcionou a acumulação dos primeiros registros sedimentares, que deram origem ao Grupo Taubaté (Figura 3A). Esse grupo está representado pelos depósitos de leques aluviais associados a rios entrelaçados (Formação Resende), lateralmente interligados a lagos altamente fossilíferos (Formação Tremembé), que por sua vez, são

sobrepostos por sedimentos depositados em um sistema fluvial meandrante (Formação São Paulo). Foram identificados mais três eventos tectônicos deformacionais, no qual um deles seria o evento neogênico, caracterizado por uma transcorrência sinistral E-W, originando assim a soleira de Arujá, na qual separou as bacias de drenagem dos rios Tietê e Paraíba do Sul e a soleira de Queluz, que individualizou a Bacia de Taubaté da Bacia de Resende (Figura 3B). O outro evento de idade pleistocênica, sendo identificado como uma transcorrência dextral E-W, gerou os altos estruturais de Caçapava e Resende e a soleira de Floriano-Barra Mansa (Figura 3C). O último evento, sendo considerado de idade holocênica, está caracterizado por uma extensão NW(WNW)-SE(ESE), na qual seria responsável pela configuração atual da distribuição dos sedimentos nas bacias (Figura 3D) (RICCOMINI, 1989).



**Figura 3.** Evento tectono-sedimentar proposto para o “Rift Continental do Sudeste do Brasil” (Riccomini, 1989).

Zalán & Oliveira (2005) propõem uma nova perspectiva da análise estrutural dos grábens que compõem o RCSB, sendo denominado de Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil (SRCSB). Este trabalho apresenta um modelo de evolução para SRCSB, no qual se tenta estabelecer uma correlação entre os vários eventos geológicos observados, a

história do soerguimento desses riftes continentais e a evolução das bacias marítimas de Santos e Campos.

A maior divergência entre os autores é quanto ao mecanismo de esforços e número de fazes em que ocorreu o rifteamento. Riccomini (1989), Fernandes & Kiang (1992) e Riccomini *et al.* (2004) acreditam num mecanismo de ruptura puramente extensional de direção NNE-SSE (Eoceno-Oligoceno), com uma fase posterior de transcorrência sinistral de direção E-W (Mioceno). Zalán & Oliveira (2005) atribuíram uma única fase de transtensão para a formação dos riftes.

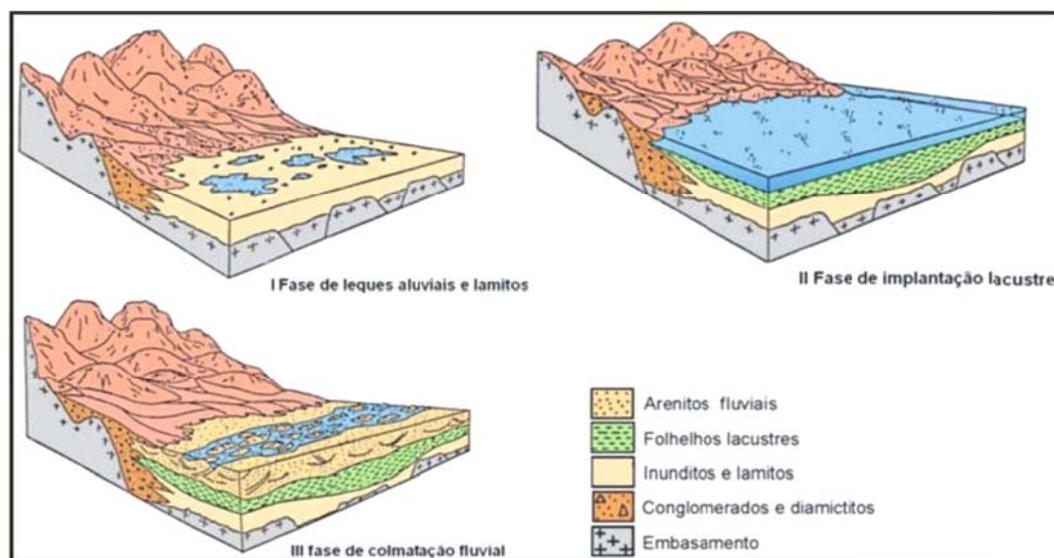
### **3.1 Bacia de Taubaté**

A Bacia de Taubaté é conhecida desde os meados do século XIX, quando Pissis (1842 *apud* HASUI e PONÇANO, 1978) apresentou as primeiras referências aos sedimentos pliocênicos no Vale do Paraíba, denominado naquela época, de Bacia Terciária “de la Parahyba”. Derby (1895 *apud* FERNANDES, 1993) descreveu e fez o primeiro mapa geológico desta região.

A denominação de Bacia de Taubaté foi proposta por Florence & Pacheco (1929 *apud* FERNANDES, 1993) a partir de um pacote sedimentar de idade terciária. Desde então, diversos trabalhos foram divulgados sobre a bacia, fazendo correlação a uma variedade de aspectos, tais como origem de depressões, evolução tectônica, sedimentação, ambientes deposicionais e idade. A partir deste momento várias propostas foram designadas por diversos autores para as unidades litoestratigráficas desta bacia.

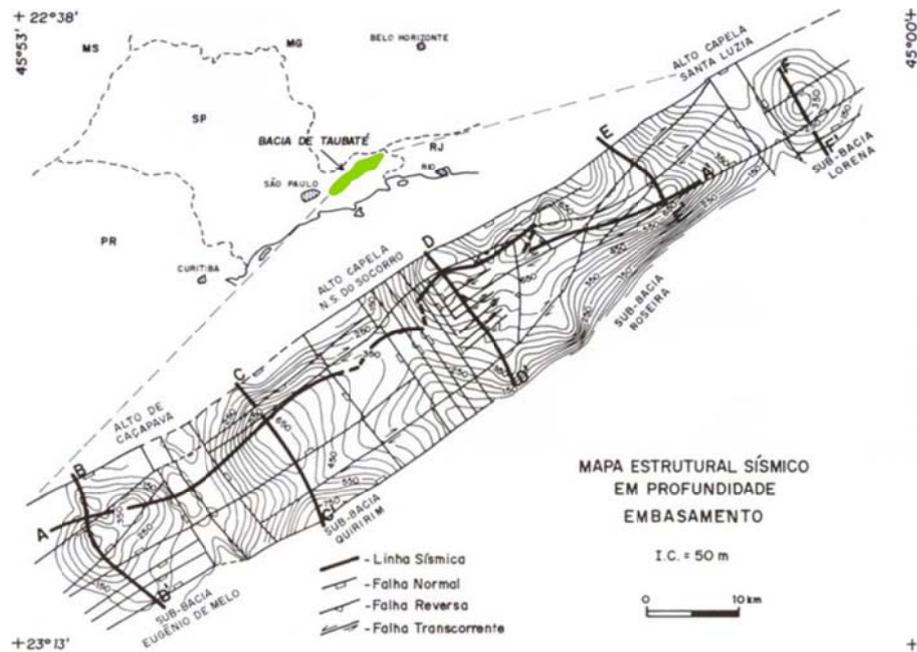
Appi *et al.* (1986), Riccomini *et al.* (1987) e Chang *et al.* (1989) apresentam a evolução da Bacia de Taubaté em três fases principais, utilizando a análise de sequências (Figura 4). A Fase 1 é considerada como uma sedimentação a partir do desenvolvimento de um sistema de leques aluviais, com a deposição de fácies de fluxo gravitacional, caracterizada por lamitos e lamitos arenosos associados a uma planície de rios entrelaçados da Formação Resende, preenchendo o *rift* inicial, sendo que a maior subsidência e aporte sedimentar se processam na borda norte da bacia. Com a continuidade da subsidência, a Fase 2 consiste de um sistema lacustre (Formação Tremembé), na qual se expandiu até um máximo transgressivo marcado por camadas de folhelhos betuminosos da região de Tremembé. Ocorrem também

muitos depósitos de inunditos que são interpretados como derivados de cheias episódicas e presença de argilitos maciços floclados nas bordas do lago, relativo a cheias episódicas, que se intercalam a folhelhos betuminosos no centro. Um grande evento de ressecamento seria responsável pela formação de uma camada de calcário tipo caliche (calcário com feições de paleossolo), podendo ser considerado um marco regional e correlacionado a caliches existentes nos depósitos de leques aluviais sob forma de nódulos e preenchendo fendas que, para estes autores representaria um marco estratigráfico regional. Na última fase (Fase 3) a bacia sofreu o assoreamento decorrente da implantação de um sistema fluvial meandrante, que como ambiente deposicional, persiste até o Quaternário (Holoceno), formações São Paulo e Pindamonhangaba.



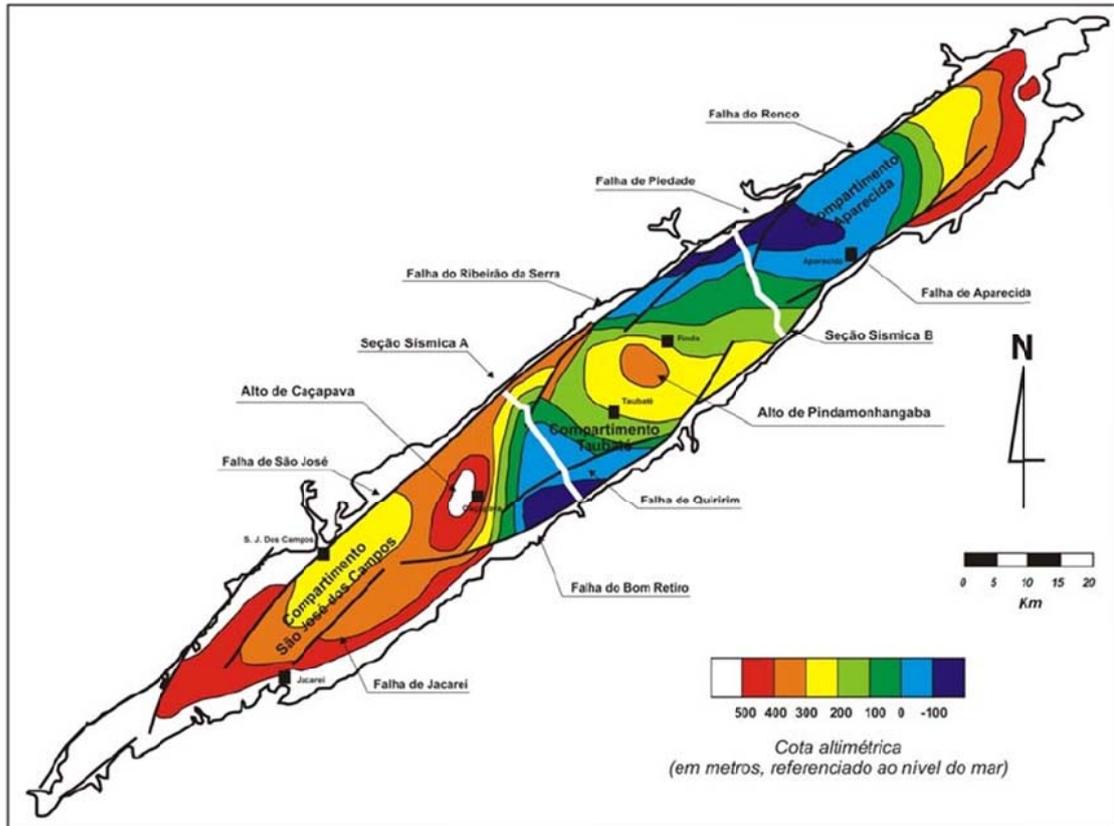
**Figura 4.** Evolução sedimentar da Bacia de Taubaté (Appi et al., 1986).

Para Marques (1990), a Bacia de Taubaté corresponde a uma bacia assimétrica, formada internamente por regiões deprimidas e elevadas. As primeiras regiões correspondem às sub-bacias de Jacaré, Eugênio de Melo, Taubaté e Pindamonhangaba, separadas entre si pelos altos do rio Putins, Caçapava, rio Una e Aparecida. E também identificou quatro diferentes depocentros, denominando-os de NE para SW como sub-bacias de Lorena, Roseira, Quiririm e Eugênio de Melo, limitadas pelos altos estruturais de Capela Santa Luzia, Capela Nossa Senhora do Socorro e Caçapava, respectivamente (Figura 5). Os sedimentos que preenchem as depressões determinadas são de origem tipicamente continental e de idade cenozóica (Eoceno-recente).



**Figura 5.** Arcabouço estrutural com base em linhas sísmicas de reflexão da Bacia de Taubaté apresentado por Marques (1990).

Fernandes & Chang (2003) definem três compartimentos na Bacia de Taubaté, de SW-NE: compartimento São José dos Campos, correspondente à porção menos profunda da bacia; o compartimento Taubaté, que chega a alcançar 600m de espessura de sedimentos e, o compartimento Aparecida com as maiores espessuras sedimentar, atingindo cerca de 800m. Os compartimentos de São José dos Campos e Taubaté estão separados pelo Alto de Caçapava, e os compartimentos de Taubaté e de Aparecida, estão separados pelo Alto de Pindamonhangaba (Figura 6)



**Figura 6.** Mapa estrutural da Bacia de Taubaté (Fernandes & Chang, 2003).

Os sedimentos que preenchem a Bacia de Taubaté estão depositados sobre um embasamento cristalino constituído de rochas metamórficas, ígneas e migmatitos de idade Pré-Cambriana, apresentando estruturas variadas relacionadas principalmente à Orogenia Brasileira (RICCOMINI, 1989; Figura 7).

De acordo com Hasui *et al.* (1975) e Riccomini (1989), o embasamento da Bacia de Taubaté e a região circundante são constituídos por rochas ígneas (pegmatitos, granitos e aplitos), metamórficas (milonitos, milonito-gnaisses, blastomilonitos, gnaisses, xistos, granito-xistos, quartzitos, calcissilicáticas, anfíbolitos, anfíbolitos bandados e migmatitos) e intrusões de rochas básicas, de idade jurássica superior e alcalinas de idade cretácea-terciária, ambas associadas à abertura do oceano Atlântico.

Segundo Fernandes (1993), a Bacia de Taubaté constitui-se numa bacia tipo *rift*, apresentando uma sedimentação tipicamente continental, sin-tectônica, com típicos depósitos pefíticos, decorrentes de processos de *debris-flow*, atuantes nas bordas falhadas da bacia, além de depósitos psamíticos e pelíticos, na parte central da bacia, estes ligados a sistemas fluvio-lacustres. A estruturação interna é caracterizada por *grabens* assimétricos, limitados

por falhas e, que ao longo da bacia, mudam de vergência formando um padrão alternado (Figura 8).

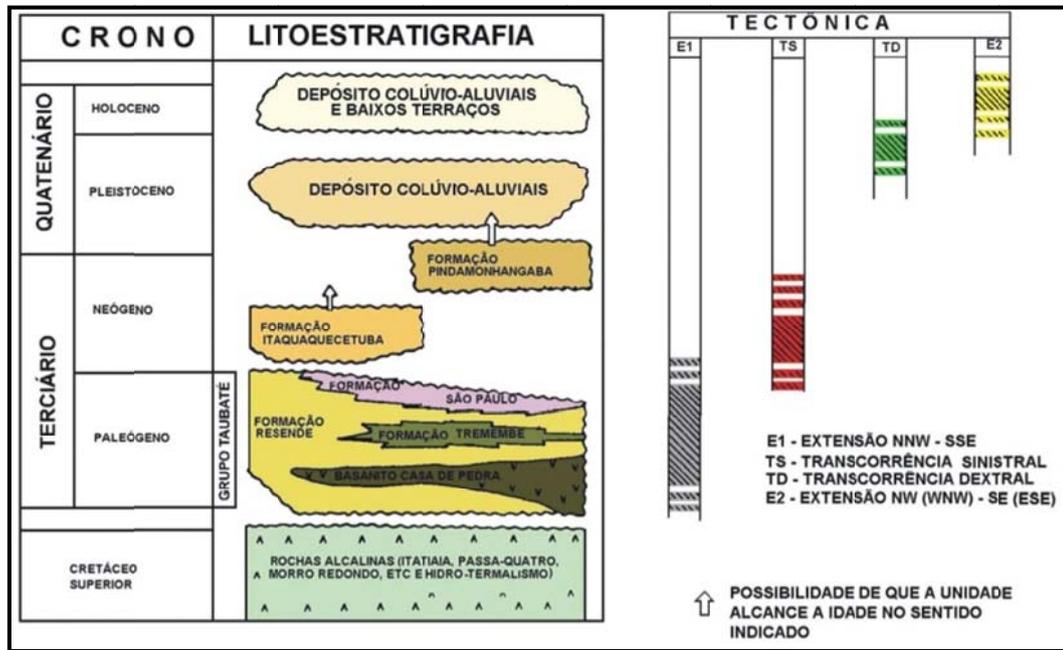


Figura 7. Coluna crono-litoestratigráfica referente às bacias pertencentes ao RCSB e suas respectivas fases tectônicas definidas por Riccomini (1989).

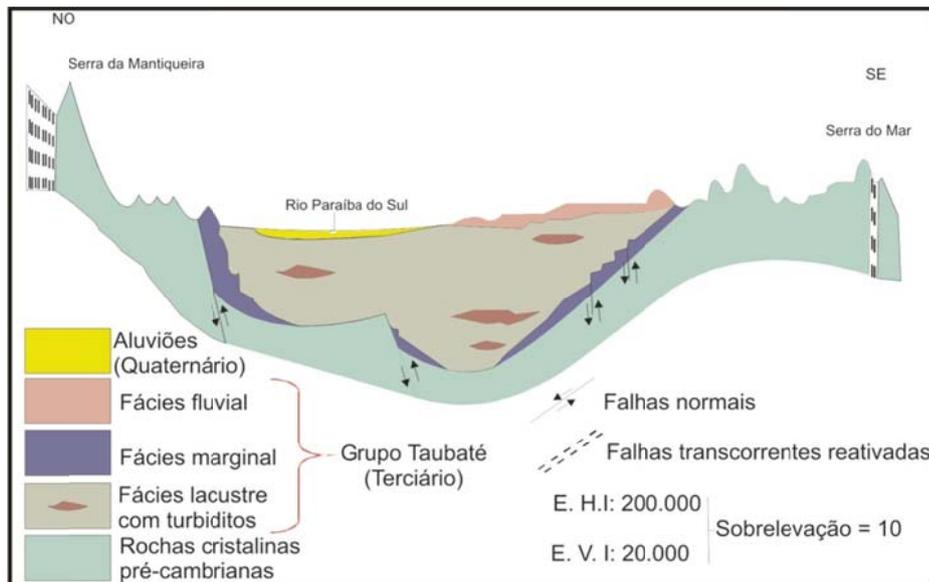


Figura 8. Seção geológica esquemática transversal à porção da Bacia de Taubaté. Nota-se que o gráben é assimétrico e o tectonismo mais ativo na borda NO (Hasui et al., 1975).

#### ❖ Formação Resende

Representada por orto e paraconglomerados depositados por processos de fluxos gravitacionais subaéreos nas bordas norte e sudeste da bacia e com matriz lamítica arenosa, arcoseana de coloração esverdeada, devido a sua abundância em argilominerais esmectíticos (SANT'ANNA, 1999; RICCOMINI *et al.*, 2004); lamitos e lamitos arenosos maciços, por vezes conglomeráticos, nas porções medianas e distais de leques aluviais, com matriz composta essencialmente por argilominerais esmectíticos detríticos (SANT'ANNA, 1999); arenitos maciços, no qual ocorrem sob a forma de pequenos corpos de extensão métrica e espessura decimétrica ou com estratificação cruzada acanalada de médio porte (RICCOMINI, 1989).

#### ❖ Formação Tremembé

A Formação Tremembé, pertencente à Bacia de Taubaté, de idade oligocênica, definida também por Almeida (1976), corresponde à inicial concepção proposta por Riccomini, 1989, a um sistema lacustre do tipo *playa-lake* desenvolvido na porção central da bacia, de forma mais restrita, na Bacia de São Paulo.

Fernandes (1993) e Molinari (2003) descreveram a Formação Tremembé, como sendo composta por argilitos maciços, folhelhos papiráceos, ritmitos (intercalação de marga/calcário e folhelho), arenitos e calcários. Geograficamente, a Formação Tremembé ocorre apenas nas sub-bacias de Roseira, Quiririm e São José dos Campos.

Riccomini *et al.* (2004) descrevem as principais litofácies que constituem a Formação Tremembé: presença de argilitos verdes maciços com dolomito de coloração verde-acinzentado intercalado, ritmitos formados pela alternância de camadas de folhelhos e margas; arenitos finos a médios com estratificação cruzada de grande porte e arenitos gradados, grossos a conglomeráticos na base e finos com estratificação cruzada de pequeno porte no topo.

Torres-Ribeiro (2004), a partir de estudos sedimentológicos e estratigráficos, determinou que a Formação Tremembé é formada, predominantemente, por rochas essencialmente microclásticas (siltitos, argilitos e folhelhos), ricas em matéria orgânica e

representa um sistema lacustre fechado, oligomítico e eutrófico, desenvolvido em clima semiárido. O autor propôs também que se tratava de um lago estratificado devido à salinidade, que o fundo era normalmente anóxico, intercalado com fases oxidantes/sub-oxidantes, na qual propiciou o desenvolvimento de esteiras algálicas. Ao contrário dos modelos propostos por outros autores, entende-se que a Formação Tremembé não pode ser classificada como um sistema deposicional do tipo *playa-lake*, pois não foram encontrados registros associados a depósitos evaporíticos, mesmo com a presença de camadas de calcário, que estão associadas a ambiente de clima mais seco.

Chagas (2009) e Chagas *et al.* (2009) foram os primeiros a realizar estudos de palinofácies e fácies orgânica em amostras da Formação Tremembé. E observaram que a alternância das algas lacustres dos gêneros *Pediastrum* e *Botryococcus* refletiam na variação da coluna d'água deste lago, levando-se em consideração as principais características paleoambientais tais como, salinidade, maiores taxas de evaporação, variação na luminosidade e na quantidade de nutrientes, os quais favorecem a produtividade primária. Chagas *et al.* (2009) e Mendonça Filho *et al.* (2010b), utilizando as análises organofaciológicas e organogeoquímicas da Formação Tremembé, indicaram um ambiente deposicional referente a antigos depósitos lacustres de água doce, com regime oxidante, variando até ambiente salino restrito, com regime subóxico-anóxico.

#### ❖ Formação São Paulo

Segundo Riccomini *et al.* (2004), o sistema fluvial meandrante da Formação São Paulo é constituído por arenitos grossos, conglomeráticos com estratificação cruzada, base erosiva e com presença de clastos argilosos, representando depósitos de canais meandranes, siltitos e argilitos laminados depositados em meandros abandonados.

## 4 SISTEMAS DEPOSICIONAIS DE AMBIENTES LACUSTRES

### 4.1 Caracterização de ambientes lacustres

A produtividade da matéria orgânica em sistemas lacustres é controlada, em sua maior parte, pela disponibilidade de nutrientes das fontes externas ou internas (reciclagem), pela luz, salinidade e temperatura (KATZ, 1990).

Muito embora os estudos dos ambientes aquáticos continentais sejam muito antigos, somente a partir de 1900, com o surgimento da Limnologia, foi dada uma maior atenção para fauna e a flora destes ambientes (ESTEVES, 1988).

Segundo Esteves (1988), lagos são corpos d'água interiores sem comunicação direta com o mar e suas águas têm em geral baixo teor de íons dissolvidos, quando comparadas às águas oceânicas. Exceção deve ser feita àqueles lagos localizados em regiões áridas ou submetidas a longos períodos de seca, nos quais o teor de íons dissolvidos pode ser alto, pois a intensa evaporação não é compensada pela precipitação. Nessas condições, o teor de sais dissolvidos pode ser muitas vezes superior ao da água do mar.

Os lagos não são elementos permanentes da paisagem devido a curta durabilidade na escala geológica, portanto surgem e desaparecem no decorrer do tempo. O seu desaparecimento está ligado a vários fenômenos, dentre os quais, os mais importantes são o seu próprio metabolismo (pelo acúmulo de matéria orgânica no sedimento) e a deposição de sedimentos transportados por afluentes (ESTEVES, 1988). O autor diz ainda que, é característica peculiar dos lagos, a grande produção fitoplanctônica e macrofítica, na qual é impulsionada, principalmente, pela entrada de elementos nutritivos transportados pelos rios em suas bacias durante a ascensão do nível do lago. A temperatura influencia diretamente na respiração dos organismos, como em outros processos oxidativos, por exemplo, na decomposição da matéria orgânica por outros microorganismos.

Neumann *et al.* (2008) definiram lago como um corpo d'água suficientemente profundo, circundado por terras e de considerável extensão, de maneira que a vegetação terrestre (excluída a subaquática), não possa enraizar-se completamente. Quando as massas de água são pouco extensas, são chamadas de lagoas e, quando apresentam extensões excessivamente grandes, são chamadas de mares. Em ambos os casos, as massas de água

podem ser permanentes ou perenes e doces (salinidade < 1‰), salobras (salinidade entre 1 e 24,7 ‰) ou salgadas (salinidade > 24,7 ‰).

Existem dois tipos de lagos distintos hidrologicamente: lago de sistema aberto e lago de sistema fechado. Os lagos de sistema aberto apresentam linhas costeiras relativamente estáveis e fixas, devido ao influxo e a precipitação serem balanceados pela descarga e pela evaporação (EUGSTER & KELTS, 1983; ALLEN & COLLINSON, 1986). Os lagos de sistema fechado apresentam um balanço hídrico em que o influxo e a precipitação podem ser excedidos pela evaporação e pela infiltração. Esse desequilíbrio conduz a grandes mudanças no nível d'água e movimentos rápidos e frequentes da linha de costa (ALLEN & COLLINSON, 1986).

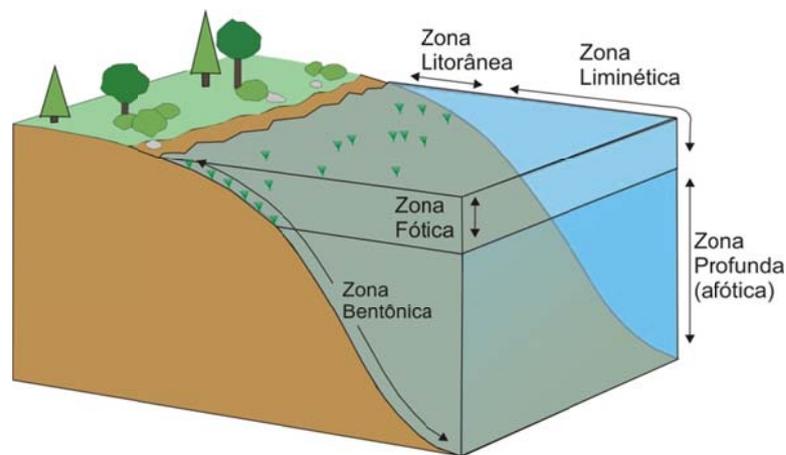
De acordo com a classificação proposta por Neumann *et al.* (2008), os lagos abertos podem ser classificados por apresentarem costas relativamente estáveis, devido aos seus efluentes permanentes e aporte hídrico dos rios e da chuva, estarem em equilíbrio com a evaporação (influxo + precipitação = efluxo + evaporação). Esta classificação de lago domina o influxo fluvial de materiais clásticos, porém podem apresentar sedimentação química e biogênica. Já os lagos fechados apresentam costas móveis e ciclos progradacionais e retrogradacionais (transgressivos-regressivos), pois não há efluentes estáveis e o balanço hídrico e químico se estabelece da seguinte forma: influxo + precipitação < efluxo + evaporação. Os lagos fechados se desenvolvem em áreas endorréicas, nas quais a rede hidrológica termina no lago ou em áreas sem uma rede hidrológica permanente.

Um fator fundamental no desenvolvimento dos sistemas deposicionais lacustres é a densidade das águas. A densidade das águas depende da temperatura e em menor grau da salinidade (lagos salgados) e da concentração de sólidos (no caso, lagos glaciais). Se as águas lacustres apresentam diferenças de densidades, elas podem se estratificar. Os lagos tropicais tendem a ter águas estratificadas, enquanto que os lagos temperados, tendem a misturar suas águas, além de favorecer a circulação vertical por resfriamento da água superficial de inverno (NEUMANN *et al.*, 2008).

A eutrofização é um dos estados da sucessão natural dos ecossistemas aquáticos. À medida que o tempo passa e os nutrientes vão se acumulando, há um desenvolvimento cada vez maior das populações de fitoplâncton, podendo ser observado com frequência o florescimento de algas. Quando acontece naturalmente, a eutrofização é gradual e muito lenta (WETZEL, 1983).

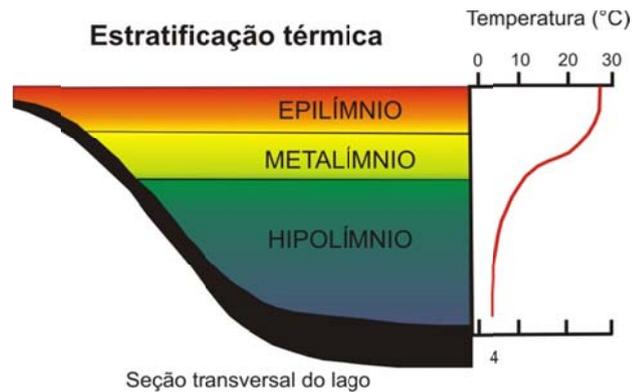
## 4.2 Estratificação da coluna d'água

Os lagos estão sujeitos a uma zonação vertical da coluna d'água em função da radiação luminosa (zona fótica e afótica; Figura 9) e também aos fatores que podem desenvolver a estratificação da coluna d'água: (i) *overtorn* (ocorre em função dos ventos, morfologia da bacia, salinidade e temperatura); (ii) diferenças de temperatura; (iii) contraste de salinidade e (iv) saturação em oxigênio.



**Figura 9.** Esquema da localização da zona fótica e afótica de um lago (traduzido de <http://www.bio.miami.edu/dana/pix/lakezonation.jpg>. Acesso em: 30 de Outubro de 2011).

As águas superficiais são mais quentes e menos densas que as águas profundas. Como resultado desta má distribuição do calor solar absorvido pelas camadas superficiais, comparado com o restante da massa d'água, ocorre uma zonação térmica, o qual é subdividida em três partes: epilímnio (camada superficial de águas menos densas, temperatura relativamente uniforme e quente; oxigenada), metalímnio (caracterizada por uma marcante queda de temperatura com a profundidade), hipolímnio (camada de águas mais densas com temperaturas relativamente uniformes e mais frias; de escassa circulação e frequentemente anóxica) e o plano termoclina, no qual a temperatura da água decresce rapidamente com a profundidade. Quando a coluna d'água apresenta estas três camadas, o lago é considerado termicamente estratificado (Figura 10) (WETZEL, 1983; NEUMANN *et al.*, 2008).



**Figura 10.** Representação esquemática da estratificação térmica dos lagos (traduzido de: <http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/estrat.gif>. Acesso em: 30 de Outubro de 2011)

O contraste de salinidade também é responsável pelo desenvolvimento da estratificação da coluna d'água e pode ser associado às mudanças climáticas (fases úmidas e áridas). Durante períodos mais úmidos ocorre o aumento do influxo de água doce, formando uma camada de água doce sobre águas salinas basais (KATZ, 1995a).

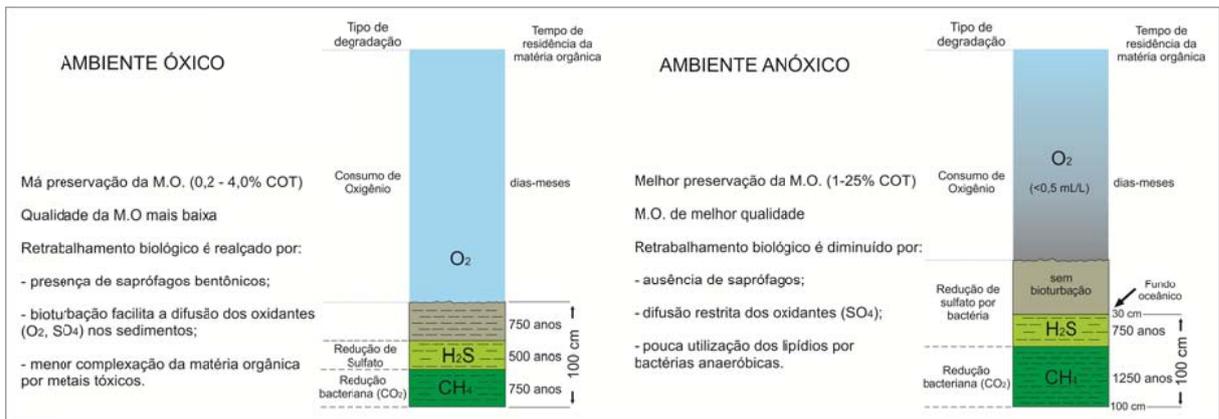
### 4.3 Preservação da Matéria Orgânica

No ambiente aquático, a decomposição é realizada principalmente por bactérias e fungos, os quais decompõem a matéria orgânica em sais minerais,  $H_2O$  e  $CO_2$ . O papel dos decompositores é fundamental no ecossistema aquático, pois através de sua atividade, eles promovem a circulação dos nutrientes possibilitando que estes sejam reaproveitados pelos organismos produtores. A matéria orgânica de difícil decomposição é formada principalmente por compostos lignificados (ESTEVEZ, 1988).

Segundo Katz (1990, 1995a), a decomposição da matéria orgânica é um processo que ocorre por etapas e durante a diagênese. Portanto, a eficiência da preservação é mais elevada quando os processos diagenéticos são minimizados. Em seções lacustres a destruição da matéria orgânica resulta tipicamente de dois processos: oxidação e metanogênese (formação de metano).

A extensão da oxidação na água e na coluna sedimentar é controlada pelo conteúdo de oxigênio livre, tempo de exposição, atividade biológica e, tamanho de grão (KATZ, 1990; 1995b). O grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio ao

longo da coluna d'água e na interface água/sedimento (DEMAISON & MOORE, 1980). O tempo de exposição da matéria orgânica na coluna d'água é o fator mais importante para sua preservação e influencia, não somente na quantidade o qual será preservada, como também na sua qualidade (KATZ, 1990; Figura 11).



**Figura 11.** Degradação da matéria orgânica: (a) numa coluna d'água oxigenada (óxica) e (b) numa coluna d'água anóxica. (traduzido de Demaison & Moore, 1980).

Em ambientes sob condições oxícas, as bactérias aeróbicas e, metazoários degradam a biomassa. Já em ambientes sob condições subóxicas-anóxicas, a ação desses organismos é restringida e as bactérias anaeróbicas, que empregam nitratos e sulfatos como agentes oxidantes, passam a ser as responsáveis pela alteração da matéria orgânica. E em ambiente sob condições anóxicas de água doce, devido a pouca disponibilidade desses agentes oxidantes (oxigênio, sulfato, etc.), a biomassa é alterada principalmente por bactérias metanogênicas (KATZ, 1990). Assim, pode-se dizer que em ambiente anóxico não há renovação adequada de oxigênio, e levando em consideração que seu tempo de exposição foi limitado, haverá uma maior tendência de preservação na quantidade de matéria orgânica, resultando em menores taxas de decomposição e num produto final enriquecido em hidrogênio, ou seja, com maior potencial de geração de hidrocarboneto (KATZ, 1995a; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

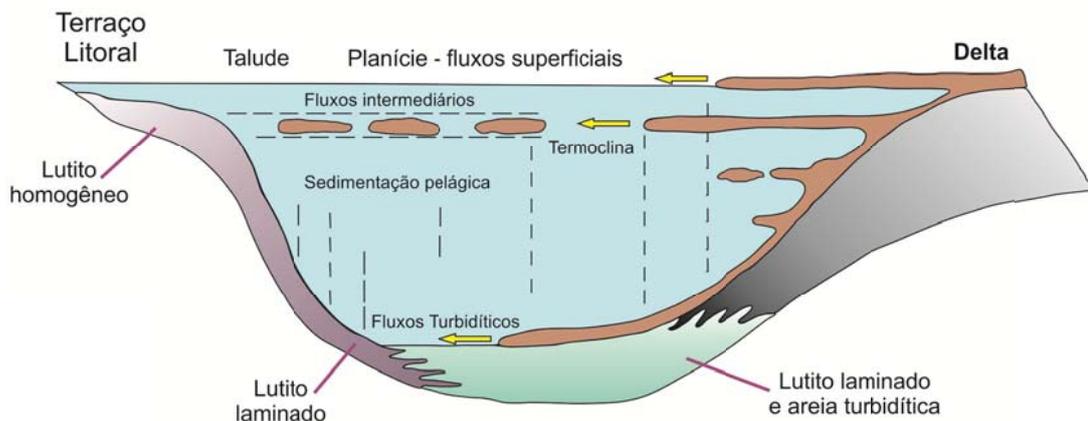
Outra importante reação diagenética que consome a matéria orgânica é a metanogênese. As bactérias produtoras de metano exigem condições anaeróbicas e sulfato depletadas. Consequentemente, em lagos de baixa salinidade, a metanogênese é mais efetiva. A redução do sulfato é quase tão eficiente quanto a utilização do oxigênio durante a

decomposição da matéria orgânica. Entretanto, em lagos salinos, a eficiência da degradação da matéria orgânica pela ação de bactérias redutoras de sulfato fica bastante limitada e a taxa de decomposição da matéria orgânica, pode ser tão elevada quanto sob circunstâncias altamente anóxicas (KELTS, 1988; KATZ, 1995a).

A quantidade de matéria orgânica preservada em um sistema lacustre é basicamente o resultado do balanço entre a biomassa produzida dentro do lago (autóctone) e/ou trazida de sua área de drenagem (alóctone) e a quantidade de biomassa alterada e reciclada na coluna d'água e nos sedimentos (GONÇALVES, 2001). A principal fonte de matéria orgânica autóctone nos lagos são os organismos primários, principalmente as algas. Porém, evidências moleculares e isotópicas indicam que bactérias quimiossintetizantes e fotossintetizantes também podem representar uma importante fração da matéria orgânica primária preservada nos sedimentos. (KELTS, 1988; GONÇALVES, 2001; MEYERS & ISHIWATARI, 1993; HOLLANDER *et al.*, 1991).

A classificação baseada na produtividade da matéria orgânica em um sistema lacustre foi desenvolvida no âmbito da limnologia por Neumann em 1932, estando correlacionada com o predomínio de fontes alóctones ou autóctones (Figura 12). Neumann *et al.* (2008) subdividiram em três tipos:

- Lagos eutróficos: são aqueles que apresentam pouco oxigênio dissolvido e muitos nutrientes. Sua produtividade orgânica dentro do sistema lacustre supera a provinda de fora do lago.
- Lagos oligotróficos: são aqueles que apresentam muito oxigênio e pouco nutriente. As áreas circunvizinhas possuem uma dinâmica de produção que supera a do interior do lago.
- Lagos distróficos: são aqueles que tanto o oxigênio quanto os nutrientes são escassos. Apresentam pequena produtividade primária, ou seja, baixa quantidade de algas.



**Figura 12.** Mecanismo de distribuição e sedimentos resultantes propostos para uma sedimentação clástica, em lagos oligotróficos com estratificação térmica anual (Neumann et al., 2008)

A sedimentação que ocorre em grandes lagos é semelhante à que ocorre nos mares, sendo ambas diferentes da sedimentação que ocorre em pequenos lagos. Geralmente as seqüências lacustres apresentam-se finamente laminadas no centro do lago, enquanto que nas áreas marginais dependem da deposição (NEUMANN *et al.*, 2008).

#### 4.4 Caracterização de rochas geradoras lacustres

No Brasil, em particular, os sedimentos lacustres depositados nas bacias *rift* eocretácicas da margem continental deram origem a mais de 95% das reservas de petróleo (MELLO & MAXWELL, 1990). Devido ao menor tamanho, os corpos d'água lacustres são mais suscetíveis à mudanças ambientais, apresentando variações laterais e verticais de fácies mais abruptas que aquelas mostradas pelas bacias marinhas (SOREGHAN & COHEN, 1996).

Fatores tectônicos e climáticos podem afetar drasticamente os sistemas deposicionais, bem como, as características físico-químicas da coluna d'água, a natureza da biota, a produção e as condições de preservação da matéria orgânica (KELTS, 1988). Como resultado destes fatores tectônicos, as rochas geradoras lacustres costumam apresentar uma menor extensão geográfica e um maior grau de variabilidade composicional e de potencial petrolífero (KATZ, 1995a).

Segundo Katz (1990), a profundidade do corpo lacustre e sua posição geográfica são fatores importantes no desenvolvimento de geradoras de hidrocarbonetos, proporcionando assim melhores condições de produtividade e preservação da matéria orgânica. Por outro lado, Demaison & Moore (1980) sugerem que o desenvolvimento de potenciais geradoras de petróleo depende da atividade de bactérias anaeróbicas e que a deposição dessas rochas está diretamente relacionada a importantes eventos anóxicos.

Mello & Maxwell (1990) e Mello *et al.* (1993;1995) analisaram amostras de rochas geradoras lacustres da margem continental brasileira com o intuito de caracterizar geoquimicamente diferentes ambientes lacustres. Para isso, utilizaram dados de carbono orgânico total (COT), produtos da Pirólise *Rock-Eval* (Índice de Hidrogênio-IH, Índice de Oxigênio-IO), Petrografia Orgânica e Biomarcadores.

De acordo com Mello *et al.* (1993) e Peters *et al.* (2005), os sistemas lacustres de água doce são caracterizados por apresentarem espessas camadas de folhelhos cinza-escuros a negros, contendo valores de COT menores que 6%. Nos óleos e extratos são observados maiores percentagens de hidrocarbonetos saturados, compostos pela abundância de *n*-alcanos com alto peso molecular, elevadas razões de Pristano/Fitano, ausência de dinosterano e C<sub>30</sub> desmetil esterano, razão Ts/Tm > 1 (Ts = 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano; Tm = 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano) e baixas concentrações de esteranos. Já os sistemas lacustres salinos, que geralmente ocorrem em áreas com elevada evaporação, são caracterizados por apresentarem espessas camadas de rochas carbonáticas escuras, com valor de COT até 9%. Nos óleos e extratos observa-se o composto  $\beta$ -carotano, elevadas concentrações de H<sub>30</sub>  $\alpha\beta$ -hopano, quantidades moderadas de gamacerano e razão Ts/Tm < 1.

As rochas geradoras de petróleo de origem lacustre são constituídas por querogênio tipo I, caracterizado por ser mais rico em hidrogênio e, portanto, apresentar maior potencial para a geração de hidrocarbonetos líquidos, quando comparado aos querogênios tipo II e III (ESPITALIÉ *et al.*, 1977; TISSOT & WELTE, 1984).

#### 4.5 Diagênese, Metagênese, Catagênese

A transformação físico-química da matéria orgânica durante a história geológica das bacias sedimentares não pode ser considerada como um processo isolado. Tal transformação é controlada pelos mesmos fatores que determinam as variações de composição da fração mineral (fase inorgânica sólida) e da água intersticial presente nos sedimentos: atividade microbiológica em um estado inicial, seguido de temperatura e pressão. A partir do soterramento, a matéria orgânica em rochas sedimentares sofre numerosas mudanças composicionais. Esta série contínua de processos é denominada de maturação térmica e está dividida em estágios consecutivos de evolução: diagênese, catagênese e metagênese (Figura 13). Esses estágios são caracterizados por diferentes tipos de processos químicos (TISSOT & WELTE, 1984).

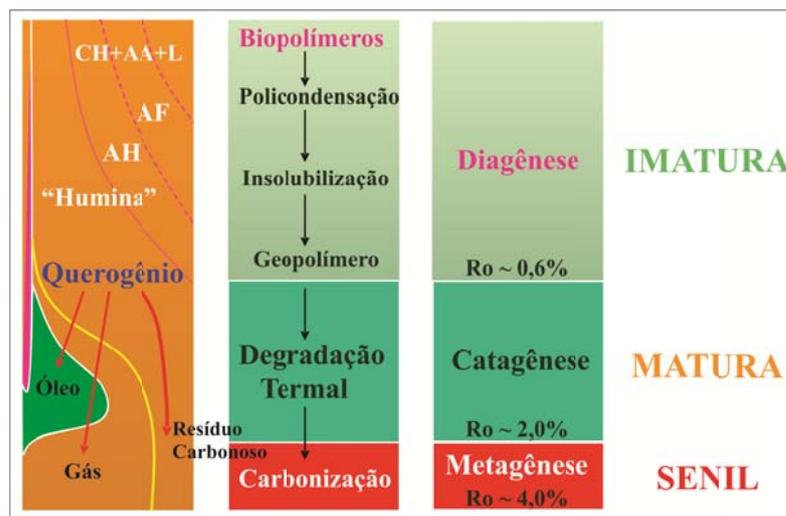


Figura 13. Esquema geral da evolução da matéria orgânica (traduzido de Tissot & Welte, 1984).

#### ❖ Diagênese:

A diagênese é um processo no qual ocorrem mudanças físicas, químicas e microbiológicas através do qual, o sistema tende a se aproximar do equilíbrio dentro de condições de baixa profundidade de soterramento, baixa temperatura (até 60°C) e pressão, no qual o sedimento normalmente torna-se consolidado. O termo diagênese, quando aplicado à matéria orgânica, refere a seu estágio inicial de alteração (TISSOT & WELTE, 1984).

Durante a diagênese inicial, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana, a qual é mais elevada na interface água-sedimento e a baixas profundidades de soterramento. Esta atividade é responsável pela degradação de uma elevada proporção da matéria orgânica originalmente depositada em moléculas simples tais como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (condições aeróbicas), depois NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> (condições anaeróbicas) e causa a mobilização simultânea de espécies minerais. O mais importante hidrocarboneto formado durante a diagênese é o metano. Durante a diagênese, microorganismos e sistemas de enzimas associados degradam parcialmente os biopolímeros (proteínas e carboidrato) em unidades orgânicas menores (TISSOT & WELTE, 1984).

A proporção de querogênio resultante de qualquer reação diagenética ou de preservação direta depende da natureza do material iniciante e o ambiente deposicional. Ao final da diagênese, a matéria orgânica consiste, principalmente, em querogênio. Em termos de exploração de petróleo, as rochas-matrizes são consideradas imaturas nesse estágio. (TISSOT & WELTE, 1984).

#### ❖ Catagênese:

A deposição consecutiva de sedimentos resulta no soterramento de camadas em profundidades que alcançam alguns quilômetros em relação a subsidência da bacia. Isto significa um aumento considerável na temperatura e pressão. A tectônica também pode contribuir para esta elevação. A temperatura pode variar de aproximadamente 60 a 120°C e a pressão geostática, devido a sobrecarga, pode variar de 300 à 1500 bars. Tal elevação coloca o sistema fora de equilíbrio e resulta em novas mudanças. A composição e a textura da fase mineral são conservadas, com algumas mudanças principalmente na fração argila. A principal modificação inorgânica diz respeito à compactação da rocha: água continua a ser expelida, porosidade e permeabilidade diminuem consideravelmente; normalmente a salinidade da água intersticial aumenta e pode se aproximar da saturação. Quanto a matéria orgânica, durante a evolução progressiva, o querogênio produz primeiramente petróleo líquido; depois em um estágio posterior “gás úmido” e condensado; tanto o óleo líquido como o condensado são acompanhados por significantes quantidades de metano. Seguindo os processos diagenéticos iniciais, a matéria orgânica nos sedimentos pode sofrer uma série de reações de maturação térmica no estágio catagenético para produzir hidrocarbonetos líquidos (e voláteis) e produtos

residuais resultantes do aumento da estabilidade térmica. Este processo envolve craqueamento, à temperaturas de aproximadamente 60 a 120°C, de moléculas de geopolímeros de alto peso molecular resultando em componentes como o petróleo. Tais processos constituem a principal zona de geração de petróleo nas rochas geradoras. (TISSOT & WELTE, 1984).

Com a catagênese os três tipos de querogênio (I, II e III) tornam-se progressivamente mais deficiente em hidrogênio, ocorrendo uma depleção dos componentes voláteis. A proporção de carbono residual aumenta em relação ao seu valor original, de baixa para o querogênio tipo I a alta para o tipo III. A catagênese resulta do aumento da temperatura durante o soterramento nas bacias sedimentares, proporcionando maturidade às rochas-matrizes (TISSOT & WELTE, 1984).

#### ❖ Metagênese:

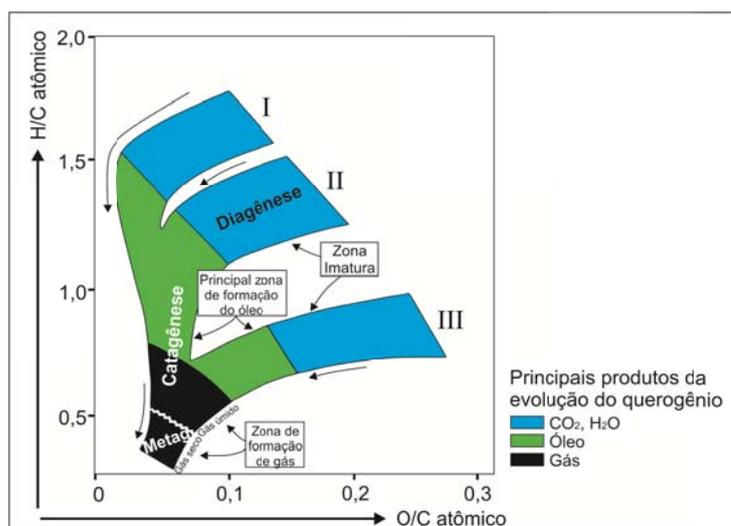
O processo final, após o estágio catagenético, é a metagênese com temperaturas superiores a 120°C onde a matéria orgânica é representada por componentes residuais com elevado conteúdo de carbono e finalmente grafite, com a liberação de metano. Metagênese é alcançada somente a grandes profundidades, Neste estágio as rochas-matrizes são consideradas supermaturas ou senis e é gerado apenas gás seco. Contudo, este último estágio de evolução da matéria orgânica inicia antes do metamorfismo da fase mineral. A metagênese do querogênio pode ser observada em amostras mais profundas ou em locais com elevado gradiente geotérmico. Em termos exploracionistas, este estágio está inteiramente situado na zona de gás seco. Ocorre também, alguma geração adicional de hidrocarbonetos (principalmente metano) do querogênio, hidrocarbonetos líquidos previamente gerados são também craqueados e convertidos em gás, sendo um estágio de rearranjo residual do querogênio (TISSOT & WELTE, 1984).

#### 4.6 Tipos de querogênio

Durand (1980) definiu querogênio como sendo “*todo material orgânico sedimentar insolúvel em solventes orgânicos, incluindo não só a matéria orgânica dispersa em rochas sedimentares, como também os depósitos de carvão húmicos e sapropélicos, substâncias alifáticas e a matéria orgânica em sedimentos recentes*”.

De acordo com Tissot & Welte (1984), o querogênio é o constituinte orgânico de rochas sedimentares que são insolúveis em soluções alcalinas e em solventes orgânicos. É o termo mais comumente utilizado para descrever a matéria orgânica particulada contida em rochas sedimentares. Na ausência de hidrocarbonetos migrados, o querogênio perfaz usualmente 95% ou mais da matéria orgânica em rochas sedimentares.

A classificação de querogênio introduzida por Durand & Espitalié (1973) e Tissot *et al.* (1974) foi basicamente subdividida em três tipos de querogênio, baseando-se na extrapolação do trabalho de van Krevelen (1961) em amostras de carvão para separar querogênio de outros tipos de litologia. Os tipos de querogênio foram determinados através da razão atômica de hidrogênio e carbono (H/C) e da razão atômica oxigênio e carbono (O/C), conforme determinado pela análise elementar (Figura 14).



**Figura 14.** Diagrama tipo van Krevelen apresentando os tipos de querogênio e produtos da maturação (traduzido de Tissot & Welte, 1984).

#### 4.6.1 Querogênio Tipo I

O querogênio tipo I apresenta elevada razão inicial H/C (aproximadamente 1,5) e baixa razão O/C inicial (variando de 0,03 a 0,1) em função do baixo conteúdo de oxigênio. Consiste principalmente de cadeias alifáticas (acíclicas), sugerindo maior contribuição de lipídios e também apresenta baixa quantidade de núcleos aromáticos e ligações heteroatômicas, quando comparado aos outros tipos de querogênio (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993; KILLOPS & KILLOPS, 2005). Pode-se considerar que o querogênio tipo I é o menos abundante com relação aos outros, porém é considerado o mais importante para geração de hidrocarbonetos (HUNT, 1979).

A elevada proporção de lipídios é resultante de uma determinada acumulação de detritos algálicos ou de um extensivo retrabalhamento bacteriano da matéria orgânica derivada de algas, particularmente aquelas depositadas em ambiente lacustre, calmos, de águas rasas e deficientes em oxigênio, tais como as algas do gênero *Botryococcus*, suas formas associadas e seus equivalentes marinhos (algas do gênero *Tasmanites*), na qual são depositadas em ambiente marinho/salobro de baixa energia e também deficiente em oxigênio (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005). Outra fonte para este tipo de querogênio está relacionada com a matéria orgânica disseminada no qual foi extensivamente retrabalhada por microorganismos já que o mesmo é derivado principalmente de uma biomassa de lipídios retrabalhados e/ou lipídios microbianos (Matéria Orgânica Amorfa) (TISSOT & WELTE, 1984).

A presença de enxofre, neste tipo de querogênio, é considerada baixa (geralmente menor do que 0,5%), porém às vezes é encontrado em maior concentração, caso a deposição ocorra em ambiente lacustre anóxico e/ou ambiente marinho (PETERS *et al.*, 1996; CARROLL & BOHACS, 2001). É importante mencionar a existência de uma variedade particular deste querogênio tipo I, denominado de querogênio tipo I-S, caracterizado pelo seu elevado conteúdo de enxofre (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; CARROLL & BOHACS, 2001), encontrado em rochas geradoras lacustres de água salina/hipersalina, apresentando em média razão atômica S/C maior que 0,05 (VANDENBROUCKE & LARGEAU, 2007).

E com relação aos resultados da análise de Pirólise *Rock-Eval*, este tipo de querogênio apresenta como característica elevados teores de S<sub>2</sub> (hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio) e elevados valores de IH (Índice de Hidrogênio), sendo

maiores que 600 mg HC/gCOT, comparado aos outros tipos de querogênio (PETERS *et al.*, 2005). Quando submetido a esta análise, com temperaturas variando de 550 a 600°C, o querogênio produz uma maior quantidade de voláteis e/ou compostos extraíveis e também, uma quantidade mais elevada de óleo (TISSOT & WELTE, 1984).

Pelo fato deste tipo de querogênio apresentar elevada razão atômica H/C, tanto para óleo quanto para extrato, os hidrocarbonetos característicos apresentam uma predominância de compostos *n*-alcanos de cadeias longas, algumas vezes estendendo-se até C<sub>40</sub>, sem apresentar predomínio de ímpar ou par (PETERS *et al.*, 2005; VANDENBROUCKE & LARGEAU, 2007). De acordo com Tissot & Welte (1984), a abundância destes compostos indica um aporte de provável matéria orgânica proveniente das cianofíceas, que sofreram intenso retrabalhamento bacteriano, justificando a ocorrência desta elevada concentração de matéria orgânica depositada. Já os isoprenóides e os hidrocarbonetos cíclicos são escassos, com exceção dos terpanos pentacíclicos (hopanos), que são encontrados nas membranas dos organismos procariontes (PETERS *et al.*, 2005).

#### 4.6.2 Querogênio Tipo II

O querogênio tipo II, mais representativo comparado ao tipo I, apresenta relativamente uma elevada razão atômica H/C (aproximadamente 1,2 – 1,5) e baixa razão atômica O/C comparada ao querogênio tipo III (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005; KILLOPS & KILLOPS, 2005). O núcleo aromático e os grupos funcionais cetona e ácido carboxílico são mais importantes que aqueles encontrados no tipo I e, menos importantes que no tipo III, enquanto que ligações ésteres são mais abundantes (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Este tipo de querogênio pode ser formado em diversos ambientes, porém está usualmente relacionado à matéria orgânica marinha depositada em ambientes redutores, além de uma matéria orgânica composta de uma variação de grãos de pólen, esporos e cutículas de vegetais superiores (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005). Pode-se considerar que sua maior fonte é a mistura da matéria orgânica autóctone derivada de fitoplâncton (possivelmente de zooplâncton, bactérias e significativa contribuição de algas bentônicas encontradas em sedimentos marinhos), juntamente com contribuição alóctone de material derivado de vegetais terrestres superiores (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS *et*

*al.*, 2005). A presença de íons livres no ambiente deposicional marinho empobrece a matéria orgânica que contém hidrogênio, devido a combinação deste com os íons livres, dando origem aos sulfatos, nitratos e outros compostos (TISSOT & WELTE, 1984; HUNT, 1996).

O enxofre é frequentemente encontrado em amostras de hidrocarbonetos cíclicos (KILLOPS & KILLOPS, 2005). A quantidade de enxofre observada no querogênio tipo II é tipicamente mais elevada (menor que 6,0%), quando comparada aos demais tipos de querogênio e, sua razão S/C encontra-se maior que 0,04 (ORR, 1986). Também é importante ressaltar a ocorrência do querogênio tipo II-S, com quantidades de enxofre variando de 8-14% (ORR, 1986), sendo encontrado em rochas sedimentares associada a ambientes carbonáticos, apresentando uma pequena diferença na fonte de matéria orgânica quando comparado ao querogênio tipo II (VANDENBROUCKE & LARGEAU, 2007).

Com relação à análise de Pirólise *Rock-Eval*, o potencial de geração é mais baixos do que os observados no querogênio tipo I, porém ainda são encontradas quantidades bastante significativas de óleo e gás. Os valores de S<sub>2</sub> são mais baixos se comparados ao tipo I e mais elevados se comparados ao tipo III (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

As principais moléculas biogênicas encontradas são os *n*-alcanos de médio peso molecular, variando de *n*C<sub>12</sub> a *n*C<sub>20</sub>, com frequente predominância dos *n*-alcanos *n*C<sub>15</sub> e *n*C<sub>17</sub>, no qual são sintetizados por algas e, possivelmente, são derivados da descarboxilação de ácidos em C-16 e C-18. Também são encontrados os isoprenóides de C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>, abundantes esteróides (particularmente C<sub>27</sub>-colestano), alguns carotenóides e terpenóides, particularmente os terpanos pentacíclicos (hopanos) (PETERS *et al.*, 2005).

#### 4.6.3 Querogênio Tipo III

O querogênio tipo III é representado pela baixa razão atômica H/C (geralmente menor do que 1,0) e elevada razão atômica O/C (valores acima de 0,2-0,3). Contém principalmente grupos funcionais poliaromáticos e grupos funcionais tais como cetona e ácido carboxílico, porém baixa concentração de grupamento éster (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS *et al.*, 2005).

Este tipo é derivado essencialmente de vegetais terrestres superiores, composto basicamente por celulose e lignina, no qual são extremamente deficientes em hidrogênio (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005). Este tipo de matéria orgânica é, geralmente, encontrado nos sedimentos depositados em ambientes deltaicos, ou em turfas e, algumas vezes, estão bastante oxidados ou não apresentam importante degradação (TISSOT & WELTE, 1984; VANDENBROUCKE & LARGEAU, 2007).

De acordo com Sinninghe Damsté *et al.* (1993), o querogênio tipo III-S, rico em enxofre orgânico, pode ser formado em turfeira.

E com relação aos resultados da análise de Pirólise *Rock-Eval*, o potencial de geração para óleo é insignificante quando comparado aos teores observados nos querogênios tipo I e II, contudo pode fornecer rochas geradoras de gás, principalmente gás metano (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

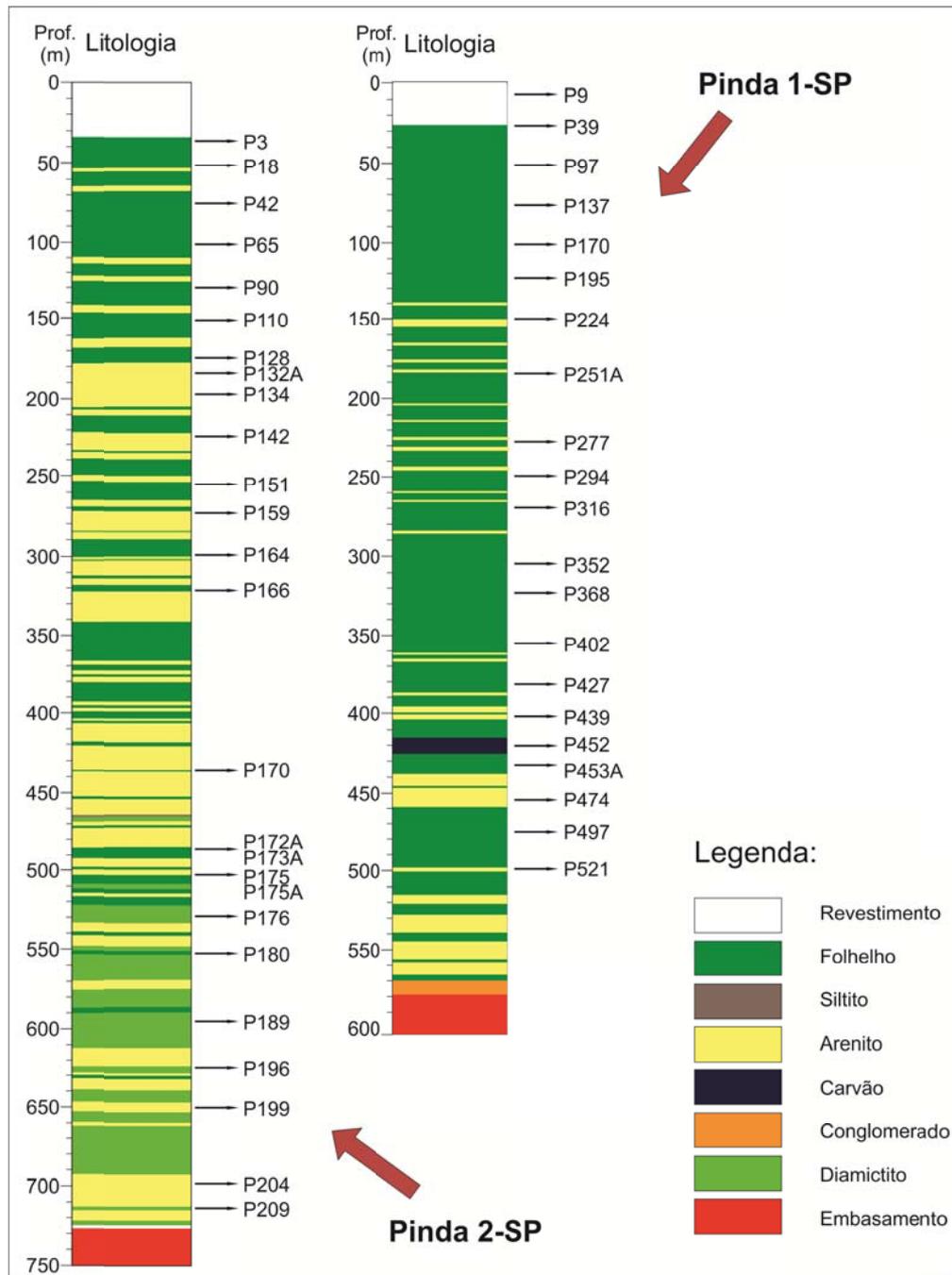
Consistem de pouca cadeia longa, grupos metilas e outras cadeias curtas. Os hidrocarbonetos biogênicos encontrados incluem, principalmente, *n*-alcanos de alto peso molecular e predominância de número ímpar de carbono ( $nC_{23}$ - $nC_{35}$ ). Os isoprenóides são moderadamente abundantes e dominados pelo pristano, apresentando em alguns casos a razão Pristano/Fitano variando de 4 a 10 (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005).

## 5 MATERIAL DE ESTUDO

Para esta dissertação foram utilizadas 47 amostras de folhelho pertencentes a Formação Tremembé, de idade oligocênica, coletadas em dois testemunhos de sondagem identificados como Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, com profundidades de aproximadamente 600m e 715m, respectivamente, localizados a noroeste da Bacia de Taubaté e a nordeste da cidade de Pindamonhangaba, Estado de São Paulo (Tabela 01, Figura 15). Vale ressaltar que para esta dissertação não foram disponibilizados a descrição litológica detalhada de ambos os testemunhos.

*Tabela 1 Lista das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.*

PINDA 1-SP		PINDA 2-SP	
Amostra	Prof. (m)	Amostra	Prof. (m)
P 9	7,83	P 3	37,20
P 39	25,55	P 18	52,35
P 97	50,60	P 42	76,90
P 137	76,30	P 65	101,00
P 170	101,65	P 90	130,00
P 195	123,88	P 110	151,70
P 224	150,60	P 128	175,25
P 251 A	183,50	P 132 A	185,30
P 277	288,15	P 134	199,10
P 294	249,30	P 142	226,60
P 316	270,70	P 151	255,70
P 352	306,60	P 159	273,05
P 368	322,80	P 164	299,60
P 402	356,90	P 166	322,90
P 427	381,75	P 170	437,95
P 439	403,50	P 172 A	486,15
P 452	419,75	P 173 A	486,75
P 453 A	431,40	P 175	503,30
P 474	453,60	P 175 A	504,85
P 497	476,20	P 176	528,90
P 521	499,90	P 180	552,10
<b>TOTAL</b>	<b>21</b>	P 189	596,55
		P 196	625,90
		P 199	650,45
		P 204	699,65
		P 209	717,10
		<b>TOTAL</b>	<b>26</b>

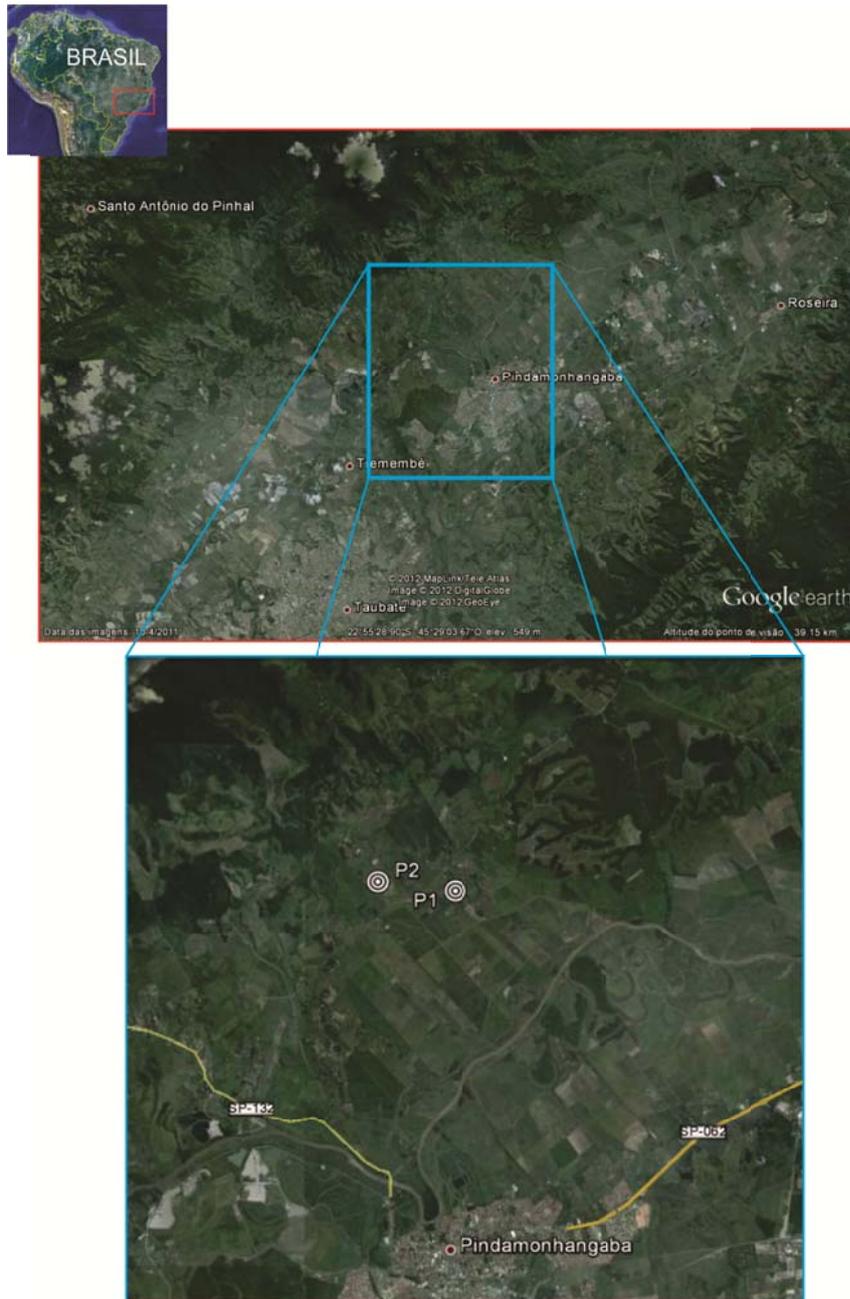


**Figura 15.** Perfil litológico esquemático dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP

## 5.1 Localização da Bacia

A Bacia de Taubaté está localizada a nordeste do Estado de São Paulo, sendo uma feição deprimida entre a Serra do Mar e Serra da Mantiqueira e, alongada segundo direção ENE-WSW. Está compreendida em uma área de aproximadamente 2.400 km<sup>2</sup>, possuindo 170 km de comprimento apresentando como extremos as cidades de Jacareí, a sul e Cruzeiro, a Norte e, aproximadamente 20 km de largura, distribuída em uma espessura sedimentar média de 800 m (Figura 16) (FERNANDES, 1993; RICCOMINI *et al.*, 2004).

Os testemunhos estudados encontram-se inserido no Projeto CTPETRO-FINEP/PETROBRAS, intitulado: “Evolução das Sequências Sedimentares do Sistema de Bacias Cenozóicas da Serra do Mar”, coordenado pelo prof. Dr. Carlos Jorge de Abreu do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.



**Figura 16.** Mapa de localização da Bacia de Taubaté, em destaque a localização dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP (Fonte: Google Earth).

## 6 MÉTODO DE ESTUDO

A principal concepção deste trabalho está na contribuição da geoquímica orgânica para a análise de bacias sedimentares com a finalidade de fornecer informações sobre a maturação térmica e identificar o tipo de matéria orgânica depositada. A riqueza orgânica específica e o estágio de maturação térmica, de uma rocha geradora ativa, determinam a quantidade e a qualidade dos hidrocarbonetos em um sistema petrolífero, disponíveis para uma acumulação. Para a realização destes estudos foi necessário à determinação dos teores de matéria orgânica, ou seja, da fração insolúvel em solventes orgânicos (querogênio) e da fração solúvel (betume).

### 6.1 Procedimentos Analíticos

Para a obtenção dos dados foram realizados procedimentos analíticos comuns na área de Geoquímica do Petróleo, tais como:

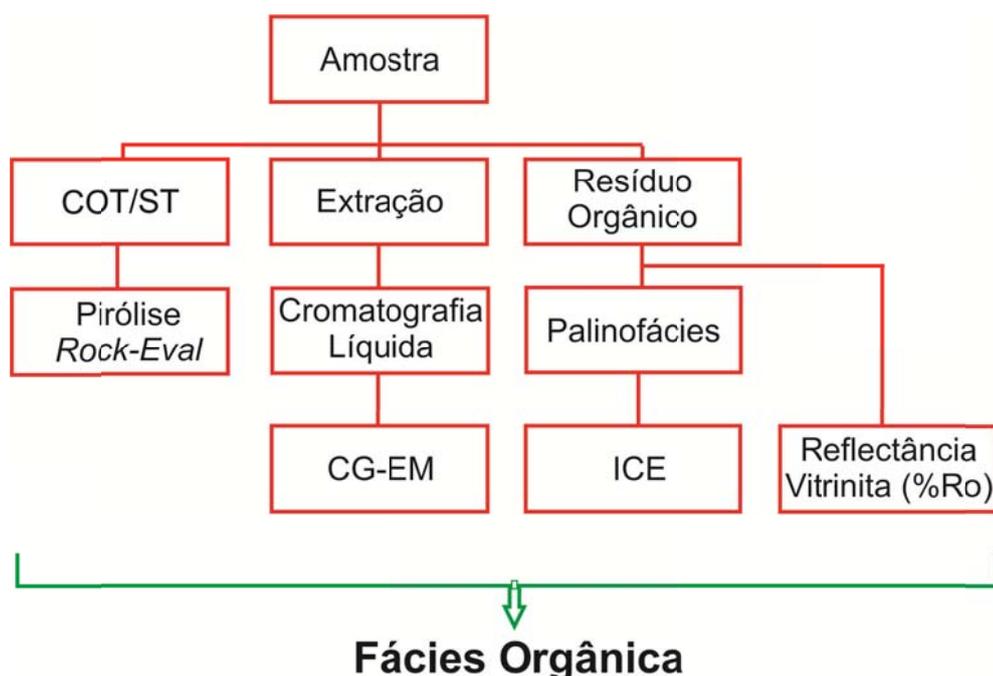
- Carbono Orgânico Total (COT);
- Pirólise *Rock-Eval*;
- Extração por solvente orgânico;
- Cromatografia Líquida (CL);
- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM);
- Palinofácies;
- Maturação Térmica (Poder Refletor da Vitrinita - %R<sub>o</sub>; Índice de Coloração de Esporos - ICE).

A partir da interpretação dos resultados obtidos das análises citadas acima, foi obtida a Fácies Orgânica *sensu* Jones (1987).

Inicialmente, foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) nas 47 amostras de rocha pertencentes aos dois testemunhos de sondagem. A partir dos resultados dos teores de COT, foram selecionadas as amostras para análise Pirólise *Rock-Eval* (COT>1,0%). Para a análise do betume (CL e CG-EM) e do querogênio (Palinofácies),

utilizou-se todas as amostras. A partir deste resultado foram selecionadas amostras para a confecção de “plugs” de concentrado de querogênio para análise de maturação térmica.

A maioria das análises foi realizada no Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica (LAFO) localizado na UFRJ/CCMN/IGEO/DEGEO, com exceção da análise de Pirólise *Rock-Eval*, na qual foi realizada no laboratório da Gerência de Geoquímica/CENPES/PETROBRAS. Os procedimentos analíticos realizados estão descritos na Figura 17.



**Figura 17.** Fluxograma das análises realizadas no LAFO e no CENPES/PETROBRAS (COT/ST- Carbono Orgânico Total e Enxofre Total; RT- Rocha Total; CG-EM: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas; ICE-Índice de Coloração de Esporos).

### 6.1.1 Carbono Orgânico Total (%COT) e Enxofre Total (%ST)

O teor de COT é um indicador da quantidade de material orgânico presente em um sedimento ou rocha sedimentar. Esta quantidade, por sua vez, é o produto final da interação entre três fatores principais: abundância de biomassa disponível para acumulação; grau de degradação da matéria orgânica durante a deposição e taxa de sedimentação (TISSOT & WELTE, 1984).

De acordo com Jarvie (1991) a abundância de matéria orgânica em sedimentos é expressa como a “*percentagem em peso relativo de carbono orgânico*”.

❖ Procedimento laboratorial

O analisador SC-144DR é um instrumento de quantificação simultânea de carbono e enxofre através de um detector de infravermelho, no qual é possível quantificar esses elementos em vários materiais como: coque, hulha e óleos, e alguns materiais inorgânicos como solo, rocha calcária e cimento (Figura 18).



**Figura 18.** Analisador SC-144DR (LAFO/UFRJ).

As amostras, previamente descarboxadas, são levadas a um forno numa atmosfera de oxigênio (superseco) à temperatura de 1350°C, levando a amostra à combustão total (oxidação). A leitura dos gases formados (carbono e enxofre oxidados formam respectivamente CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>). Com exceção das moléculas dipolares como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, todas as outras moléculas absorvem na região de infravermelho.

O sinal analógico é convertido em digital e obtêm-se as concentrações em percentagem (ou ppm), por uma equação pré-existente no *software*, que os relaciona à massa da amostra analisada e à área do pico respectivo aos do padrão de referência, que compõe a curva de calibração de cada método. A curva é feita com variação de massa (0,10g a 0,30g) do padrão

em triplicata e, para a obtenção de um resultado preciso durante a análise, a área da amostra deve estar dentro do limite da variação indicada na curva de calibração.

A umidade formada no processo é absorvida por dois tubos contendo Anidrólio (Perclorato de Magnésio).

Este método segue as normas de referência da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) com algumas adaptações.

#### ❖ Preparação das amostras – Descarbonatação

São pesados 0,26g da amostra *in natura*, previamente pulverizada, num cadinho de porcelana filtrante (de massa conhecida). Após a pesagem, as amostras são acidificadas com HCl 1:1 a frio, e permanecem assim por 24 horas, para eliminação de todo carbonato.

Em seguida inicia-se a lavagem com água destilada aquecida, para eliminação dos cloretos. A amostra permanece por uma hora nesta etapa e, logo após, continua-se a lavagem com água destilada em temperatura ambiente, até que o pH fique próximo de seis. Terminada essa etapa, elimina-se o excesso de água, coloca-se as amostras na estufa e as mesmas devem ser secas à 65°C, por aproximadamente 3 horas. Após o resfriamento, os cadinhos são pesados novamente. Para combustão, utiliza-se a massa inicial, ou seja, antes da acidificação, indicando no programa do equipamento esse valor.

#### ❖ Cálculo do Resíduo Insolúvel

O Resíduo Insolúvel (RI) corresponde à fração da amostra não eliminada pelo tratamento do ácido, pressupondo-se assim a eliminação total dos carbonatos existentes, havendo apenas carbono orgânico no resíduo restante.

$$\% \text{ RI} = \frac{\text{PI}}{\text{PA}} \times 100$$

**PI** = Peso do insolúvel (massa da amostra descarbonatada)

**PA** = Peso da amostra (massa inicial)

❖ Parâmetros analíticos utilizados para interpretação de COT e ST

A quantidade de matéria orgânica presente em um sedimento é usualmente expressa através do conteúdo de carbono orgânico total, que inclui tanto a matéria orgânica insolúvel (querogênio), quanto a matéria orgânica solúvel (betume), no qual esta última apresenta cerca de 0,1% a 0,2% do conteúdo de carbono orgânico total. O COT contribui com informações sobre a quantidade e estado de preservação da matéria orgânica, podendo assim, ser correlacionado com os demais resultados sobre a origem e o estágio de evolução térmica da matéria orgânica (TISSOT & WELTE, 1984). Para Tyson (1995), os fatores externos, tal como o clima, também controlam as variações de COT em ambientes óxicos.

A correlação entre o tamanho do grão depende parcialmente do tipo de matéria orgânica e a equivalência hidrodinâmica entre as partículas. Em sedimentos de granulação mais grosseira, com elevadas percentagens relativas de componentes lenhosos, o conteúdo de COT reflete a alta abundância absoluta de matéria orgânica refratária (TYSON, 1995).

A quantidade mínima de matéria orgânica necessária para que um sedimento possa ser considerado uma rocha potencialmente geradora tem sido indicada por diversos autores. De acordo com Ronov (1958), os folhelhos considerados como rochas geradoras deveriam conter percentagem de carbono orgânico com teor aproximado de 0,5%. Já Gehman Jr. (1962) considera o conteúdo mínimo de carbono orgânico para carbonatos como sendo de 0,3%. Para Tissot & Welte (1984) e Bordenave *et al.* (1993), os folhelhos teriam que apresentar aproximadamente teor de COT entre 0,5 - 1,0% para ser considerada uma rocha com baixo ou nenhum potencial de geração (Tabela 2)

Muitos sedimentos de ambientes lacustres de água doce são caracterizados por apresentarem razões COT/ST maiores que 10, visto que sedimentos de ambientes marinhos são caracterizados pelas razões COT/ST variando entre 0,5 a 5,0 (BERNER & RAISWELL, 1984).

**Tabela 2.** Parâmetros de correlação entre a qualidade do potencial de geração de hidrocarbonetos e os teores de COT (Tissot & Welte, 1984).

Potencial	%COT em folhelhos	%COT em carbonatos
Pobre	0.0 – 0.5	0.0 – 0.2
Médio	0.5 – 1.0	0.2 – 0.5
Bom	1.0 – 2.0	0.5 – 1.0
Muito bom	2.0 – 5.0	1.0 – 2.0
Excelente	> 5.0	> 2.0

Com o objetivo de avaliar a natureza da matéria orgânica, a análise de COT deve ser utilizada em conjunto com outros métodos, como por exemplo, a análise de Pirólise *Rock-Eval* e métodos de microscopia óptica (TYSON, 1995; BORDENAVE *et al.*, 1993).

#### 6.1.2 Pirólise *Rock-Eval*

A técnica de Pirólise *Rock-Eval* foi introduzida por Espitalié *et al.* (1977) e é, frequentemente, considerada o recurso geoquímico mais efetivo e de baixo custo na caracterização do tipo de matéria orgânica. O método de Pirólise *Rock-Eval*, utilizado para esta dissertação, tem sido amplamente utilizado para exploração de óleo e gás em bacias sedimentares em todo o mundo.

A análise de pirólise pode ser definida como sendo a decomposição da matéria orgânica através do seu aquecimento, na ausência de oxigênio. Esta análise simula, em laboratório, o processo de geração de hidrocarbonetos que ocorre na natureza, envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores àquelas normalmente registradas em subsuperfície e, tem por finalidade, estudar geoquimicamente a origem do petróleo, pois fornece informações sobre a qualidade da matéria orgânica e seu comportamento cinético.

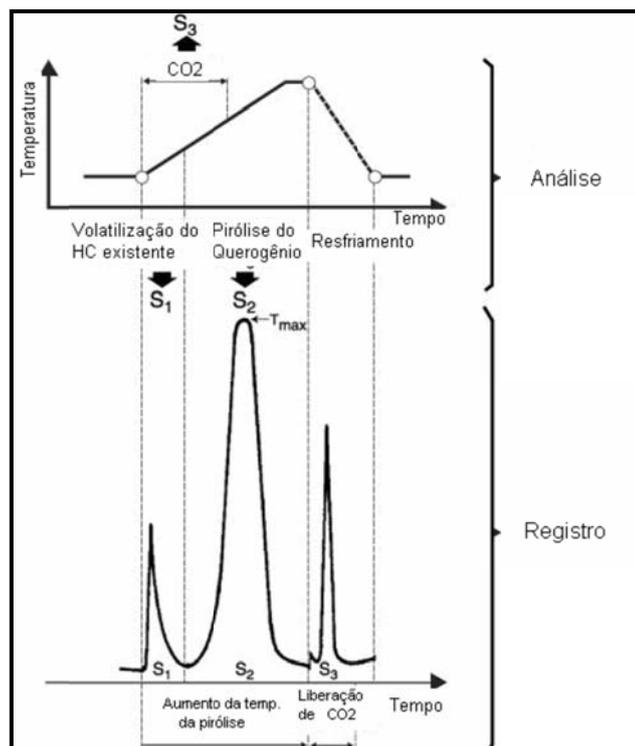
O principal objetivo desta análise é definir os diferentes mecanismos envolvidos durante a transformação da matéria orgânica em diferentes condições de gradientes geotérmicos. Sendo assim, segundo Espitalié *et al.* (1986), a maturação artificial de matéria orgânica é de fundamental relevância para geoquímica orgânica, pois pode fornecer informações úteis para estudos de modelagem de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

#### ❖ Procedimento laboratorial

Na técnica de Pirólise *Rock-Eval*, a amostra é colocada em um cadinho e aquecida progressivamente até 650°C, em atmosfera inerte, utilizando uma programação especial de temperatura. Durante a análise, os hidrocarbonetos presentes na rocha, no estado livre ou adsorvidos, são volatilizados em uma temperatura moderada. A quantidade de hidrocarbonetos é medida com um detector de ionização em chama (DIC – Detector de ionização em chama) e identificada como um pico denominado S<sub>1</sub>. A seguir, o querogênio presente na amostra é pirolisado, gerando compostos hidrocarbonetos (identificados como pico S<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> e água. O CO<sub>2</sub> gerado é identificado, utilizando-se um detector de infravermelho, como pico S<sub>3</sub>. Um programa de temperatura adequado permite uma boa separação dos picos S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> no detector DIC. Porém, a medida do S<sub>3</sub> é limitada a uma janela de temperatura conveniente (até 400°C), a fim de incluir o principal estágio de geração de CO<sub>2</sub>, a partir do querogênio e evitar outras fontes de CO<sub>2</sub>, tais como, decomposição de carbonatos, particularmente da siderita, que é o carbonato mais lábil. Um quarto parâmetro é a temperatura T<sub>max</sub>, correspondente ao máximo de geração de hidrocarbonetos durante a pirólise. Este valor é utilizado para avaliação do estágio de maturação da matéria orgânica (BEHAR *et al.*, 2001).

#### ❖ Parâmetros analíticos utilizados na interpretação da Pirólise *Rock-Eval*

Os resultados são registrados através de três picos característicos e os valores são determinados através da área de cada pico. O primeiro deles correspondente ao S<sub>1</sub> está relacionado aos hidrocarbonetos livres presentes nos sedimentos e que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. O segundo pico correspondente ao S<sub>2</sub> no qual refere-se aos hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio durante a pirólise da amostra. E o terceiro pico, correspondente ao S<sub>3</sub>, está relacionado ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzido durante a craqueamento térmico do querogênio (Figura 19). De acordo com Tissot & Welte (1984), quando o pico S<sub>1</sub> for relativamente maior em relação ao pico S<sub>2</sub>, deve-se levar em consideração a ocorrência de fontes alternativas (migração ou contaminação).



**Figura 19.** Esquema geral da técnica de Pirólise Rock-Eval e parâmetros adquiridos (Tissot & Welte, 1984).

- Temperatura máxima- $T_{max}$  (°C): é a temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração (do pico S<sub>2</sub>) e pode ser usada como uma estimativa de evolução térmica (Tabela 3);

**Tabela 3.** Correlação entre os níveis de maturação com os valores de  $T_{max}$  (Tissot & Welte, 1984).

Níveis de Maturação	Pirólise Rock-Eval $T_{max}$ , (°C)
Imatura	< 435
Óleo (querogênio tipo II)	435-465
Óleo (querogênio tipo III)	455-465
Gás (querogênio tipo II)	>455
Gás (querogênio tipo III)	>465

- Razão S<sub>2</sub>/COT ou Índice de Hidrogênio (IH) expresso em mg HC/g COT: indicativo da razão entre os hidrocarbonetos liberados e o conteúdo de carbono orgânico total;
- Razão S<sub>3</sub>/COT ou Índice de Oxigênio (IO) expresso em mg CO<sub>2</sub>/g COT: indicativo da razão entre o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o conteúdo de carbono orgânico total;

- Razão  $S_1/(S_1 + S_2)$  ou Índice de Produção (IP) ou Razão de Transformação: é uma indicação da quantidade relativa de hidrocarbonetos livres presentes na amostra (Tabela 4);

**Tabela 4.** Correlação entre o grau de maturação e o parâmetro IP-Índice de Produção (Tissot & Welte, 1984).

IP	Grau de Maturação
< 0.10	Imaturo
0.10 – 0.30	Geração de Óleo
> 0.30	Geração de Gás/ Craqueamento do Óleo

- Potencial de Geração(PG= $S_1+S_2$ ) expresso em mgHC/g rocha: representa a quantidade total de hidrocarbonetos produzidos pela rocha durante a pirólise (Tabela 5).

**Tabela 5.** Escala de variação para o parâmetros PG-Potencial de Geração (Tissot & Welte, 1984).

PG (mg HC / g rocha)	Potencial
< 2	Baixo
2-6	Moderado
> 6	Alto

Os parâmetros mais confiáveis obtidos são o IH, a  $T_{max}$  e os valores dos picos  $S_1$  e  $S_2$ . O parâmetro menos confiável é o pico  $S_3$  (quantidade de  $CO_2$ ), derivado da alteração térmica de componentes orgânicos oxigenados. O resultado de IH é importante, pois sugere a origem, o estado de preservação e maturidade térmica da matéria orgânica (PETERS, 1986; BORDENAVE & ESPITALIÉ, 1993; BORDENAVE *et al.*, 1993). Porém, de acordo com Tyson (1995), o IH é considerado de pouco significado para amostras com valores de COT inferiores a 0,5%.

Além disso, devido ao sucesso da técnica de Pirólise *Rock-Eval*, os resultados de IH e IO, podem ser usados similarmente às razões atômicas de H/C e O/C, utilizadas no diagrama de van Krevelen, para sintetizar a relação entre as propriedades físico-químicas e petrográficas do querogênio. Esses parâmetros são utilizados para construir um diagrama modificado de van Krevelen para classificação do tipo de querogênio e para a identificação de diferentes fácies orgânica (ESPITALIÉ *et al.*, 1986; PETERS, 1986).

### 6.1.3 Geoquímica Orgânica Molecular

O termo “fósseis químicos” foi utilizado primeiramente por Eglinton & Calvin (1967), para descrever compostos orgânicos na geosfera, cujo esqueleto carbônico proporcionaria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Speers & Whitehead (1969) chamaram estes mesmos compostos de “marcadores biológicos” e Calvin (1969), chamou-os de “fósseis moleculares”. Seifert & Moldowan (1981) determinaram o termo como “Biomarcadores”, o qual atualmente é o mais utilizado.

Tissot & Welte (1984) denominaram biomarcadores como compostos orgânicos encontrados em betumes, petróleos e sedimentos, cujas estruturas moleculares apresentam uma relação explícita com compostos naturais presentes em organismos vivos, como bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e vegetais superiores. E, de acordo com Philp (1985), biomarcadores são compostos orgânicos presentes em materiais geológicos (petróleos, rochas sedimentares e carvões), cujas estruturas sofreram pouca, ou nenhuma, alteração em relação às estruturas das substâncias orgânicas presentes na membrana celular dos organismos vivos (procarióticos e eucarióticos) que lhes deram origem.

A matéria orgânica presente em rochas sedimentares consiste de uma complexa assembleia de moléculas orgânicas. A geoquímica orgânica é capaz de identificar compostos com determinadas estruturas o qual relatam o reconhecimento biomolecular produzido por organismos presentes quando o sedimento é depositado. A partir da presença ou ausência dos biomarcadores, pode-se identificar a respectiva origem da matéria orgânica e, com isso, inferir aspectos do ambiente deposicional (VOLKMAN, 1988).

De uma maneira geral, os biomarcadores mais intensivamente estudados são os hidrocarbonetos (saturados, insaturados ou aromáticos). Os hidrocarbonetos que são os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteroide, terpenoide e isoprenoide (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Durante o aumento da profundidade de soterramento, reações diagenéticas tendem a converter os biomarcadores com grupos funcionais e insaturados para hidrocarbonetos saturados e aromáticos (MACKENZIE, 1984; PETERS *et al.*, 2005).

Embora representem apenas uma pequena fração do petróleo e da matéria orgânica presente no sedimento, os biomarcadores são de grande importância para a geoquímica aplicada à exploração do petróleo, principalmente porque são altamente resistentes ao

processo de biodegradação. Finalmente, proporcionam a possibilidade de melhor compreensão cinética da geração do petróleo e a história termal das bacias sedimentares (HUNT, 1996).

A caracterização dos biomarcadores em sedimentos e petróleos, requer técnicas sofisticadas de análise, tais como a Cromatografia Gasosa de alta resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM), sendo possível separar, identificar e caracterizar a variedade de famílias dos biomarcadores através do método de monitoramento seletivo de íons (MSI).

#### 6.1.3.1 Obtenção do extrato orgânico

O betume (matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos), que é extraído de um sedimento, é usualmente expresso como a quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e compostos NSO (moléculas policíclicas de alto peso molecular com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio), em ppm ou em miligramas de extrato por grama de rocha.

##### ❖ Procedimento laboratorial

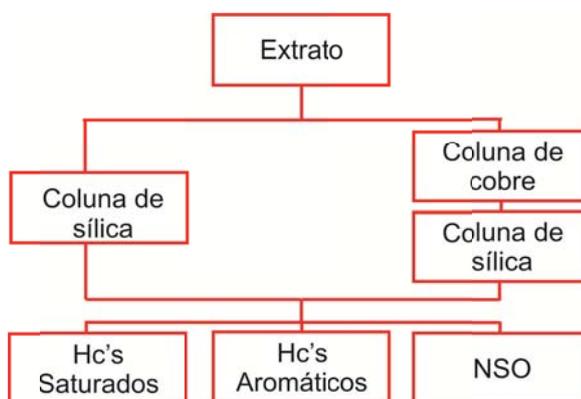
Para a obtenção do extrato orgânico, é necessário que a amostra esteja isenta de umidade. O betume é extraído utilizando “Soxhlet”, juntamente à um condensador, com 250 mL de diclorometano durante 8 h (Figura 20). Após este procedimento, o solvente é evaporado em rotaevaporador, sem levar a secura, concentrando o extrato.



**Figura 20.** Extrator do tipo Soxhlet utilizado para extração da matéria orgânica (LAFO/UFRJ)

### 6.1.3.2 Cromatografia Líquida (CL)

Utilizando a técnica de Cromatografia Líquida, obtem-se o fracionamento do extrato orgânico, no qual oferece parâmetros que auxiliam na interpretação da evolução térmica e do tipo de matéria orgânica contida na rocha geradora (Figura 21) (TISSOT & WELTE, 1984).

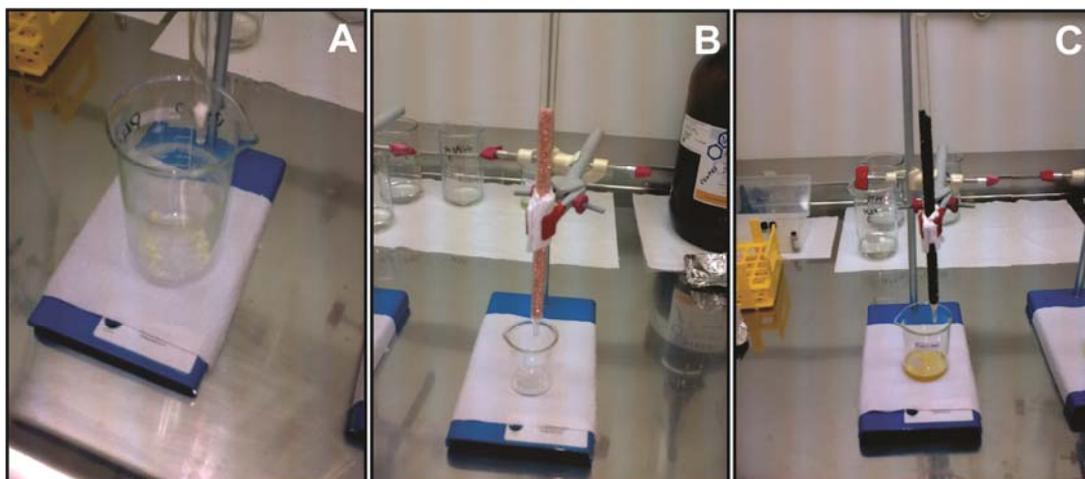


**Figura 21.** Fluxograma da análise de Cromatografia Líquida para cada amostra.

#### ❖ Coluna de Cobre

Na coluna de cobre é necessário que se utilize cobre ativado. Neste procedimento utiliza-se 5g de cobre metálico granulado e, adiciona-se HCl concentrado. Após esta etapa, retira-se o HCl e lava-se o cobre com 2 frações de metanol e, em seguida, 3 de acetona. Para

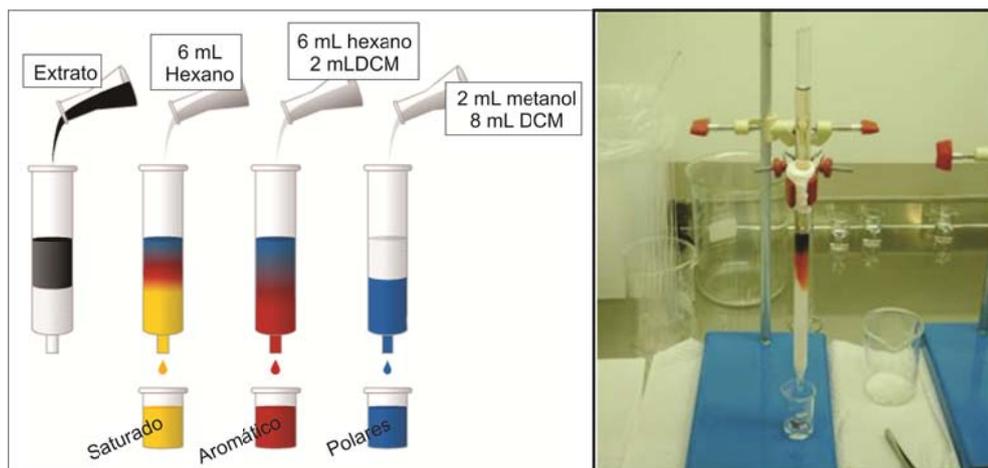
finalizar, uma fração de diclorometano (grau pesticida) é adicionado em quantidade suficiente para cobrir o cobre. Após a ativação, coloca-se o cobre em uma coluna de vidro, adicionando-se o extrato e coletando-o sob a coluna, isento de enxofre (Figura 22).



**Figura 22.** Procedimento de remoção de enxofre do extrato. **A:** extrato com presença de enxofre dentro do bequer; **B:** coluna de cobre; **C:** coluna de cobre oxidado e o extrato isento de enxofre.

#### ❖ Procedimento laboratorial

Para realizar a técnica de cromatografia líquida gravimétrica, foi utilizado coluna de sílica. Em um suporte com mufa, apoia-se uma coluna de vidro obstruída parcialmente com algodão. Em um bequer de 25 mL coloca-se, aproximadamente, 3g de sílica, adicionando-se 5 mL de hexano, homogeneizando a mistura com bastão de vidro. Esta mistura é transferida para a coluna de vidro com o auxílio de um funil, sendo necessária a deposição da sílica e a eluição do solvente. Posteriormente, a amostra previamente pesada é transferida para a coluna de sílica com auxílio de 50 a 100  $\mu$ L de hexano. Para o início da separação, utiliza-se 6 mL de hexano, colocando-se um béquer de 10 mL, devidamente rotulado, sob a coluna, para que a fração saturada seja coletada esperando que todo o solvente elua. Seguindo os mesmos passos utilizados para a separação da fração saturada, porém com o solvente hexano/diclorometano, obtem-se a fração aromática e, com solvente diclorometano /metanol, a fração polar (Figura 23).



**Figura 23.** Esquema da separação das frações na coluna gravimétrica.

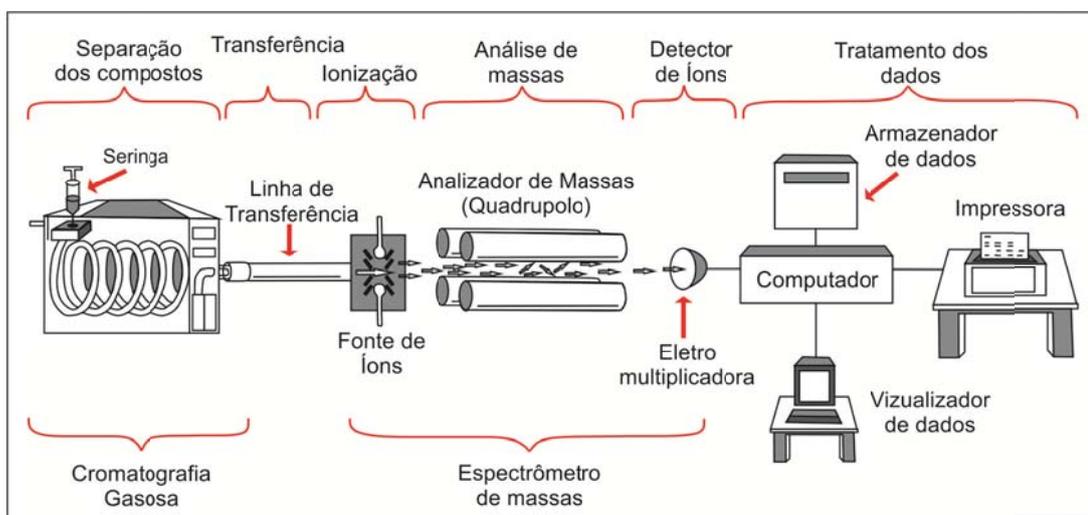
Todos os béqueres, com as devidas frações separadas, são levados à capela para que ocorra a evaporação dos solventes. Posteriormente, as frações concentradas são transferidas para frascos de 2 mL, previamente rotulados, pesados e armazenados em geladeira para que não ocorra a degradação.

### 6.1.3.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Um sistema CG-EM tem seis funções básicas. A separação inicial é efetuada por meio de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890A, o qual está acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Agilent Technologies (7000B) com detector de triplo eixo. Utiliza-se gás hélio a 1,2 mL/min, em módulo de vazão constante. A coluna capilar DB-5 Agilent Technologies (5% de fenil e 95% de metilsilicone, 0,25 $\mu$ m 30m x 0,25mm de diâmetro. Programação do CG: temperatura inicial 70°C e, em seguida, está programada para elevar-se de 20°C por minuto até 170°C e, posteriormente, aumenta de 2°C por minuto até 310°C, em um período de 10 min. Temperatura do injetor a 280°C sem divisão de fluxo. Condições do espectrômetro de massas (EM): temperatura da fonte iônica de 280°C, temperatura da interface à 300°C e, a temperatura do quadrupolo à 150°C. A interface entre o CG e o EM, permite que os efluentes gerados no CG entrem em uma fonte iônica do EM. A separação se realiza de acordo com o peso molecular de cada composto e interação com a fase estacionária da coluna. Os componentes que entram na fonte iônica são bombardeados mediante uma corrente de elétrons de alta energia (70eV). Desta maneira, as moléculas

bombardeadas são ionizadas e, estes íons moleculares, são altamente instáveis e a maioria deles se fragmenta com carga +1. Devido às diferentes massas apresentadas por estes íons, eles podem ser separados com o auxílio de um campo magnético variável ou de um quadrupolo. Os íons separados desta maneira se movem de forma sequencial até o detector onde serão registradas as abundâncias relativas de cada massa. O registro completo das quantidades e massas de todos os íons, denomina-se espectro de massas. Outro método de registrar a informação proveniente do detector é o método denominado Monitoramento Seletivo de Íons (MSI). Neste método, são monitorados unicamente íons específicos, tais como, íon  $m/z$  191 para análise de terpanos e, os esteranos através do íon  $m/z$  217 e/ou 218. O registro de uma análise MSI denomina-se cromatograma de massas ou fragmentograma de massas (Figura 24; Figura 25).

A fração de hidrocarbonetos saturados é detalhada através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM), a qual permitirá a análise dos principais íons, tais como  $m/z$  85, 191, 217 e 218.



**Figura 24.** Equema do funcionamento da Cromatografia gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (traduzido de Peters et al., 2005).



**Figura 25.** Cromatógrafo à gás Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Agilent Technologies (7000B) (LAFO/UFRJ).

#### 6.1.4 Biomarcadores e os parâmetros para interpretação

##### 6.1.4.1 Alcanos Normais (*n*-alcanos)

Os alcanos normais são hidrocarbonetos saturados acíclicos, cuja cadeia é uma sucessão de átomos de carbono, unidos por ligações simples sem ramificações, sendo chamado de *n*-alcanos ou *n*-parafinas. Os compostos que apresentam uma cadeia ramificada, o qual sua sucessão de átomos de carbono não seja linear, são chamados de isoalcanos ou isoparafinas (PETERS *et al.*, 2005).

Os *n*-alcanos originam-se dos vegetais superiores e dos organismos pelágicos e bentônicos, tais como fitoplânctons e bactérias. Assim, rochas geradoras relacionadas aos ambientes deposicionais lacustres e marinhos deltaicos, tendem a apresentar distribuição com predomínio dos compostos de cadeia longa ( $nC_{22}$ - $nC_{35}$ ), com preferência ímpar sobre par, indicando um maior aporte de lipídios de cadeia longa dos vegetais superiores e algas de água doce (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005).

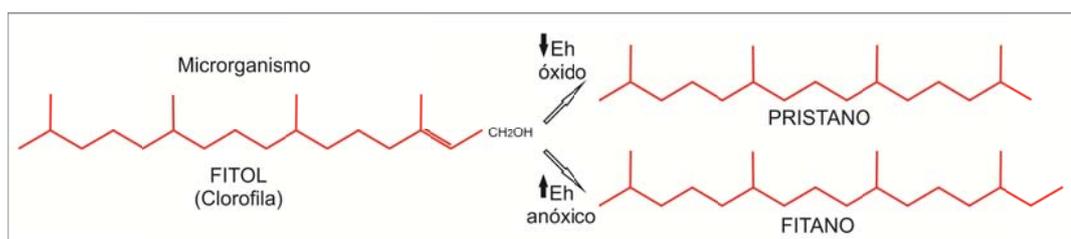
Os parâmetros obtidos pela interpretação dos cromatogramas dos *n*-alcanos, incluem a determinação da evolução térmica de rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional dos sedimentos.

#### 6.1.4.2 Isoprenoides

Compostos formados biosinteticamente a partir da unidade isopreno são chamados de isoprenoides, no qual compreendem os alcanos ramificados formados de várias combinações decorrentes da ligação de unidades de isopreno C<sub>5</sub>. A forma estrutural básica para a construção da estrutura do isoprenoide é chamada de unidade isopreno. Estas unidades podem ser ligadas de três maneiras distintas: cabeça-cauda, cauda-cauda e cabeça-cabeça. Cabeça é o final da cadeia sendo a parte que fica mais próxima da ramificação metila e, a parte oposta da cadeia, é chamada de cauda (WALPES & MACHIHARA, 1991; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

As ligações do tipo cabeça-cabeça são mais abundantes e incluem pristano (C<sub>19</sub>), fitano (C<sub>20</sub>) e outros membros da série homóloga acima de C<sub>40</sub> e C<sub>45</sub>. Os isoprenoides com uma ligação simples, do tipo cauda-cauda, incluem o esqualano e o licopano (PHILP & LEEWIS, 1987; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os isoprenoides pristano (Pr) e fitano (Fi) são derivados do fitol (cadeia lateral da molécula da clorofila encontrados em organismos fotossintéticos) através de processos de oxidação e redução, respectivamente (MELLO *et al.*, 1988a; WALPES & MACHIHARA, 1991; PETERS & MOLDOWAN, 1993) (Figura 26).



**Figura 26.** Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (Peters *et al.*, 2005).

Organismos fotossintetizantes e bactérias metanogênicas contendo lipídios, considerados como sendo a maior fonte do pristano, são encontrados em elevada concentração nos ambientes lacustres. Entretanto, com um aumento considerável da salinidade (aumento do Eh), a população das *archaeobactérias*, principalmente as halofílicas, consideradas por ser a maior fonte do fitano, também podem ser encontradas em elevadas concentrações (TEN

HAVEN *et al.*, 1988; VOLKMAN, 1988; KATZ, 1990). Isto pode ser justificado quando se tem a predominância de pristano em ambientes lacustres comparado com a de fitano em ambientes hipersalinos (MELLO *et al.*, 1988a).

De acordo com Tissot & Welte (1984), as *archaeobactérias* se reproduzem em maior abundância em ambientes salinos e hipersalinos e, com isso, a matéria orgânica depositada sobre estas condições possivelmente originará petróleo com maior concentração destes isoprenoides. Segundo Rowland (1990), alguns estudos utilizando as análises de hidropirólise e metanogênese tem sugerido que, tanto o pristano quanto o fitano, podem ser gerados pelo craqueamento de lipídios de *archaeobactérias*. Estes estudos sugerem que a variação do pristano e do fitano, em um determinado tipo de matéria orgânica sedimentar, refere-se ao reflexo da diferença encontrada no aporte relativo de diferentes organismos.

Mello *et al.* (1988a) demonstraram que as concentrações dos isoprenoides  $C_{25}H_{52}$  e  $C_{30}H_{62}$  são mais abundantes em petróleos de origem marinho-evaporítica, marinho carbonática e lacustre salina, quando comparados a petróleos lacustre de água doce, marinho-aberto e marinho deltaico. De acordo com Tissot & Welte (1984), a explicação pode estar na origem destes isoprenoides, como dito anteriormente.

#### ❖ Razão Pristano/Fitano

A relação pristano/fitano (Pr/Fi) pode indicar variações do potencial redox (Eh), durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila como, também, prever se o paleoambiente era óxico ou anóxico. Sendo assim, se a razão Pr/Fi for maior que 1, indica deposição da rocha geradora em ambiente óxico, enquanto que razões menores que 1, indicam deposição em ambiente anóxico. Elevadas razões (acima de 3) indicam aporte terrestre sob condições oxidantes, enquanto que baixas razões (menores que 0,8) são típicas de anoxia, comumente encontrado em ambientes hipersalinos e/ou carbonáticos (PETERS *et al.*, 2005)

Em estudos de bacias sedimentares da margem continental brasileira, alguns autores propuseram que, em ambientes lacustre de água doce, salino e marinho aberto ocorre a predominância do pristano, com razão  $Pr/Fi > 1$  e, em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos, ocorre a predominância de fitano, com razão  $Pr/Fi < 1$  (MELLO *et al.*, 1988a; 1988b; MELLO & MAXWELL, 1990).

ten Haven *et al.* (1987) sugem que é praticamente impossível fazer deduções em relação a razão Pr/Fi comparando com as condições oxidantes do paleoambiente deposicional. Para tanto, ten Haven *et al.* (1987) e Mello *et al.* (1988b) sugeriram que esta razão, provavelmente, pode refletir a relação entre os precursores e a química dos ambientes deposicionais e, não somente, as condições óxicas ou anóxicas de um sedimento.

#### ❖ Razão *n*-alcano ímpares/pares (IPC)

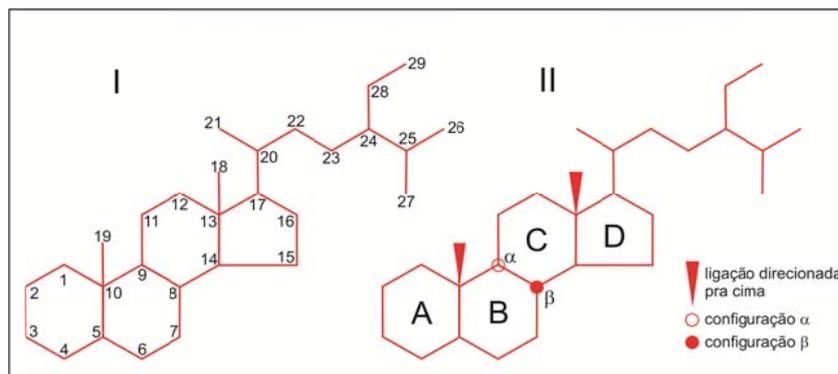
Índice Preferencial de Carbono (IPC) é um parâmetro bastante utilizado na caracterização da quantidade de *n*-alcanos encontrada na matéria orgânica depositada. A elevada concentração de carbonos pares ou ímpares reflete no ambiente deposicional da rocha geradora, ou seja, a preferência por carbonos ímpares nos *n*-alcanos de alto peso molecular está geralmente associada a deposição de matéria orgânica terrestre e, a predominância de *n*-alcanos com carbonos pares indica ambiente extremamente anóxico, altamente redutor e hipersalino (PETERS *et al.*, 2005; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Em estudos nas bacias da margem brasileira, Mello *et al.* (1988a) indicam que extratos lacustres apresentam predominância de *n*-alcanos ímpares sobre pares (IPC>1), enquanto extratos marinhos, apresentam predominância de *n*-alcanos pares sobre as ímpares (IPC<1), considerando-se que esses valores podem ser alterados com a variação da maturação térmica.

#### 6.1.4.3 Esteranos

Os esteroides são derivados da diagênese dos esteróis em organismos eucariontes que são encontrados na maioria dos vegetais superiores terrestres e nas algas, porém são raramente encontrados em organismos procariontes (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). A estrutura molecular dos esteranos está representada na Figura 27. Estes biomarcadores são menos resistentes à degradação bacteriana quando comparado com os terpanos pentacíclicos (hopanos) (PETERS *et al.*, 2005).

De acordo com de Leeuw & Bass (1986) e Peakman *et al.* (1989), os esteranos são derivados da redução dos esteranos e também podem ser derivados dos esteróis ou cetonas esteroidais, sendo derivados de vegetais superiores terrestres e algas.



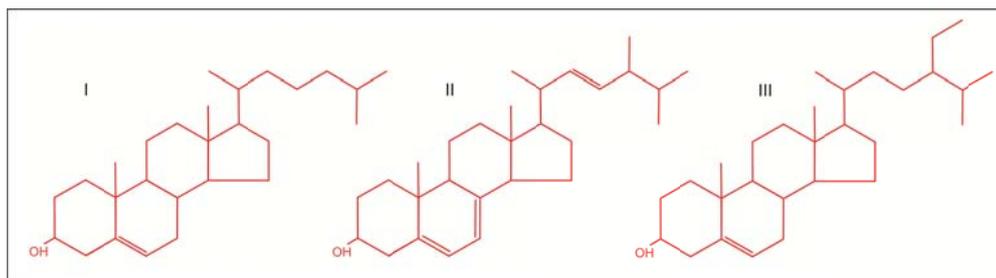
**Figura 27.** Esquema da estrutura molecular dos esteranos (Walpes & Machihara, 1991).

Durante a diagênese, os esteroides transformam-se nos esteranos regulares, esteranos rearranjados (ou diasteranos) e no 4-metil-esterano, que são muito comuns em rochas sedimentares e petróleo. A importância desses biomarcadores está relacionada, principalmente, na sua abundância e não nos seus padrões de distribuição. Por isso são utilizadas as concentrações absolutas dos esteranos para definir determinados ambientes deposicionais. (WAPLES & MACHIHARA, 1991; HUNT, 1996; PETERS *et al.*, 2005).

#### ❖ Esteranos regulares

HUANG & MEINSCHEN (1979) propuseram que as distribuições relativas dos principais esteranos regulares ( $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ ) estariam relacionadas à ambientes específicos e sugeriram que os mesmos poderiam fornecer informações importantes sobre os paleoambientes. A estrutura molecular dos esteranos regulares está representada na Figura 28.

Os principais precursores dos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  esteranos são identificados em diversos organismos fotossintéticos. Esses esteróis dão origem a quatro diferentes esteranos regulares durante a diagênese e, os mesmos, podem ser chamados de homólogos ou membros da série homóloga, pois a diferença entre eles está na adição de unidades de metileno ( $CH_2$ ). Existem diferentes configurações de se identificar os esteranos regulares mais utilizados ( $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ ): colestano, ergostano e sitostano ou simplesmente colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano (Tabela 6) (WAPLES & MACHIHARA, 1991).



**Figura 28.** Estrutura dos Esteróis  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ . I:  $C_{27}$ - colesterol, II:  $C_{28}$ -Ergosterol e III:  $C_{29}$ -Sitosterol (Walpes & Machihara, 1991).

**Tabela 6.** Os principais esteranos e sua respectiva fórmula molecular.

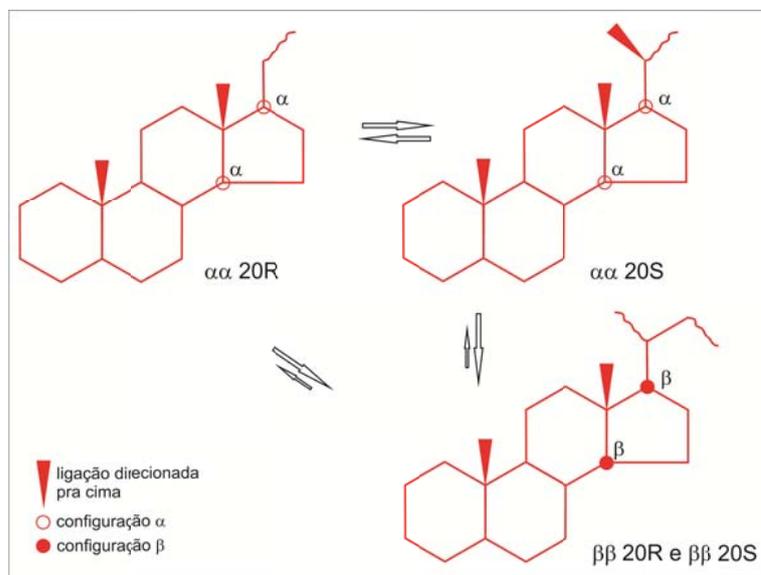
ESTERANOS		Fórmula Molecular
$C_{27}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestano(20S)	$C_{27}H_{48}$
$C_{27}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -colestano(20R)	
$C_{27}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -colestano(20S)	
$C_{27}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -colestano(20R)	
$C_{28}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-metil-colestano(20S)	$C_{28}H_{50}$
$C_{28}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - 24-metil-colestano (20R)	
$C_{28}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - 24-metil-colestano (20S)	
$C_{28}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ - 24-metil-colestano (20R)	
$C_{29}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -24-etil-colestano(20S)	$C_{29}H_{52}$
$C_{29}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - 24-etil-colestano (20R)	
$C_{29}$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ - 24-etil-colestano (20S)	
$C_{29}$	$5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ - 24-etil-colestano (20R)	

Esteróis em organismos vivos mostram a seguinte configuração:  $8\beta, 9\alpha, 10\beta(CH_3), 13\beta(CH_3), 14\alpha, 17\alpha(H)$  20R. Muitos desses átomos de carbono assimétricos não são úteis para aplicação da geoquímica. Durante a diagênese e catagênese, as configurações nos carbonos C-10 e C-13 não podem ser modificadas, pois os mecanismos da estereoisomerização necessitam de que o átomo de hidrogênio seja anexado ao átomo de carbono assimétrico. E, a estereoisomerização dos carbonos C-8 e C-9, não ocorrem devido à sua configuração biológica, que nesta posição, é altamente favorável energeticamente e, com isso, não sofrem alterações durante a diagênese e catagênese. Portanto, as mudanças estereoquímicas ocorrem nos carbonos C-14 e C-17 durante a diagênese. (WALPES & MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

Nos esteróis, o carbono na posição C-20 pode apresentar a configuração R ou S mas, geralmente, apresenta completamente ou a configuração R ou a configuração S, isto com relação a um determinado organismo. Os esteranos regulares apresentam oito centros quirais, sendo um a mais na posição C-20 para os homólogos C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> esteranos. Os isômeros mais abundantes são 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H) e 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) 20S e 20R (HUNT, 1996; PETERS *et al.*, 2005). Devido à presença destas duas configurações, durante o começo da diagênese, pode-se gerar hidrogenação na dupla ligação do carbono C-20 (PETERS *et al.*, 2005).

Embora a maioria dos esteranos produzidos diageneticamente apresente a configuração na forma  $\alpha\alpha$ , tem sido sugerido que a forma  $\beta\beta$  também possa ser produzida durante a diagênese, particularmente em ambientes hipersalinos (RULLKÖTTER & MARZI, 1988; PEAKMAN *et al.*, 1989) (Figura 29).

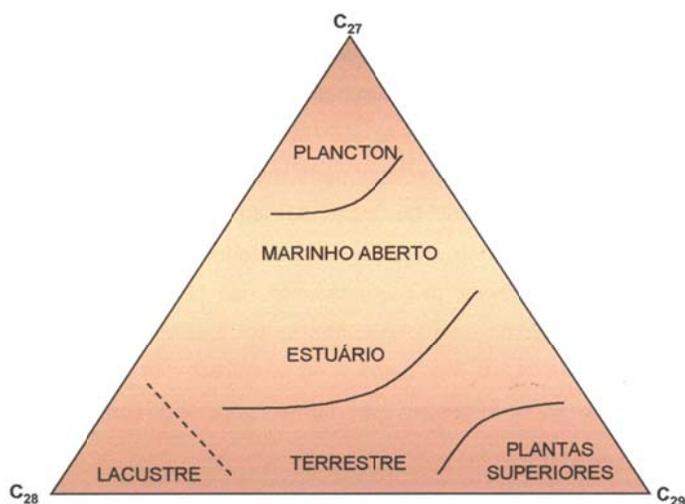
A predominância dos C<sub>29</sub> esteranos indica contribuição terrestre enquanto, a predominância dos C<sub>27</sub>, esteranos indica uma maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C<sub>28</sub> esteranos, quando em maior proporção, podem indicar maior contribuição de algas lacustres (PETERS *et al.*, 2005; KILLOPS & KILLOPS, 2005).



**Figura 29.** Transformações diagenéticas pelo esteroide no processo de formação dos esteranos (Walpes & Machihara, 1991).

Para auxiliar na interpretação geoquímica utiliza-se o diagrama ternário dos esteranos  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$ , que distingue diversos grupos de petróleo, de diferentes rochas geradoras ou fácies orgânica da mesma rocha geradora (Figura 30).

O diagrama ternário, no qual representa a proporção relativa dos esteranos regulares em  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ , foi proposto por Huang & Meinschein (1979), baseado no fato de que amostras de ambientes deposicionais semelhantes também deveriam apresentar uma proporcionalidade similar na distribuição dos esteranos. Mackenzie (1984) contestou, parcialmente, a utilização deste diagrama como indicativo de paleoambiente, sugerindo que este diagrama seria melhor aplicado como parâmetro de maturação térmica.



**Figura 30.** Diagrama ternário dos esteranos  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  mostrando a interpretação paleoambiental (modificado de Huang & Meinschein, 1979).

#### ❖ Esteranos rearranjados (diasteranos)

Diasteranos ou esteranos rearranjados são produtos de um rearranjo molecular dos esteranos correspondentes. Presume-se que os diasteranos são formados por um rearranjo do esqueleto principal dos esteranos e uma redução de esteranos devido a presença de sítios ácidos catalíticos na rocha. Assim, a condição necessária para formação dos diasteranos, é a catálise ácida, ou seja, primeiramente ocorre a conversão dos esteroides para diasterenos, durante a diagênese, por meio de reações catalisadas e, por último, os diasterenos são

reduzidos a diasteranos de isomeria  $13\beta(H)$ ,  $17\alpha(H)20S$  e  $20R$  e  $13\alpha(H)$ ,  $17\beta(H)20S$  e  $20R$  (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Desta forma o significado desses componentes está mais relacionado com as características da matriz inorgânica do sedimento hospedeiro que, propriamente com o aporte da matéria orgânica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1981). Litologias como os folhelhos, geralmente, apresentam maior disponibilidade de argilominerais ácidos para catalisar, num processo de rearranjo, os esteranos do que carbonatos. Sendo assim, carbonatos e matéria orgânica de fonte hipersalina teriam quantidades menores de diasteranos do que ambientes deposicionais ricos em folhelhos. Entretanto, muitos exemplos de sedimentos contendo pequenas quantidades de diasteranos têm sido observados em amostras de ambientes hipersalinos e marinho carbonático (PETERS *et al.*, 2005). Os diasteranos podem ser aplicados como marcadores biológicos indicadores de ambientes deposicionais mesmo em ambientes com pequenas quantidades de argilominerais estão disponíveis como em ambientes marinho carbonático e hipersalino (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### ❖ $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ esteranos

De acordo com os dados da literatura, o composto  $C_{27}\alpha\alpha\alpha$  esterano em elevada concentração pode indicar uma predominância de fitoplâncton marinho. Portanto, se for encontrado em baixa proporção indica que o ambiente apresenta características lacustres (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### ❖ Razão Diasterano/Esterano

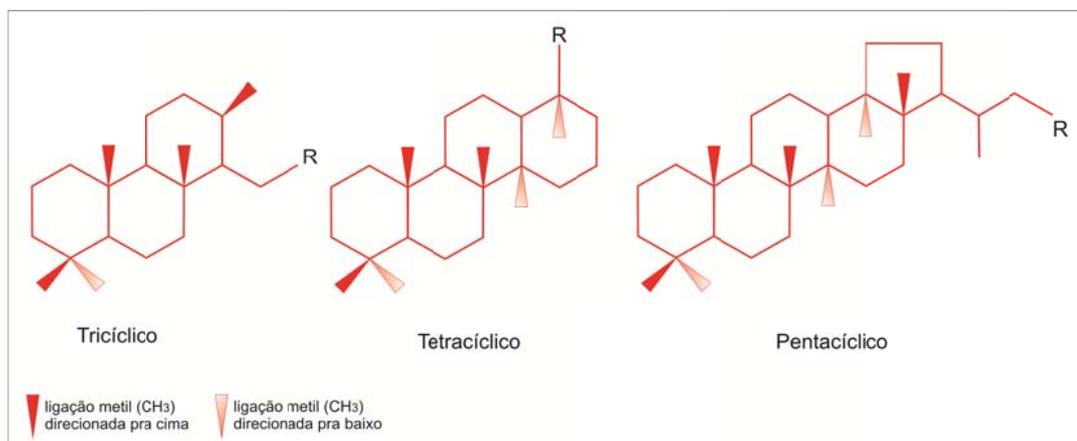
A razão é determinada pela relação entre os compostos  $[C_{27} 13\beta, 17\alpha(H) (20S+20R) / C_{27} 5\alpha, 14\alpha, 17\alpha(H) (20S+20R)] \times 100$  (MELLO & MAXWELL, 1990). Como os diasteranos são formados facilmente em sedimentos clásticos, a razão diasterano/esterano é frequentemente usada para diferenciar rochas geradoras carbonáticas de clásticas (PETERS *et al.*, 2005). Os diasteranos são encontrados em quantidades significativas em extratos com elevada maturação térmica (WAPLES & MACHIHARA, 1991), pois são mais resistentes

termicamente em relação aos esteranos correspondentes. Dados da literatura indicam que matéria orgânica de ambiente anóxico, com baixa quantidade de material argiloso, rocha carbonática ou ambiente hipersalino apresentam baixa razão diasterano/esterano. Já as elevadas razões são consideradas típicas de rochas geradoras ricas em argila, encontradas em ambientes lacustre e/ou marinho deltaico (MELLO *et al.*, 1988b; PETERS *et al.*, 2005).

#### 6.1.4.4 Terpanos

Em contraste com os esteranos, os terpanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados, derivados biogeneticamente de bacteriohopanotetrol, sendo estes, importantes constituintes da membrana celular dos organismos procariontes (OURISSON *et al.*, 1982; WALPES & MACHIHARA, 1991).

Os terpanos podem ser divididos em três grupos principais de acordo com o número de anéis na molécula: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (Figura 31).



**Figura 31.** Representação dos três principais grupos dos Terpanos (Peters *et al.*, 2005)

#### A. Terpanos Tricíclicos

A origem dos terpanos tricíclicos pode ser resultado da diagênese de diferentes precursores biológicos, podendo variar consideravelmente entre extratos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânica da mesma rocha geradora (PETERS *et al.*, 2005). São

compostos amplamente distribuídos em óleos e extratos de rochas geradoras de origem marinha e lacustre, porém os compostos acima de C<sub>20</sub> estão ausentes em extratos dominados pelo aporte de vegetais superiores terrestres (OURISSON *et al.*, 1982; HUNT, 1996; ALBERDI *et al.*, 2001).

Aquino Neto *et al.* (1983) identificaram a série homóloga dos terpanos tricíclicos, variando de C<sub>19</sub> a C<sub>30</sub>, analisando amostras de diversas localidades, com idade desde o Jurássico até o Terciário. Já Moldowan *et al.* (1983) identificaram a série homóloga dos terpanos tricíclicos em compostos estendendo-se até C<sub>45</sub>. Para de Grande *et al.* (1993) os terpanos tricíclicos ocorrem como uma série homóloga variando de C<sub>19</sub> a C<sub>54</sub>, a partir de matéria orgânica depositada em ambientes lacustres salinos e marinhos.

Mello *et al.* (1988a) sugeriram que o principal significado da presença dos terpanos tricíclicos consiste mais na sua abundância relativa do que no seu padrão de distribuição.

Os terpanos tricíclicos apresentam dois centros quirais no anel C, nas posições C-13 e C-14, possuindo quatro isômeros [13β(H), 14α(H); 13α(H), 14α(H); 13α(H), 14β(H) e 13β(H), 14β(H)], ocorrendo em rochas imaturas, com o predomínio dos isômeros βα e αα. (AQUINO NETO *et al.*, 1983; HUNT, 1996; PETERS *et al.*, 2005). Com isso, Aquino Neto *et al.* (1986) observou que com o aumento da maturação térmica, o isômero βα torna-se dominante, sugerindo que os estereoisômeros dos terpanos tricíclicos possam ser utilizados em estudos da maturação térmica. Além disso estudos de biodegradação de óleos indicam que os terpanos tricíclicos são mais resistentes em relação aos terpanos pentacíclicos, até mesmo em óleos altamente biodegradados (PETERS *et al.*, 2005)

## B. Terpano Tetracíclico

Os terpanos tetracíclicos são compostos que ocorrem em muitos óleos e extratos de rochas geradoras, estendendo-se de C<sub>24</sub> a C<sub>27</sub>, embora existam evidências de extensão para C<sub>35</sub>, sendo encontrados em diversos tipos de ambientes deposicionais (AQUINO NETO *et al.*, 1983; PHILP & GILBERT, 1986; HUNT, 1996).

São considerados como produtos da degradação térmica e microbiana de precursores dos terpanos pentacíclicos a partir da quebra do anel-E que, por sua vez, poderiam se degradar

ainda mais, formando os compostos tricíclicos (TRENDEL *et al.*, 1982; AQUINO NETO *et al.*, 1983; HUNT, 1996).

Tanto a série dos terpanos tricíclicos quanto a dos tetracíclicos são relativamente resistentes à biodegradação e, ambos aumentam gradativamente com a maturação térmica em relação aos terpanos pentacíclicos (AQUINO NETO *et al.*, 1983; HUNT, 1996).

A ocorrência destes terpanos em ambientes deposicionais lacustres/não-marinhos sugere que os compostos possam ser provenientes dos precursores de organismos terrestres, embora a possível origem bacteriana não tenha sido descartada (BRASSELL *et al.*, 1983). Por outro lado, elevadas concentrações dos terpanos tetracíclicos, principalmente o C<sub>24</sub>, também são encontrados em ambientes deposicionais marinhos carbonático e evaporítico (AQUINO NETO *et al.*, 1983; PALACAS *et al.*, 1984; CLARK & PHILP, 1989).

Palacas *et al.* (1984) utilizam os picos relativos dos terpanos tricíclicos C<sub>23</sub> e tetracíclico C<sub>24</sub> para descrever diferentes fontes de fácies de uma determinada bacia. Já Philp (1985), encontra com mais frequência os terpanos tetracíclicos C<sub>24</sub> e, não encontra com a mesma frequência, os terpanos tricíclicos. Para este autor, os tetracíclicos podem ser formados pela degradação térmica do H<sub>30</sub> (terpano pentacíclico-hopano) e, na concepção de Hunt (1996), não se pode descartar os indícios biossintéticos, já que os terpanos tetracíclicos possam existir devido a presença das bactérias.

### C. Terpano Pentacíclico

Os compostos pentacíclicos podem ser classificados em dois grandes grupos: hopanoides (hopanos; 28,30-bisnorhopano-BNH e 25,28,30-trisnorhopano-TNH) e não-hopanoides (Gamacerano; 18 $\alpha$ (H)-oleanano).

#### ❖ Hopanos

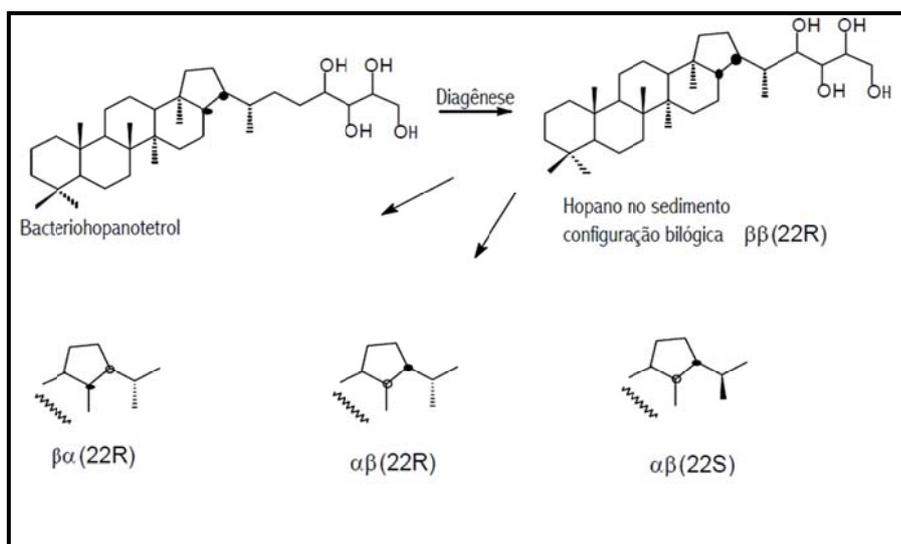
Os hopanos tem recebido uma maior atenção como marcador biológico, pois são os mais comuns e os mais bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em

matéria orgânica e petróleo (PETERS & MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1996; FARRIMOND & TELNAES, 1996).

Os hopanoides apresentam como principal precursor o C<sub>35</sub> bacteriohopanotetrol, o qual mostram a estereoquímica biológica 17β(H), 21β(H), sendo este o constituinte da membrana celular de organismos procariontes, mais precisamente, de bactérias e cianobactérias (OURISSON *et al.*, 1979; PETERS *et al.*, 2005) e outros organismos primitivos tais como as eubactérias (HUNT, 1996).

De acordo com Killops & Killops (2005), os hopanos são compostos que existem ao mesmo tempo, em toda parte, nos sedimentos e nas rochas sedimentares demonstrando a importância da atividade bacteriana durante a diagênese. Para Volkman (2005), os hopanos são quase sempre uma boa evidência de aporte de matéria orgânica derivada de organismos procariontes (eubactéria e/ou cianobactéria), porém é necessário ser identificado em determinados vegetais sintetizantes deste tipo de composto, como por exemplo, o composto fernenos encontrado em samambaias, da série dos hopenos.

Os hopanos de configuração 17α(H), 21β(H) C<sub>27</sub> - C<sub>29</sub> são facilmente encontrados em rochas geradoras por serem termodinamicamente mais estáveis, quando comparados às configurações ββ (característicos de organismos vivos), βα (Moretanos) e, o menos instável αα. Geralmente a configuração ββ não é encontrada em rochas geradoras, pois é termicamente instável durante o processo diagenético (HUNT, 1996; PETERS *et al.*, 2005; KILLOPS & KILLOPS, 2005) (Figura 32).



**Figura 32.** Esquema proposto dos homopanos a partir dos precursores bacteriohopanotetrol em organismos procariontes (Peters & Moldowan, 1993).

A série homóloga dos hopanos, homohopanos ou hopanos estendidos (adição de um grupo funcional metil ao hopano H<sub>30</sub>), caracterizados pelos compostos H<sub>31</sub> a H<sub>35</sub>, mostram uma cadeia lateral estendida com um centro assimétrico na posição C-22, o qual resulta em dois picos homólogos, 22S e 22R, sendo observado no cromatograma *m/z* 191. Com isto, a partir do H<sub>31</sub>, pode-se observar um “dublete” para cada homohopano referente aos diastereoisômeros 22S e 22R (ROHMER *et al.*, 1992; PETERS *et al.*, 2005).

A fragmentação dos hopanoides pode ocorrer a partir de dois íons distintos: *m/z* 191, que é formado pela clivagem no anel C, incluindo os anéis A e B da molécula, e o *m/z* 148, o qual o íon *m/z* 148+R, onde o R refere-se a massa da cadeia lateral, baseia-se nos anéis D e E. Com isso, a relação *m/z* do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R (PETERS *et al.*, 2005).

A série dos hopanos e hopenos estendidos (H<sub>31</sub> a H<sub>35</sub>) com configuração 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) foi identificada por ten Haven *et al.* (1985) em sedimentos hipersalinos. ten Haven *et al.* (1985) e Hunt (1996) concluíram que, os hopanos são formados a partir da redução dos hopenos, ao invés da isomerização do estereoisômero instável 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H), isto com base na distribuição dos hopenos e hopanos, juntamente com seus similares derivados da isomerização no carbono na posição C-22.

Os parâmetros moleculares para análise de maturação térmica, tem sido amplamente utilizados a partir da identificação das mudanças sistemáticas na composição dos biomarcadores devido ao aumento de profundidade, em condições naturais de aquecimento (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al.*, 1980). Muitos dos parâmetros de maturação são determinados a partir da comparação de dois isômeros, como por exemplo, para os terpanos pentacíclicos (hopanos) há um aumento relativo do isômero termicamente mais estável (não biológico – configuração S) comparado ao isômero estereoquímico de origem biológica (configuração R) com o aumento da maturação, assim como a percentagem de  $\beta\beta$  hopano diminui ao mesmo tempo em que a concentração do  $\alpha\beta$  e  $\beta\alpha$  hopano aumentam com a profundidade (FARRIMOND *et al.*, 1998).

#### ❖ BNH e TNH

Os compostos Ts (18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) e Tm (17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) são usados como indicadores das condições de sedimentação e do grau de evolução térmica. Já o composto 18 $\alpha$ (H)-28,30-bisnorhopano, é encontrado principalmente em óleos derivados de matéria orgânica depositada em ambientes anóxicos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### ❖ Razão Ts/(Ts+Tm) ou Ts/Tm

Inicialmente Seifert & Moldowan (1980) demonstraram que esta razão só era afetada pela maturação térmica. Posteriormente, Seifert & Moldowan (1986) mostraram o cuidado que deve ser tomado no emprego desta razão como parâmetro de maturidade, uma vez que, tanto a fonte de aporte sedimentar, quanto a matriz mineral exerce controle sobre a razão. Embora a relação entre Ts e Tm e a litologia não seja ainda bastante clara, vários estudos já mostram que os valores desta razão são menores em ambientes hipersalinos e maiores em ambientes carbonáticos (RÜLLKOTTER *et al.*, 1985; WAPLES & MACHIHARA, 1991). Também expresso por meio da razão Ts/Tm para Peters *et al.* (2005), este parâmetro depende tanto da origem quanto da maturação. O composto Ts (18 $\alpha$ (H),22,29,30-trisnorhopano) é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e, o Tm (17 $\alpha$ (H),22,29,30-trisnorhopano) é sensível ao processo de maturação (MOLDOWAN *et al.*, 1985; PETERS *et al.*, 2005).

#### ❖ Gamacerano

O gamacerano é um terpano pentacíclico de estrutura não-hopanoide, no qual foi inicialmente interpretado por SEIFERT & MOLDOWAN (1981) como diagnóstico de ambientes lacustres. Posteriormente, Moldowan *et al.* (1985) estabeleceram que, o gamacerano não pode ser utilizado para distinguir amostras marinhas das não-marinhas, uma vez que ocorre em ambientes distintos. Evidências sugerem possibilidades de sua origem, tais como, a bacteriana ou uma conversão diagenética do tetraimanol, que está presente nas

membranas de certos protozoários não marinhos. Portanto, a sua importância como biomarcador reside mais em sua abundância, do que em sua simples presença (WHITEHEAD, 1974; MOLDOWAN *et al.*, 1985).

A abundância do gamacerano sugere uma estratificação da coluna d'água, possivelmente devido a salinidade durante a deposição do sedimento. Assim, o gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade do ambiente deposicional, sendo um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos da sedimentação (MOLDOWAN *et al.*, 1985; TEN HAVEN *et al.*, 1989).

#### ❖ Razão Hopano/Esterano

Para esta razão, são utilizados os esteranos regulares que compreendem C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-colestano (20S+20R) e o H<sub>30</sub>-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano (22S+22R). Esta razão reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e vegetais superiores terrestres) (PETERS *et al.*, 2005). Para MELLO *et al.* (1988a) e PETERS *et al.* (2005), elevadas concentrações de esteranos, correlacionada com baixa razão hopano/esterano (menor ou igual a 4), podem indicar deposição de matéria orgânica marinha, com maior contribuição de organismos planctônicos e, para elevada razão (maior ou igual a 7), associada a baixa concentração de esterano podem indicar matéria orgânica terrestre e/ou retrabalhada por microbactérias. Para Seifert & Moldowan (1978), a mesma pode ser alterada com a variação da maturação térmica.

#### ❖ Razão H<sub>35</sub>/H<sub>34</sub> Hopano

Os padrões de distribuição dos hopanos com configuração  $\alpha\beta$  em H<sub>35</sub> (17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano) em maior abundância que os homólogos em H<sub>34</sub>, caracterizam ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos. No entanto, Peters & Moldowan (1993) correlacionaram o elevado valor da razão, em ambientes marinhos, com o baixo potencial de redução, ao invés de correlacionar com a litologia, já que alguns autores (PALACAS *et al.*, 1984; FU JIAMO *et al.*, 1985) indicam que, nem todas as rochas carbonáticas apresentam elevadas concentrações de hopanos estendidos H<sub>35</sub>. Para Mello *et al.* (1988b), estudos em bacias sedimentares

brasileiras mostram que, ambientes lacustres apresentam elevada razão  $H_{34}/H_{35}$  e ambientes marinhos apresentam baixa razão. Para Peters & Moldowan (1993), a elevada abundância do homohopano  $H_{35}$  pode estar relacionado à intensa atividade bacteriana no ambiente deposicional e, geralmente pode estar associada aos carbonatos ou evaporitos marinhos, porém devido à variação da maturação térmica, sua abundância pode ser alterada.

#### ❖ Razão Terpanos Tricíclicos/ $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopanos

Primeiramente, Seifert & Moldowan (1978) utilizaram os terpanos tricíclicos como compostos capazes de estabelecer o grau de evolução térmica de rochas e óleos. Posteriormente, Seifert & Moldowan (1981) aplicaram estes mesmos compostos para caracterizar ambientes deposicionais, indicar fonte de aporte orgânico e correlacionar com o  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopanos, utilizando-os na razão terpano tricíclicos/ $H_{30}$ -hopano.

Mello *et al.* (1988a; 1988b) e Mello & Maxwell (1990), em uma ampla investigação nas amostras das bacias sedimentares brasileiras, propuseram que em ambientes salinos e/ou marinhos carbonáticos, a razão Tr/Hop é elevada quando ocorre a alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos Tr19 a Tr35.

Seifert & Moldowan (1981) e Peters *et al.* (2005) levando em consideração que a importância dos terpanos tricíclicos se encontra na abundância e, não no seu padrão de distribuição, indicaram que a razão aumenta em função da elevação da maturação térmica e, de acordo com Aquino Neto *et al.* (1983), esse aumento ocorre devido aos terpanos tricíclicos serem liberados do querogênio em altos níveis de maturação.

#### 6.1.5 Análise de Palinofácies

O conceito de Palinofácies foi introduzido por Combaz (1964) como sendo o “estudo palinológico da assembleia total de matéria orgânica contida em um sedimento, seguido pela remoção da matriz sedimentar (mineral) pela acidificação com HCl (ácido clorídrico) e HF (ácido fluorídrico)”. Na mesma percepção de palinofácies de Combaz (1964), o termo fácies

palinológicas foi proposto por Hughes & Moody-Stuart (1967) que, a partir daí, direcionaram os resultados palinológicos para estudos de paleobotânica.

Os termos organopalinologia e organopalinofácies foram adotados por Quadros (1975) para investigação da matéria orgânica em rochas sedimentares, utilizando técnicas de microscopia voltadas para a Geoquímica Orgânica.

Tyson (1995) define Palinofácies como sendo um *“corpo de sedimento contendo assembleia distinta de matéria orgânica palinológica que reflete um grupo específico de condições ambientais, podendo ser associada com um potencial de geração de hidrocarbonetos característicos”*.

#### ❖ Processamento laboratorial

A preparação das amostras de rocha para recuperação do querogênio isolado é realizada no Laboratório de Preparação de Microfósseis – Micropaleontologia (Departamento de Geologia / UFRJ). Para tanto, utiliza-se os procedimentos organofaciológicos e padrões não oxidativos descritos por Tyson (1995), Mendonça Filho (1999) e as modificações propostas por Oliveira *et al.* (2006) e Mendonça Filho *et al.* (2010a). Este procedimento consiste na trituração da rocha até que os fragmentos tenham aproximadamente 5mm. Em seguida, utiliza-se uma peneira de 4,7mm para que os grãos fiquem homogêneos. Após a trituração, utiliza-se 50g do material para extração do betume, separando 25g desta rocha extraída para a obtenção do concentrado de querogênio, atentando para a litologia e o teor de carbono orgânico total que podem influenciar na quantidade de material a ser processado.

A rocha é colocada em um béquer de polipropileno de 1000 mL. A primeira etapa do processamento químico consiste na acidificação da amostra com ácido clorídrico (HCl 37%), para eliminação dos carbonatos. Esta etapa ocorre por aproximadamente 18 horas e, posteriormente, o béquer é preenchido com água filtrada, aguardando a decantação do material sobrenadante e, utilizando-se peneira com malha de poliéster (entre 10 $\mu$ m e 20 $\mu$ m), realiza-se o peneiramento sem verter o resíduo do fundo sobre a peneira. Repete-se este procedimento até que o pH do líquido esteja próximo de 6. Na segunda etapa do processamento químico, utiliza-se ácido fluorídrico (HF 40%), para eliminação dos silicatos, por aproximadamente 24 horas, acrescenta-se água filtrada, aguardando a decantação do

material e iniciando-se o mesmo procedimento de lavagem utilizado na primeira etapa. Na terceira etapa, a amostra é novamente acidificada com ácido clorídrico (HCl 37%), durante 3 horas, para eliminação dos possíveis fluorsilicatos formados durante as etapas anteriores, repetindo o procedimento de adição de água e peneiramento até que pH esteja em torno de 6. Elimina-se o excesso de água e o resíduo é colocado em um tubo tipo falcon (50 ml) e centrifugado até que o material seja decantado, retirando-se o excesso de água e adicionando-se (cloreto de zinco -  $ZnCl_2$ ), para que ocorra a separação da fração inorgânica da fração orgânica por flotação. A fração orgânica (sobrenadante) é colocada em outro tubo tipo falcon e acrescenta-se HCl diluído 7% até preencher o tubo, centrifugando a 1500 rpm para decantar o resíduo orgânico e posteriormente acrescentar água filtrada até que esta apresente pH 6. A matéria orgânica isolada ou (querogênio isolado) encontra-se, no final do processo, no fundo do tubo. Posteriormente, este resíduo será utilizado para confeccionar lâminas organofaciológicas. Para tanto, utiliza-se lâminas de vidro (24x76 mm), lamínulas (24x24 mm), chapa aquecedora (entre 40°C e 50°C) e Entellan-Merck (resina) (Figura 33).

Esta metodologia vem sendo aperfeiçoada por meio de técnicas de maceração ácida e técnicas diferenciadas para eliminação de contaminantes (aditivos de fluidos de perfuração), utilizando-se métodos extrativos com solventes orgânicos e ultrassom, desenvolvidas no Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica-LAFO (MENDONÇA FILHO *et al.*, 2010a)



**Figura 33.** Esquema de preparação das amostras para análise de palinofácies: **A** - Fragmentação da amostra; **B** e **C** - Acidificação e neutralização; **D** - Separação por flotação utilizando-se  $ZnCl_2$ ; **E** - Resíduo Orgânico – sobrenadante; **F** - Concentrado de matéria orgânica; **G** - Montagem da lâmina (Mendonça Filho *et al.*, 2010a).

#### ❖ Procedimento analítico

O objetivo deste estudo consiste em integrar todos os aspectos da assembleia de componentes orgânicos particulados tais como: identificar os componentes palinológicos individuais; classificar os grupos e subgrupos do querogênio; determinar as proporções relativas atendendo particularmente para tamanho, forma e estado de preservação (TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO *et al.*, 2010a).

Para tanto, utiliza-se as técnicas de microscopia sob luz branca transmitida e, sob luz azul/ultravioleta incidente (fluorescência), no qual envolve o exame quantitativo (contagem de 300 a 500 partículas) e qualitativo (identificação das partículas), dos grupos e subgrupos de componentes do querogênio. A análise microscópica é efetuada sobre lâminas organopalinológicas em microscópio utilizando-se objetivas com aumento de 20 ou 40x.

A contagem das partículas é realizada com base na classificação dos grupos e subgrupos da matéria orgânica proposta por Tyson (1995), Mendonça Filho (1999) e Mendonça Filho *et al.* (2010a). Os três principais grupos morfológicos que podem ser reconhecidos da matéria orgânica particulada são identificados como Grupo Fitoclasto, Grupo Matéria Orgânica Amorfa e Grupo Palinomorfo (Figuras 34, 35 e 36).

FITOCLASTO		GRUPOS & SUBGRUPOS		DESCRIÇÃO	
		Derivado de Vegetais Superiores Terrestres ou Fungos	Opaco	<b>Equidimensional</b>	Partícula de cor preta de forma quadrática, sem bioestruturas internas.
Não-Opaco	<b>Alongado</b>		Partícula de cor preta de forma alongada, comprimento três vezes maior que a largura, usualmente não apresenta estrutura interna porém, os de forma alongada podem, ocasionalmente, apresentar perfurações.		
	<b>Corroído</b>	Partícula de cor preta com contornos difusos e irregulares.			
	<b>Hifas de Fungo</b>	Elemento filamentosos individual que forma o micélio da fase vegetativa dos fungos.			
	<b>Não-bioestruturado</b>	Partícula de cor marrom não-bioestruturada.			
	<b>Cutícula</b>	Partículas cor amarelo-pálido a marrom claro, delgadas, com estrutura celular, em alguns casos, com estômatos visíveis. Ocasionalmente, podem ocorrer tecidos cuticulares mais espessos, nesse caso, a cutícula está associada às camadas mais internas do vegetal, como córtex ou epiderme.			
Escleriteios	Não-Opaco	<b>Membrana</b>	Partículas de cor amarelo-pálido, comumente transparentes, sem estrutura celular.		
		<b>Bioestruturado</b>	Partícula de cor marrom bioestruturada Estriado Listrado Bandado Perfurado		
		Células que formam o tecido esclerenquimático, com parede secundária espessada e impregnadas de lignina. Encontradas em diferentes partes do vegetal (raiz, caule e folha) e têm a função de sustentação e resistência. Os escleriteios podem ocorrer total ou parcialmente carbonizados por processos de combustão e/ou oxidação, podendo ser classificados como componentes opacos (pretos) ou não-opacos.			

Figura 34. Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Fitoclasto (Mendonça Filho et al., 2010a).

GRUPO	SUBGRUPO	DESCRIÇÃO
MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA	<b>“MOA”</b> Material orgânico derivado de ataque microbiológico.	Material não estruturado e com formato variado; cor: amarela-laranja-vermelho; laranja-marrom; cinza, algumas vezes com inclusões de palinomorfos, fitoclasto, piritá. Pode exibir ou não colorações de fluorescência.
	<b>Bacteriana (Esteiras microbiais)</b> Material orgânico derivado da produtividade microbiológica.	Material amorfo não estruturado, intensamente fluorescente de origem bacteriana. Pode ser fina, “pelicular” (Combaz, 1980) com impressões de “crateras” pela dissolução de minerais carbonáticos da matriz inorgânica no processo de isolamento por maceração ácida. Pode apresentar-se também sob a forma de placas densas, compactas, com contornos angulares, por vezes exibindo estratificações.
	<b>Resina</b> Derivada de vegetais superiores terrestres de florestas tropicais e subtropicais.	Partícula não estruturada, hialina, usualmente arredondada, homogênea, fluorescente ou não-fluorescente.

Figura 35. Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Matéria Orgânica Amorfa (Mendonça Filho et al., 2011).

GRUPO	SUBGRUPOS		DESCRIÇÃO	
<b>PALINOMORFO</b>	Esporomorfo	<b>Esporo</b>	Palinomorfo terrestre produzido por pteridófitas, briófitas e fungos.	Palinomorfo de forma triangular ou circular, apresenta marca trilete ("Y") ou monolete (uma cicatriz). Ornamentação variada. Podem ocorrer como mássulas ( <i>Azolla</i> ), aglomerados e tétrades.
		<b>Grão de Pólen</b>	Palinomorfo terrestre produzido por gimnospermas e angiospermas.	Palinomorfo com morfologia complexa a simples, usualmente esférico a subsférico; ornamentação variada, pode apresentar aberturas. Podem ocorrer como aglomerados e tétrades.
	Microplâncton de água doce	<i>Botryococcus</i>	Algas Chlorococcales	Colônias globulares irregulares; tamanho 30 a 2000µm, algumas vezes com vários lóbulos; laranja-marrom. Ordoviciano-Recente
		<i>Pediastrum</i>		Algas verdes coloniais, radialmente simétricas; tamanho 30-200µm em diâmetro com dois chifres no anel mais externo das células. Células internas podem ser de forma irregular com espaços entre elas ou compactadas. Jurássico (?) -Recente.
	Microplâncton marinho	<b>Cistos de Dinoflagelados</b>	Restos de cistos produzidos durante a parte sexual do ciclo de vida. Classe Dinophyceae.	Principal característica é a paratabulação que divide a teca do cisto em placas retangulares ou poligonais separadas por suturas. Três morfologias principais: proximados, cavados e corados. Existem espécies atuais de água doce. Triássico-Recente.
		<b>Prasinófitas</b>	Microfóssies produzidos por pequenas algas quadriflageladas.	Maioria, como Tasmanites, são esféricas; diâmetro 50 à 2000µm. Existem espécies atuais de água doce. Pré-Cambriano-Recente.
		<b>Acritarcos</b>	Cistos fossilizados, unicelulares de parede orgânica. Não podem ser atribuídos a nenhum grupo conhecido de organismos.	São eucariontes e de pequena dimensão (5 à 150µm). Possuem simetria, forma, estrutura e tipo de desenvolvimento da ornamentação bem variados. Surgiram no Pré-Cambriano, com auge no Ord.-Dev. No Meso-Cenozóico exibem baixa diversidade.
	Zoomorfo	<b>Palinoforaminífero</b>	Película interna quitinosa que reveste a carapaça de foraminíferos.	Revestimento orgânico interno de testas de microforaminíferos recuperados na preparação de amostras para análises de palinofácies e palinologia. Coloração bege, marrom claro a marrom escuro. Principais morfogrupos: simples, unisseriais, bisseriais, espiralados e compostos.
		<b>Escolecodonte</b>	Elementos dispersos do aparelho bucal de anelídeos poliquetas.	Peça bucais, compostas por quitina. Ordoviciano inferior- Recente.
		<b>Quitinizóario</b>	Vesículas em formato de frascos ou pequenas garrafas ocas (30 a 2000µm), afinidade incerta.	Constituem um grupo extinto de organismos marinhos dotados de testas orgânicas de quitina. Ordoviciano-Devoniano.
<b>Outros</b>	<b>Zooclastos (Graptólitos, Ovos de copépodes); <i>Spongiophyton</i>.</b>			

**Figura 36.** Classificação da matéria orgânica particulada – Grupo Palinomorfo (Mendonça Filho et al., 2010a).

#### 6.1.6 Tratamento estatístico

Para uma melhor interpretação dos dados obtidos, foi realizada a análise hierárquica de agrupamento com a finalidade de reconhecer as correlações lineares, ou seja, relacionar e agrupar as amostras que apresentam as mesmas características (reconhecer o grau de similaridade entre as amostras e também verificar a similaridade entre os componentes da matéria orgânica). A análise de agrupamento foi utilizada como uma técnica estatística para auxiliar na interpretação dos dados de palinofácies (análise quantitativa dos componentes orgânicos particulados).

A partir da análise dos valores percentuais dos grupos e subgrupos do querogênio foi utilizado o programa *Statistic Basic* versão 7.0, sendo submetido à análise de agrupamento (análise de *cluster – modo Q e modo R*). Os resultados desta análise são representados por dendrogramas, para uma melhor visualização da correlação e podendo assim subdividir as amostras em Associações de Palinofácies.

#### 6.1.7 Análise de Maturação Térmica

##### 6.1.7.1 Poder Refletor da Vitrinita (%R<sub>o</sub>)

De acordo com Hunt (1996), o Poder Refletor da Vitrinita pode representar todos os possíveis intervalos de paleotemperaturas, ao contrário de outros métodos, ópticos ou físico-químicos, que são restritos a determinados níveis de evolução térmica.

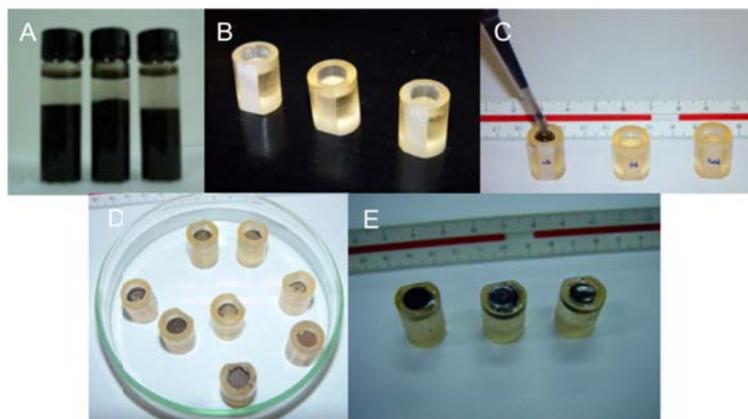
Da mesma maneira que as rochas inorgânicas são constituídas por minerais, as rochas orgânicas são constituídas por macerais. Partículas orgânicas do grupo da vitrinita que apresentam uma determinada reflectância característica, o que permite diferenciá-las das demais partículas (STACH *et al.*, 1982).

A vitrinita é o mais frequente e, conseqüentemente, o mais importante grupo de macerais que ocorre em carvões e outras rochas que contêm matéria orgânica e é subdividida em macerais e submacerais. O Poder Refletor da Vitrinita é um dos mais importantes

parâmetros utilizados para o estudo da evolução térmica da matéria orgânica, contida nos sedimentos (MENDONÇA FILHO, 1994).

#### ❖ Procedimento Laboratorial

Feito o processamento laboratorial descrito anteriormente, realiza-se o procedimento de confecção dos *plugs* através da montagem dos moldes de resina epóxi em moldes de teflon. Uma vez obtido esse molde, uma pequena porção do resíduo orgânico (o mesmo do concentrado de querogênio) é colocada nesse molde para que o *plug* de querogênio isolado seja confeccionado. Após o endurecimento da resina, o *plug* é lixado e posteriormente polido com feltro (Figura 37).



**Figura 37.** Processamento laboratorial para confecção de plugs (A: querogênio isolado; B: plugs de resina de poliéster; C: adição do querogênio; D: secagem dos plugs em estufa; E: aplicação novamente da resina de poliéster para que posteriormente o plug possa ser lixado).

#### ❖ Procedimento analítico

A análise do Poder Refletor da Vitritina ( $\%R_0$ ) é realizada por meio de técnica de microscopia sob luz branca refletida, utilizando *plugs* de concentrado de querogênio, óleo de imersão e objetiva com aumento de 50X.

### 6.1.7.2 Índice de Coloração de Esporos - ICE

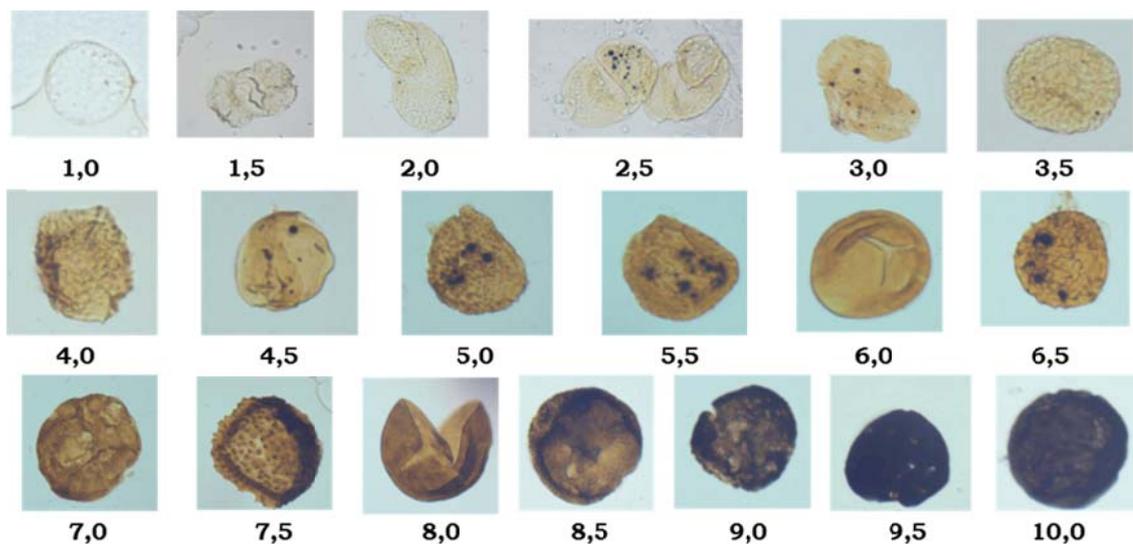
A coloração original de alguns componentes orgânicos das rochas sedimentares, tais como, as esporinitas, é alterada de acordo com o efeito térmico à que foram submetidos, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura. A atribuição de valores numéricos a estas variações de coloração constitui o ICE, a partir do qual são desenvolvidos os estudos de maturação térmica (MENDONÇA FILHO, 1994).

#### ❖ Procedimento analítico

O Índice de Coloração de Esporos (ICE) foi desenvolvido por Barnard *et al.* (1981), que apresenta uma escala de 1 a 10, em intervalos de 0,5 e, foi designado para dar linearidade com o aumento de profundidade e temperatura. A medida do ICE é determinada através de lâminas organopalinológicas em microscopia sob luz branca transmitida, utilizando-se como referência as “lâminas-padrão” da *Robertson Research International Limited* (Tabela 7; Figura 38).

*Tabela 7. Escala de evolução térmica no Cretáceo (Barnard et al, 1981).*

ICE	IMATURA	MATURA	SUPERMATURA
1 - 6			
6 - 9,5			
9,5 - 10			



**Figura 38.** Escala do Índice de Coloração de Esporos (Robertson Research Limited).

#### 6.1.8 Fácies Orgânica

Rogers (1980) foi o primeiro a caracterizar uma fácies orgânica baseando-se no tipo e na origem da matéria orgânica e no paleoambiente deposicional.

Uma fácies orgânica sedimentar também pode ser determinada pelo tipo de organismo precursor, pelo paleoambiente deposicional e pelas condições da diagênese inicial da matéria orgânica (PETERS *et al.*, 1986).

De acordo com Jones (1987), fácies orgânica tem sido descrita em rochas de diversas idades em várias áreas. Este autor divide sete fácies orgânicas, com base no critério químico e, em menor extensão, nos dados ópticos. Estas fácies podem ser determinadas para cada amostra individual, grupos de amostras ou unidades estratigráficas completas e, os parâmetros utilizados correspondem a intervalos sedimentares imaturos (Figuras 39).

Fácies Orgânica	H/C (0.5% VR)	Parâmetros da pirólise <i>Rock-Eval</i>		Matéria orgânica dominante
		IH	IO	
A	≥ 1.45	> 850	10-30	Algálica; MOA
AB	1.35-1.45	650-850	20-50	MOA + minoria terrestre
B	1.15-1.35	400-650	30-80	MOA + terrestre
BC	0.95-1.15	200-400	40-80	Mistura + M.O. oxidada
C	0.75-0.95	125-250	50-150	Terrestre + M.O. oxidada
CD	0.60-0.70	50-125	40-150 +	M.O. oxidada; retrabalhada
D	≤ 0.6	< 50	20-200+	M.O. oxidada + retrabalhada

IH = Índice de Hidrogênio (mg HC/gCOT); IO = Índice de Oxigênio (mg CO<sub>2</sub>/gCOT); %VR = Poder refletor da vitrinita; MOA = matéria orgânica amorfa; M.O. = matéria orgânica.

**Figura 39.** Características geoquímicas e microscópicas das fácies orgânicas das fácies orgânicas A-D. Os valores da razão H/C correspondem a seções sedimentares imaturas (Jones, 1987).

Pasley (1991) relatou que a definição de fácies orgânica apresentada por Jones (1987) é a mais apropriada devido à sua definição que pode realçar as similaridades de fácies orgânica, litofácies e biofácies como unidades estratigráficas mapeáveis distinguidas pela composição de sua matéria orgânica constituinte.

Segundo Tuweni & Tyson (1994), a combinação COT e Pirólise *Rock-Eval* com Análise de Palinofácies, se constitui em um modo excelente de caracterização de fácies orgânica.

Tyson (1995) definiu Fácies Orgânica como sendo “*um grupo de sedimentos contendo uma assembleia distinta de constituintes orgânicos que podem ser reconhecidos por microscopia ou estar associado com uma composição organogeoquímica característica*”. A caracterização de fácies orgânica leva em consideração o fato de que as assembleias são controladas por fatores preservacionais, tanto quanto a sua origem e, que mudanças entre assembleias são frequentemente gradacionais.

Tyson (1995) correlaciona os aspectos da faciologia *sensu* Jones (1987) com os parâmetros obtidos pela Análise de Palinofácies, onde as três principais divisões baseiam-se nas características de deposição da matéria orgânica em seções sedimentares siliciclásticas (Figura 40).

<b>FÁCIES ORGÂNICA</b> (0.5VR%)	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DE PALINOFÁCIES</b>
<b>A</b> IH > 850 mgHC/gCOT COT 5 - 20%	Rara; bem laminada; rica em conteúdo orgânico; usualmente lacustre; anoxia persistente no fundo da coluna d'água; aporte desprezível de matéria orgânica terrestre.	Matéria orgânica amorfa dominante; baixo conteúdo de fitoclastos; razão opacos/não-opacos elevada; rica em prasinófitas, se marinha, e Algas Chlorococcales, se lacustre.
<b>AB</b> IH = 650 - 850 mgHC/gCOT COT 3 - 10%	Laminada; rica em conteúdo orgânica; matéria orgânica quase que exclusivamente composta por componentes derivados de algas e/ou bactérias; anoxia persistente na coluna d'água.	Matéria orgânica amorfa dominante; baixo conteúdo de fitoclastos; razão opacos/não-opacos elevada; rica em prasinófitas, se marinha, e Algas Chlorococcales, se lacustre.
<b>B</b> IH = 400 - 650 mgHC/gCOT COT 3 - 10%	Laminada a acamadada; percentagem mais elevada de matéria orgânica terrestre e residual que a fácies AB; freqüentemente ocorre uma anoxia flutuante no fundo da coluna d'água; freqüentemente intercalada com fácies menos ricas.	Matéria orgânica amorfa dominante; baixo conteúdo de fitoclastos; razão opacos/não-opacos elevada; rica em prasinófitas, se marinha, e algas Chlorococcales, se lacustre.
<b>BC</b> IH = 250 - 400 mgHC/gCOT COT 1 - 3%	Coluna d'água óxica; deposição rápida cria anoxia pós-deposicional; matéria orgânica mista parcialmente derivada de material terrestre / algálico biodegradados. Bioturbação pode ser responsável pela degradação da matéria orgânica marinha.	Matéria orgânica amorfa moderada; conteúdo moderado de fitoclastos; razão fitoclastos opacos/não-opacos usualmente baixa.
<b>C</b> IH = 125 - 250 mgHC/gCOT COT 1 - 3%	Matéria orgânica dominada por matéria orgânica terrestre degradada. Ocorre em depósitos deltaicos, lamitos marinhos bioturbados e também em turfeiras.	Matéria orgânica amorfa ausente ou com baixo conteúdo; fitoclastos dominam a assembléia do querogênio; razão fitoclastos opacos/não-opacos usualmente baixa; esta fácies pode também ser dominada por matéria orgânica amorfa parcialmente oxidada (não-fluorescente) e também por dominada por fitoclastos não-opacos degradados.
<b>CD</b> IH = 50 - 125 mgHC/gCOT COT < 0.5%	Matéria orgânica terrestre moderadamente a bem oxidada; matéria orgânica residual substancial ou redepositada.	Matéria orgânica amorfa ausente ou em baixo conteúdo; fitoclastos dominam a assembléia; razão de fitoclastos opacos/não-opacos aumenta; esta fácies pode também ser dominada por matéria orgânica amorfa parcialmente oxidada (sem fluorescência), e até também dominada por fitoclastos opacos ou não-opacos degradados.
<b>D</b> IH < 50 mgHC/gCOT COT < 0.5%	Matéria Orgânica residual altamente oxidada ou redepositada.	Matéria orgânica amorfa ausente ou em baixo conteúdo; fitoclastos dominam a assembléia; razão de fitoclastos opacos/não-opacos aumenta; esta fácies pode também ser dominada por matéria orgânica amorfa parcialmente oxidada (sem fluorescência) ou até mesmo por dominada por fitoclastos opacos.

**Figura 40.** Correlação da fácies orgânica de Jones (1987) e palinofácies de Tyson (1995) (Mendonça Filho et al., 2010a).

De acordo com Menezes *et al.* (2008), o conceito moderno de “Fácies Orgânica”, às vezes, é tratado como sinônimo de “Palinofácies” pelos palinólogos e geoquímicos, visto que é difícil demarcar o limite entre a Palinofácies e a faciologia orgânica. Assim, nenhuma técnica isolada pode fornecer todas as respostas para o estudo e a explicação dos modelos de fácies orgânica, pois variações significativas de palinofácies podem ocorrer em uma dada fácies orgânica definida através dos parâmetros organogeoquímicos. Além disso, os diversos parâmetros gerados permitem uma análise mais detalhada das variações no ambiente sedimentar e da matéria orgânica original.

Com base em seções marinhas siliciclásticas, a Figura 41 integra os resultados combinados de análises de geoquímica orgânica (COT e Pirólise *Rock-Eval*) e técnica microscópica (Palinofácies, sob luz branca transmitida e sob fluorescência) com o objetivo de caracterização das fácies orgânicas *sensu* Jones (1987) (MENDONÇA FILHO *et al.*, 2010a).

<b>Fácies Orgânica</b> <b>Palinofácies</b>	<b>A</b>	<b>AB</b>	<b>B</b>	<b>BC</b>	<b>C</b>	<b>CD</b>	<b>D</b>
<i>% MOA do total do querogênio</i>	dominante			moderada	usualmente baixa/ausente		
<i>Fluorescência da MOA</i>	intensa		moderada a fraca		fraca	usualmente ausente	
<i>% Fitoclasto do total do querogênio</i>	baixa (diluição)			moderada	usualmente dominante		
<i>Razão Fitoclasto Opaco/Não-opaco</i>	geralmente alta			usualmente baixa		aumenta	
<b>Fácies Orgânica</b> <b>Geoquímica</b>	<b>A</b>	<b>AB</b>	<b>B</b>	<b>BC</b>	<b>C</b>	<b>CD</b>	<b>D</b>
<i>Índice de Hidrogênio</i>	≥850	≥650	≥400	≥250	≥125	50-125	≤50
<i>Tipo de Querogênio</i>	I	I/II	II	II/III	III	III/IV	IV
<i>% COT</i>	5-20 <sup>+</sup>	3-10 <sup>+</sup>		3-3 <sup>+</sup>	≤3	< 0.5	
<b>Fácies Orgânica</b> <b>Fatores Ambientais</b>	<b>A</b>	<b>AB</b>	<b>B</b>	<b>BC</b>	<b>C</b>	<b>CD</b>	<b>D</b>
<i>Tendência proximal-distal</i>	distal			proximal / distal			
<i>Regime de Oxigênio</i>	anóxico	anóxico - disóxico			óxico		muito óxico
<i>Taxa de acumulação sedimentar</i>	baixa	várias		alta		moderada	baixa
<b>FÁCIES ORGÂNICA</b>	<b>A</b>	<b>AB</b>	<b>B</b>	<b>BC</b>	<b>C</b>	<b>CD</b>	<b>D</b>

**Figura 41.** Correlação das técnicas de palinofácies e fácies orgânicas *sensu* Jones (1987) utilizando-se parâmetros de palinofácies, geoquímica orgânica e sedimentologia idealizada para seções marinhas siliciclásticas (Mendonça Filho *et al.*, 2010a)

## **7 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

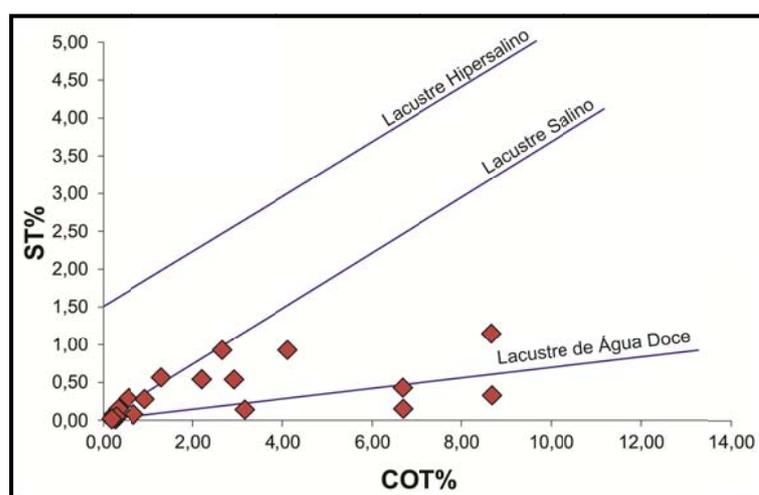
### **7.1 Carbono Orgânico Total (%COT) e Enxofre Total (%ST)**

#### **7.1.1 Testemunho Pinda 1-SP**

A análise de COT e ST foi realizada em 21 amostras com profundidade compreendida entre 7,83 a 499,90m, ao longo da sucessão sedimentar do testemunho Pinda 1-SP. A maioria dos teores de COT encontrados apresenta variação percentual entre 0,17-8,66%, porém as amostras P402, P453A e P474, encontradas na base do testemunho, alcançam valores mais elevados (20,65%, 32,42% e 16,09%, respectivamente). Os teores de ST mostram uma variação percentual entre 0,01- 1,52% e, os valores de RI (Resíduo Insolúvel) com variação entre 82-93, com exceção das amostras P294, P402 e P453A, na qual apresentam valores de RI mais baixos, com 73, 65 e 60, respectivamente (Tabela 8; Figura 42). Vale ressaltar que, para esse testemunho, as amostras com teores de COT superiores à 14%, não estão plotados no gráfico COTxST.

**Tabela 8.** Resultado das análises de COT (Carbono Orgânico Total), ST (Enxofre Total) e RI (Resíduo Insolúvel) das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof. (m)	COT (%)	ST (%)	RI (%)
<b>P 9</b>	7,83	0,25	<b>0,01</b>	<b>93</b>
<b>P 39</b>	25,55	0,22	0,07	86
<b>P 97</b>	50,60	0,93	0,27	85
<b>P 137</b>	76,30	0,32	0,14	84
<b>P 170</b>	101,65	8,64	1,14	85
<b>P 195</b>	123,88	6,66	0,42	86
<b>P 224</b>	150,60	2,90	0,53	84
<b>P 251 A</b>	183,50	2,19	0,53	84
<b>P 277</b>	288,15	0,27	0,04	88
<b>P 294</b>	249,30	4,10	0,92	<b>73</b>
<b>P 316</b>	270,70	0,68	0,07	85
<b>P 352</b>	306,60	1,29	0,56	82
<b>P 368</b>	322,80	0,54	0,28	<b>93</b>
<b>P 402</b>	356,90	<b>20,65</b>	<b>1,52</b>	<b>65</b>
<b>P 427</b>	381,75	<b>8,66</b>	0,32	84
<b>P 439</b>	403,50	<b>0,17</b>	<b>0,01</b>	88
<b>P 452</b>	419,75	6,67	0,14	91
<b>P 453 A</b>	431,40	<b>32,42</b>	0,82	<b>60</b>
<b>P 474</b>	453,60	<b>16,09</b>	0,93	88
<b>P 497</b>	476,20	2,64	0,92	85
<b>P 521</b>	499,90	3,14	0,13	<b>91</b>
	<b>MÍN.</b>	<b>0,17</b>	<b>0,01</b>	<b>60</b>
	<b>MÁX.</b>	<b>20,65</b>	<b>1,52</b>	<b>93</b>



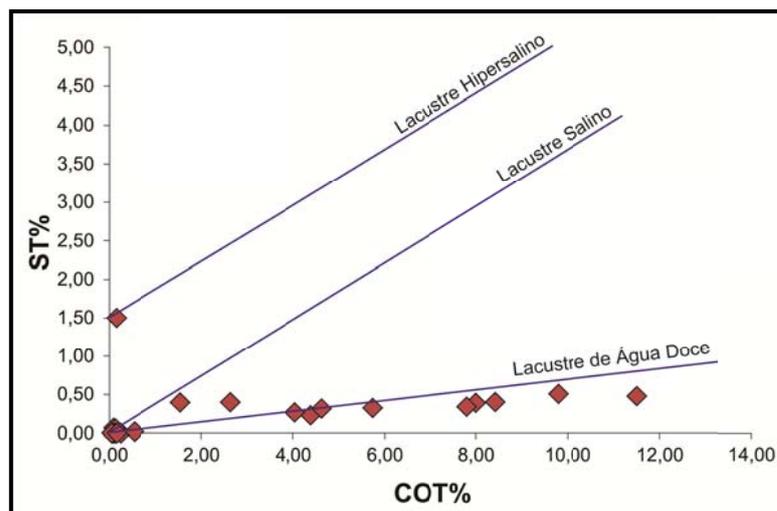
**Figura 42.** Gráfico COT (% em peso) versus ST (% em peso) para o testemunho Pinda 1-SP (modificado de Leventhal, 1995; Berner & Raiswell, 1984).

### 7.1.2 Testemunho Pinda 2-SP

A análise de COT e ST foi realizada em 26 amostras com profundidade compreendida entre 37,20 a 717,10m, ao longo da sucessão sedimentar do testemunho Pinda 2-SP. Os teores de COT mostram uma variação percentual entre 0,05-11,51%. Já os teores de ST, apresentam variação entre 0,01-1,50% e, os valores de RI mostram uma variação de 80-97, com exceção da amostra P151, que apresenta valor igual a 63 (Tabela 9; Figura 43).

**Tabela 9.** Resultado das análises de COT (Carbono Orgânico Total), ST (Enxofre Total) e RI (Resíduo Insolúvel) das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

<b>Amostra</b>	<b>Prof. (m)</b>	<b>COT(%)</b>	<b>ST(%)</b>	<b>RI (%)</b>
<b>P 3</b>	37,20	5,74	0,32	84
<b>P 18</b>	52,35	9,80	0,51	87
<b>P 42</b>	76,90	4,39	0,23	87
<b>P 65</b>	101,00	8,00	0,39	89
<b>P 90</b>	130,00	2,63	0,40	89
<b>P 110</b>	151,70	0,13	0,02	96
<b>P 128</b>	175,25	1,55	0,39	83
<b>P 132 A</b>	185,30	0,08	0,02	<b>97</b>
<b>P 134</b>	199,10	0,25	0,02	89
<b>P 142</b>	226,60	4,04	0,27	86
<b>P 151</b>	255,70	0,12	0,03	63
<b>P 159</b>	273,05	0,12	0,04	96
<b>P 164</b>	299,60	4,63	0,31	84
<b>P 166</b>	322,90	0,09	0,07	88
<b>P 170</b>	437,95	<b>11,51</b>	0,48	86
<b>P 172 A</b>	486,15	0,16	<b>1,50</b>	86
<b>P 173 A</b>	486,75	0,55	0,02	86
<b>P 175</b>	503,30	8,42	0,40	87
<b>P 175 A</b>	504,85	7,80	0,34	<b>80</b>
<b>P 176</b>	528,90	0,13	0,06	87
<b>P 180</b>	552,10	0,10	0,02	90
<b>P 189</b>	596,55	0,05	0,02	93
<b>P 196</b>	625,90	0,13	0,02	87
<b>P 199</b>	650,45	<b>0,05</b>	0,02	93
<b>P 204</b>	699,65	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	95
<b>P 209</b>	717,10	0,16	0,02	92
	<b>MÍN.</b>	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>63</b>
	<b>MÁX.</b>	<b>11,51</b>	<b>1,50</b>	<b>97</b>



**Figura 43.** Gráfico COT (% em peso) versus ST (% em peso) para o testemunho Pinda 2-SP (modificado de Leventhal, 1995; Berner & Raiswell, 1984).

### 7.1.3 Comparação entre os dois testemunhos

A partir da análise dos resultados de COT, pode-se dizer que os testemunhos apresentam valores elevados, sendo de até 32,42% para o Pinda 1-SP e, de até 11,51% para o Pinda 2-SP.

Os valores percentuais de COT mais baixos (entre 0,05-1,55%) estão associados, predominantemente, à matéria orgânica dominada principalmente por componentes continentais pertencentes ao Grupo Fitoclasto e Grupo Palinomorfo, levando-se em consideração a sua contribuição no paleoambiente deposicional. E as amostras com valores percentuais de COT maiores do que 2,0% estão, frequentemente, associadas ao Grupo Matéria Orgânica Amorfa (MOA), levando-se em consideração os fatores de preservação e produtividade orgânica. Pode-se dizer que as amostras com baixos valores de COT estão associados à coluna d'água oxigenada e, as amostras com elevados valores de COT, indicam coluna d'água anóxica.

Os teores de ST são considerados elevados a partir de 1,0% (WALDO *et al.*, 1991). Analisando os dois testemunhos, observa-se uma elevada variação na concentração de enxofre, sendo as amostras P170 e P402 (Pinda 1-SP) e a amostra P172A (Pinda 2-SP) com valores superiores a 1,0%.

Os teores de COT superiores a 5,0%, em amostras de folhelho, são considerados excelentes geradores de petróleo (Tabela 2; Índice 6.1.1) (TISSOT & WELTE, 1984). Portanto, pode-se dizer que tanto o testemunho Pinda 1-SP quanto o Pinda 2-SP apresentam excelentes níveis potencialmente geradores.

O gráfico COT *versus* ST foi utilizado para indicar um possível paleoambiente deposicional. Analisando os dois gráficos citados anteriormente (Figura 42 e 43), observa-se uma variação desde um paleoambiente lacustre de água doce à lacustre salino-hipersalino, com exceção da amostra P172A (Pinda 2-SP) o qual indica paleoambiente lacustre hipersalino, sendo assim, corroborando com o tipo de matéria orgânica observada em microscopia (algas lacustres do gênero *Botryococcus*).

## 7.2 Pirólise *Rock-Eval*

### 7.2.1 Testemunho Pinda 1-SP

Para análise de Pirólise *Rock-Eval*, foram selecionadas 9 amostras com valores de COT superiores à 1,0% (Tabela 10).

As amostras P224, P251A, P294, P402, P497 e P521 apresentam valores de  $S_2$  variando entre 6,27-15,90 mgHC/g rocha e, as amostras P170, P195 e P474 apresentam valores mais elevados, variando entre 34,95-92,63 mgHC/g rocha. O valor de  $S_1$  é considerado mais baixos para as amostras P224, P251A, P294, P497 e P521, variando entre 0,16-0,51 mgHC/g rocha e, as amostras P170, P195, P402 e P474 apresentam valores de  $S_1$  um pouco mais elevados, entre 0,65-1,81 mgHC/g rocha.

Para os valores do Índice de Produção (IP) observa-se uma variação de 0,01-0,08. E os valores do Potencial de Geração (PG) apresentam variação entre 6,60-49,56 mgHC/g rocha, com exceção da amostra P474, com valor de 94,04 mgHC/g rocha (excelente potencial de geração de hidrocarbonetos).

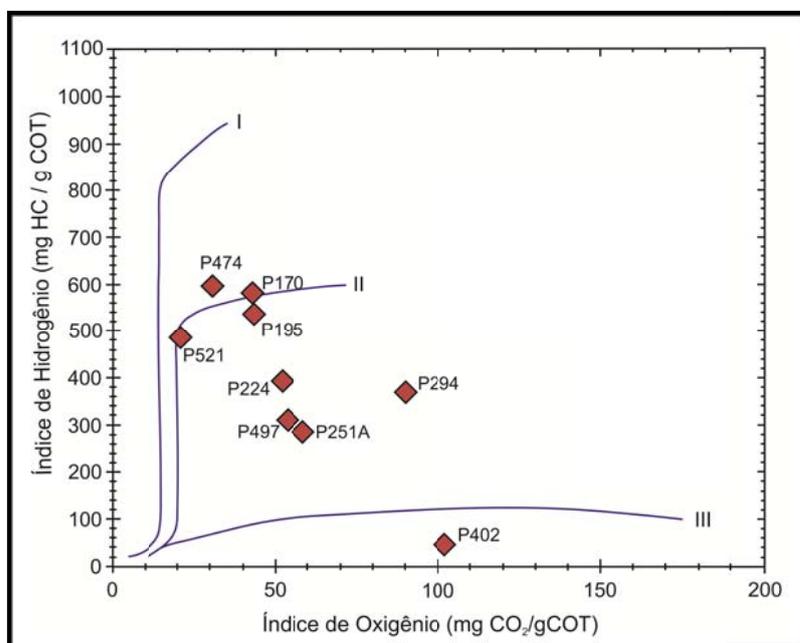
Os valores da  $T_{max}$  apresentam variação entre 392-437°C, indicando uma matéria orgânica em estágio termicamente imaturo. Os valores de Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO) apresentam variação entre 283,20-593,44 mgHC/g COT e 19,53-101,48 mg

CO<sub>2</sub>/g COT, respectivamente, com exceção da amostra P402, que apresenta valor de IH mais baixo (42,40 mgHC/g COT).

Para uma melhor interpretação, os valores de IH e IO foram plotados no diagrama do tipo *van Krevelen*, indicando querogênio predominantemente do tipo II/I (Figura 44).

**Tabela 10.** Resultado dos parâmetros obtidos na análise de pirólise Rock-Eval do testemunho Pinda I-SP.

Amostra	Prof. (m)	S <sub>1</sub> mgHC/ g rocha	S <sub>2</sub> mgHC/ g rocha	S <sub>3</sub> mgCO <sub>2</sub> / g rocha	T <sub>max</sub> °C	IH mgHC/ g COT	IO mgCO <sub>2</sub> / g COT	IP	PG mgHC/ g rocha
P 170	101,65	1,81	47,75	3,44	432	579,56	41,75	0,04	49,56
P 195	123,88	0,84	34,95	2,76	432	534,08	42,18	0,02	35,79
P 224	150,60	0,39	10,73	1,40	430	391,18	51,04	0,04	11,12
P 251 A	183,50	0,33	6,27	1,27	431	283,20	57,36	0,05	6,60
P 294	249,30	0,28	15,37	3,59	432	382,43	89,33	0,02	15,65
P 402	356,90	0,65	7,90	18,91	392	42,40	101,48	0,08	8,55
P 474	453,60	1,41	92,63	4,60	419	593,44	29,47	0,01	94,04
P 497	476,20	0,16	7,73	1,33	437	307,48	52,90	0,02	7,89
P 521	499,90	0,51	15,90	0,64	434	485,20	19,53	0,03	16,41



**Figura 44.** Diagrama tipo *van Krevelen* para as amostras do testemunho Pinda I-SP.

### 7.2.2 Testemunho Pinda 2-SP

Para análise de Pirólise *Rock-Eval* do testemunho Pinda 2-SP, foram selecionadas 11 amostras com valores de COT superiores à 1,0% (Tabela 11).

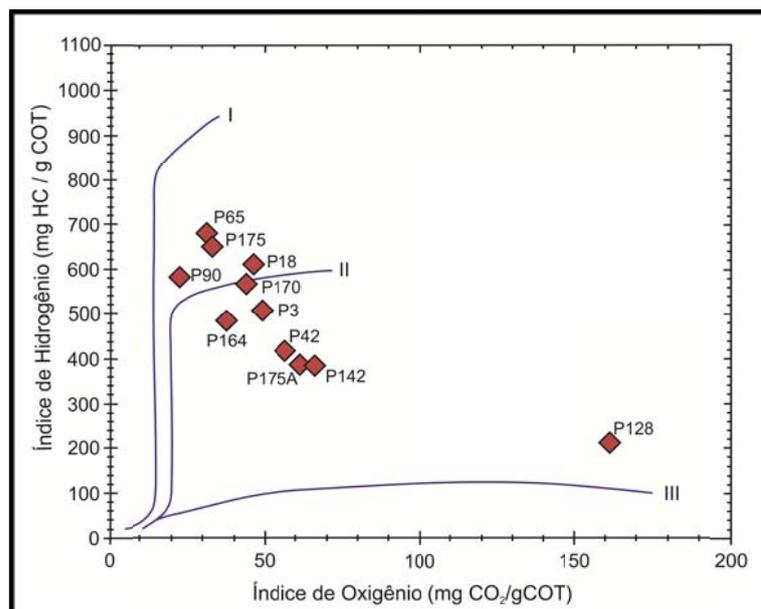
As amostras P3, P18, P42, P65, P90, P142, P164, P170, P175 e P175A apresentam valores de S<sub>2</sub> variando entre 16,45-64,42 mgHC/g rocha. A amostra P128 apresenta valor de S<sub>2</sub> mais baixo do que as demais, com 3,21 mgHC/g rocha. O valor de S<sub>1</sub> é considerado baixo para as amostras P90, P128, P142, P164 e P175A, no qual apresentam variação entre 0,19-0,56 mgHC/g rocha e, as amostras P3, P18, P42, P65, P170 e P175, apresentam valores mais elevados, entre 0,76-2,44 mgHC/g rocha.

Os valores do Índice de Produção (IP) apresentam variação entre 0,01-0,06. E os valores do Potencial de Geração (PG) apresentam variação entre 16,79-66,86 mgHC/g rocha, com exceção da amostra P128, que apresenta 3,40 mgHC/g rocha.

Os valores da T<sub>max</sub> apresentam variação entre 425-436°C, indicando uma matéria orgânica em um estágio termicamente imaturo. Os valores do Índice de Hidrogênio (IH) e Índice de Oxigênio (IO) apresentam variação entre 212,02-683,46 mgHC/g COT e 22,40-161,16 mg CO<sub>2</sub>/g COT, respectivamente. Os valores de IH e IO, plotados no diagrama do tipo *van Krevelen*, caracterizam o querogênio predominantemente como tipo II/I (Figura 45).

**Tabela 11.** Resultado dos parâmetros obtidos na análise de pirólise *Rock-Eval* do testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof. (m)	S <sub>1</sub> mgHC/ g rocha	S <sub>2</sub> mgHC/ g rocha	S <sub>3</sub> mgCO <sub>2</sub> / g rocha	T <sub>max</sub> °C	IH mgHC/ g COT	IO mgCO <sub>2</sub> / g COT	IP	PG mgHC/ g rocha
<b>P 3</b>	<b>37,20</b>	1,23	32,23	3,11	428	506,04	48,83	0,04	33,46
<b>P 18</b>	<b>52,35</b>	2,44	64,42	4,86	429	609,40	45,97	0,04	66,86
<b>P 42</b>	<b>76,90</b>	0,76	18,78	2,54	428	415,67	56,22	0,04	19,54
<b>P 65</b>	<b>101,00</b>	1,06	57,39	2,64	434	683,46	31,44	0,02	58,45
<b>P 90</b>	<b>130,00</b>	0,35	16,87	0,65	435	581,32	22,40	0,02	17,22
<b>P 128</b>	<b>175,25</b>	0,19	3,21	2,44	436	212,02	161,16	0,06	3,40
<b>P 142</b>	<b>226,60</b>	0,34	16,45	2,83	428	382,83	65,86	0,02	16,79
<b>P 164</b>	<b>299,60</b>	0,56	22,95	1,78	429	483,77	37,52	0,02	23,51
<b>P 170</b>	<b>437,95</b>	1,06	60,84	4,69	426	566,01	43,63	0,02	61,90
<b>P 175</b>	<b>503,30</b>	0,75	56,51	2,91	429	651,26	33,54	0,01	57,26
<b>P 175 A</b>	<b>504,85</b>	0,51	30,54	4,85	425	384,83	61,11	0,02	31,05



**Figura 45.** Diagrama tipo van Krevelen para as amostras do testemunho Pinda 2-SP.

### 7.2.3 Comparação entre os testemunhos.

A partir dos parâmetros analíticos utilizados para a interpretação dos resultados da análise de pirólise *Rock-Eval*, dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, pode-se dizer que ambos apresentam níveis com excelente potencial de geração (valores superiores a 6 mg HC/g rocha), porém termicamente imaturos ( $T_{max}$  da Pirólise *Rock-Eval* menores do que 437°C) (TISSOT & WELTE, 1984).

Os valores de IP que alcançam valores de 0,4 indica que as amostras estão no final da janela de geração e, quando apresentam valores de 0,1 estão no início da janela de geração. Portanto, analisando os dois testemunhos pode-se dizer que os valores de IP estão condizentes com os outros resultados obtidos, sendo todas as amostras consideradas imaturas (PETERS, 1986).

A relação entre os resultados dos parâmetros organogeoquímicos dos testemunhos analisados estão dispostos nas figuras 46 e 47.

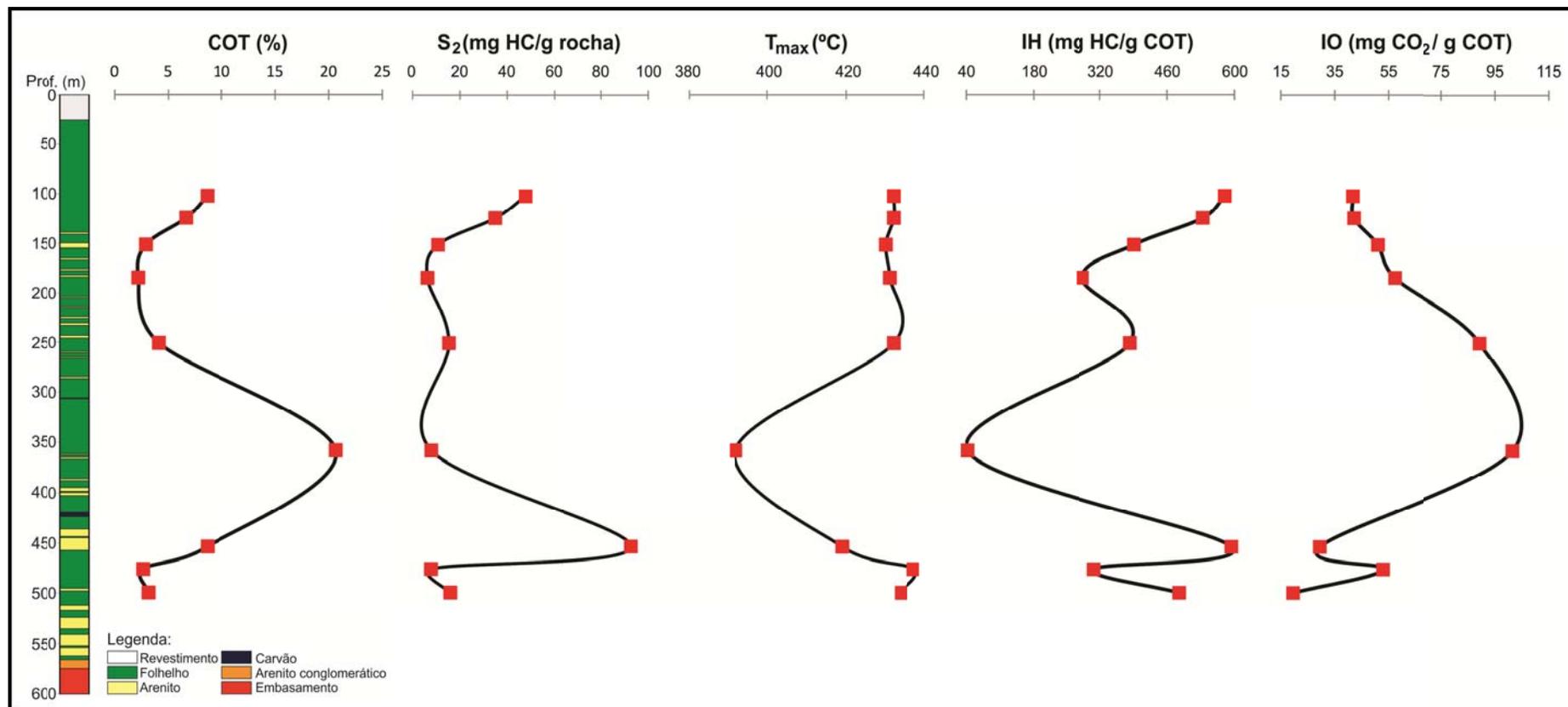


Figura 46. Relação dos resultados de COT e parâmetros da análise de Pirólise Rock-Eval do testemunho Pinda 1-SP.

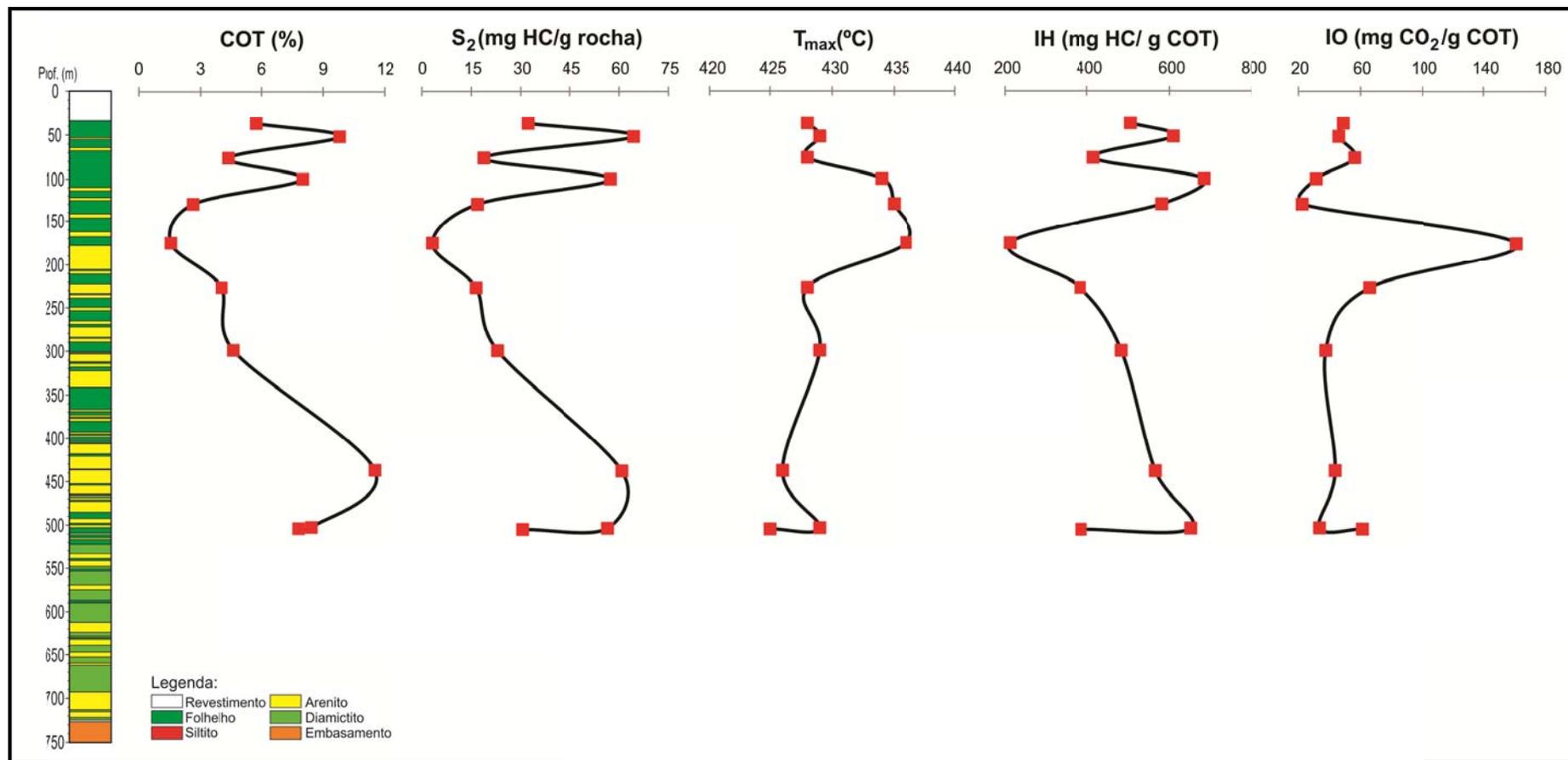


Figura 47. Relação dos resultados de COT e parâmetros da análise de Pirólise Rock-Eval do testemunho Pinda 2-SP.

### 7.3 Análise de Palinofácies

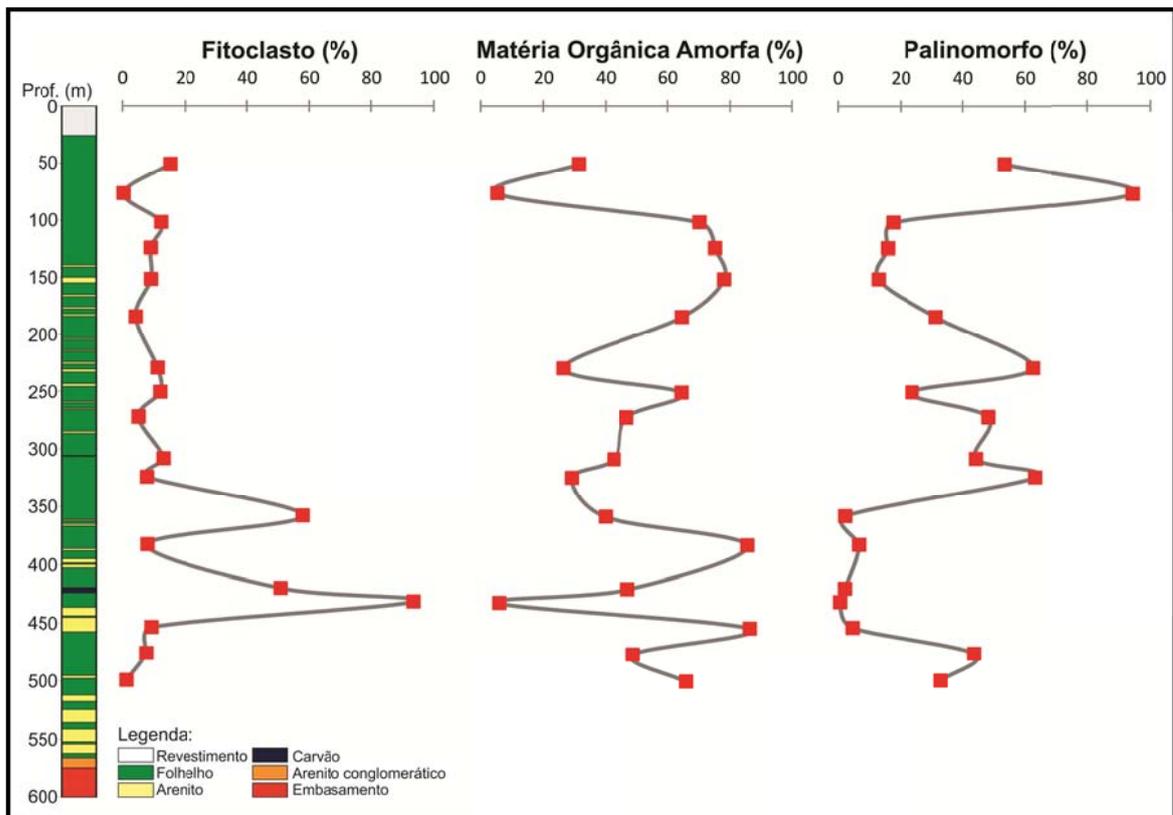
#### 7.3.1 Testemunho Pinda 1-SP

As amostras P9, P39 e P439 foram consideradas estéreis, devido à baixa recuperação de matéria orgânica.

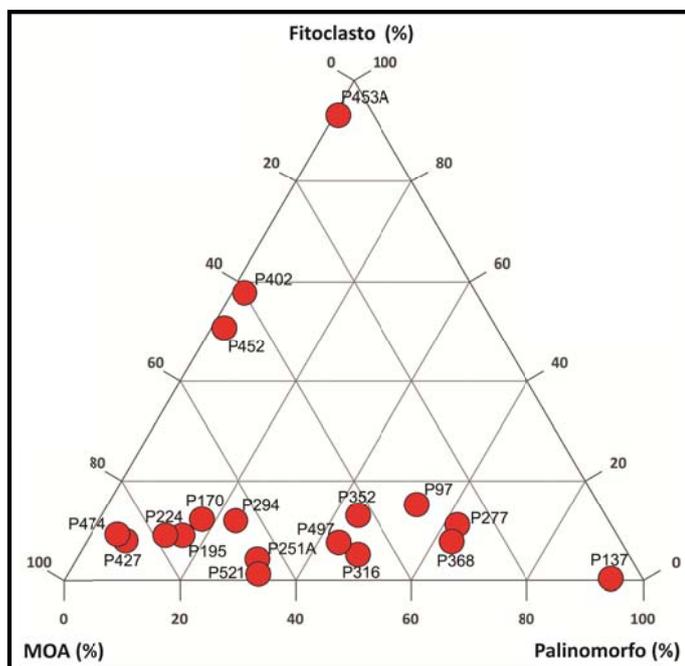
Na contagem dos componentes orgânicos particulados, das 18 amostras recuperadas do testemunho Pinda 1-SP, observa-se o predomínio do Grupo Matéria Orgânica Amorfa (MOA), com valores percentuais variando entre 5,3-87,1%, seguido do Grupo Palinomorfo, variando entre 0,6-94,4%, sendo este representado pelo subgrupo de microplâncton de água doce, principalmente algas *Chlorococcales* do gênero *Botryococcus* e, o menos representativo, o Grupo Fitoclasto, com valores percentuais variando entre 0,3-14,6%, com exceção das amostras P402, P452 e P453A (57,9%, 51,7% e 93,5%, respectivamente; Tabela 12; Figura 48 e 49; Tabela 13; Anexo II).

**Tabela 12.** Valores percentuais dos 3 principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof. (m)	COT (%)	Fitoclasto (%)	MOA (%)	Palinomorfo (%)
P 97	50,60	0,93	14,6	34,0	51,3
P 137	76,30	0,32	0,3	5,3	94,4
P 170	101,65	8,64	12,3	70,2	17,5
P 195	123,88	6,66	9,0	75,1	15,9
P 224	150,60	2,90	9,3	77,3	13,4
P 251 A	183,50	2,19	4,6	70,4	25,0
P 277	228,15	0,27	9,5	37,1	53,4
P 294	249,30	4,10	10,8	67,8	21,4
P 316	270,70	0,68	5,1	46,7	48,2
P 352	306,60	1,29	12,1	52,1	35,7
P 368	322,80	0,54	7,7	29,1	63,2
P 402	356,90	20,65	57,9	40,0	2,2
P 427	381,75	8,66	7,0	87,1	5,9
P 452	419,75	6,67	51,7	46,2	2,1
P 453 A	431,40	32,42	93,5	5,9	0,6
P 474	453,60	16,09	9,2	86,2	4,6
P 497	476,20	2,64	7,5	48,8	43,6
P 521	499,90	3,14	1,2	65,9	32,9
		<b>MIN.</b>	<b>0,3</b>	<b>5,3</b>	<b>0,6</b>
		<b>MAX.</b>	<b>93,5</b>	<b>87,1</b>	<b>94,4</b>



**Figura 48.** Gráfico binário demonstrando a variação percentual dos 3 principais grupos da matéria orgânica em relação a profundidade para o testemunho Pinda 1-SP.



**Figura 49.** Diagrama ternário com os valores percentuais dos 3 grupos principais da matéria orgânica das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

**Tabela 13.** Valores percentuais dos subgrupos dos principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 1-SP.

AMOSTRA	PROF. (m)	FITOCLASTO (%)											MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA (%)			PALINOMORFO (%)		
		Opaco			Não opaco								MOA homog densa	MOA homog dispersa	MOA heterog	Espor	Algas lacustre	
		Along	Equid	Corr	Bioestruturado				N Bio	Cut	Memb	Amorf					Botry	Pedi
List	Est	Band	Perf															
P 97	50,60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	4,2	3,0	6,6	0,0	0,0	14,0	20,0	1,8	26,0	23,6
P 137	76,30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	1,2	3,1	0,9	0,9	93,5	0,0
P 170	101,65	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0	6,1	70,2	0,0	0,0	3,1	12,8	1,7
P 195	123,88	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	0,0	0,3	3,6	34,1	41,0	0,0	3,6	10,2	2,1
P 224	150,60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,6	6,2	0,0	0,0	77,3	0,0	10,9	2,5	0,0
P 251 A	183,50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,3	0,0	0,0	70,4	0,0	8,2	12,8	4,0
P 277	228,15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	6,2	1,7	0,8	0,0	0,6	36,4	0,0	4,6	1,9	47,0
P 294	249,30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	8,0	0,0	2,0	0,0	0,0	67,8	0,0	5,1	1,7	14,5
P 316	270,70	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	4,1	0,0	4,9	41,8	0,0	9,0	16,8	22,4
P 352	306,60	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	7,9	0,7	3,1	0,0	0,0	48,1	4,0	8,1	1,9	25,7
P 368	322,80	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	6,1	0,0	0,0	29,1	0,0	2,1	2,9	58,1
P 402	356,90	0,0	0,0	0,0	1,0	1,9	0,0	0,0	10,4	0,0	0,5	44,1	37,0	2,9	0,0	1,9	0,0	0,2
P 427	381,75	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	1,7	3,4	2,5	58,1	26,4	0,8	0,6	4,5
P 452	419,75	0,6	0,9	0,3	1,8	1,2	0,3	0,0	4,2	0,0	0,3	42,0	46,2	0,0	0,0	1,5	0,6	0,0
P 453 A	431,40	0,0	0,0	0,0	0,6	40,1	0,0	0,0	15,0	10,9	0,0	26,8	5,9	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
P 474	453,60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,2	0,0	0,0	0,0	86,2	0,0	0,0	1,7	2,9	0,0
P 497	476,20	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,0	2,8	0,9	0,9	0,0	0,0	48,8	0,0	6,8	3,3	33,5
P 521	499,90	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3	1,2	64,7	0,0	0,6	10,0	22,4

Legenda:

Along - Alongado	List - Listrado	Perf - Perfurado	Memb - Membrana	Homog - homogênea	Botry - Botryococcus
Equid - Equidimensional	Est - Estriado	N Bio - Não bioestruturado	Amorf - Degradado	Heterog - heterogênea	Pedi - Pediatrism
Corr - Corroído	Band - Bandado	Cut - Cutícula	MOA - Matéria Orgânica Amorfa	Espor - Esporomorfo	

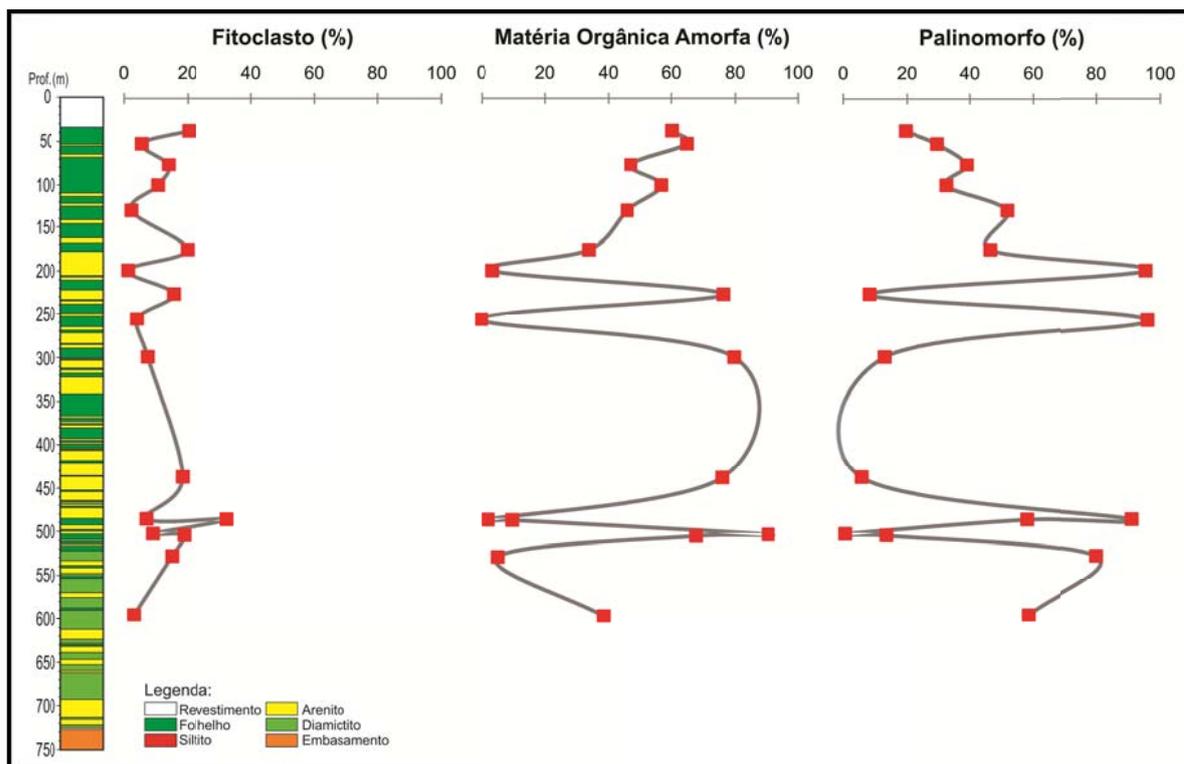
### 7.3.2 Testemunho Pinda 2-SP

As amostras P110, P132A, P159, P166, P180, P196, P199, P204 e P209 foram consideradas estéreis, devido à baixa recuperação da matéria orgânica.

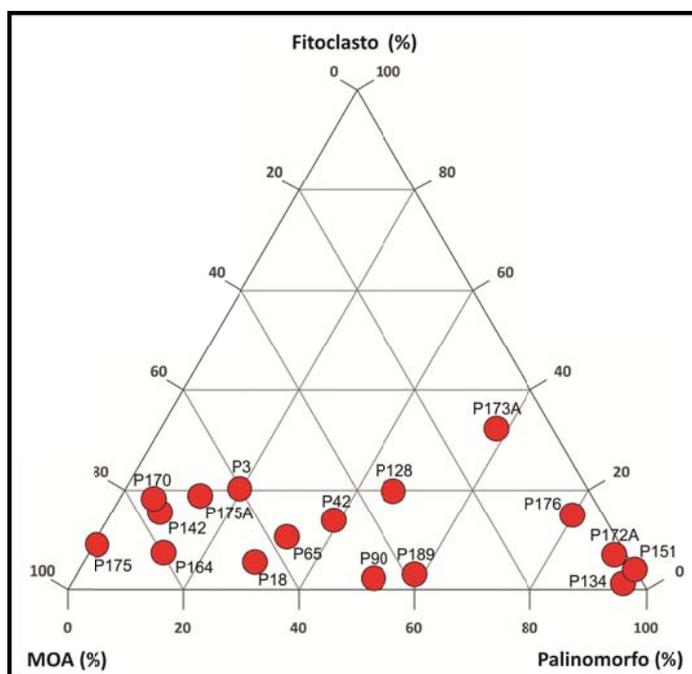
Na contagem dos componentes orgânicos particulados das 17 amostras recuperadas do testemunho Pinda 2-SP, observa-se a predominância do Grupo Matéria Orgânica Amorfa (MOA), alcançando valores percentuais até 90,4%, seguido do Grupo Palinomorfo, com variação percentual entre 0,6-96,0%, sendo representado principalmente pelo subgrupo das algas lacustres do gênero *Botryococcus* e, o menos representativo, o Grupo Fitoclasto, com valores percentuais entre 1,2-32,3% (Tabela 14; Figuras 50 e 51; Tabela 15; Anexo II).

**Tabela 14.** Valores percentuais dos 3 principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof. (m)	COT (%)	Fitoclasto (%)	MOA (%)	Palinomorfo (%)
P 3	37,20	5,74	20,3	60,2	19,5
P 18	52,35	9,80	5,5	64,8	29,7
P 42	76,90	4,39	13,9	47,0	39,0
P 65	101,00	8,00	10,6	56,8	32,6
P 90	130,00	2,63	2,3	46,0	51,8
P 128	175,25	1,55	19,8	33,8	46,4
P 134	199,10	0,25	1,2	3,4	95,4
P 142	226,60	4,04	15,5	76,2	8,2
P 151	255,70	0,12	4,0	0,0	96,0
P 164	299,60	4,63	7,4	79,7	12,9
P 170	437,95	11,51	18,3	75,9	5,8
P 172 A	486,15	0,16	7,0	2,0	91,0
P 173 A	486,75	0,55	32,3	9,7	58,0
P 175	503,30	8,42	9,0	90,4	0,6
P 175 A	504,85	7,80	18,9	67,7	13,4
P 176	528,90	0,13	15,0	5,2	79,8
P 189	596,55	0,05	3,1	38,4	58,5
		<b>MIN.</b>	<b>1,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,6</b>
		<b>MAX.</b>	<b>32,3</b>	<b>90,4</b>	<b>96,0</b>



**Figura 50.** Gráfico binário demonstrando a variação percentual dos 3 principais grupos da matéria orgânica em relação a profundidade para o testemunho Pinda 2-SP.



**Figura 51.** Diagrama ternário com os valores percentuais dos 3 grupos principais da matéria orgânica das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

**Tabela 15.** Valores percentuais dos subgrupos dos principais grupos da matéria orgânica do testemunho Pinda 2-SP.

AMOSTRA	PROF. (m)	FITOCLASTO (%)											MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA (%)			PALINOMORFO (%)		
		Opaco			Não opaco								MOA homog densa	MOA homog dispersa	MOA heterog	Espor	Algas lacustre	
		Along	Equid	Corr	Bioestruturado				N Bio	Cut	Memb	Amorf					Botry	Pedi
List	Est				Band	Perf												
P 3	37,20	0,0	0,0	0,0	0,4	1,7	0,0	0,0	5,1	0,9	2,3	10,0	51,3	8,8	0,0	5,1	14,5	0,0
P 18	52,35	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	1,8	0,3	0,0	2,1	17,1	47,8	0,0	2,6	23,4	3,7
P 42	76,90	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	7,6	2,8	0,9	1,2	38,3	8,7	0,0	13,2	19,4	6,4
P 65	101,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	8,7	0,5	0,0	1,1	40,8	16,0	0,0	1,9	29,6	1,1
P 90	130,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	46,0	0,0	8,7	42,7	0,3
P 128	175,25	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0	0,7	7,2	5,6	2,9	0,5	0,0	33,8	0,0	3,8	3,8	38,7
P 134	199,10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	3,4	0,0	0,9	93,5	0,9
P 142	226,60	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	11,3	3,0	0,0	0,0	22,9	53,4	0,0	3,0	4,0	1,2
P 151	255,70	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	1,2	92,2
P 164	299,60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	4,6	1,8	0,6	0,0	0,0	57,5	22,2	1,8	7,1	4,0
P 170	437,95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,3	0,3	0,0	6,7	61,0	0,0	14,9	4,3	1,5	0,0
P 172 A	486,15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	2,3	1,2	0,0	0,0	2,0	0,0	1,7	89,2	0,0
P 173 A	486,75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,2	12,2	6,6	0,3	0,0	9,7	0,0	29,2	28,2	0,6
P 175	503,30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,3	0,0	0,6	0,0	31,2	59,3	0,0	0,6	0,0	0,0
P 175 A	504,85	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	2,8	0,9	0,2	14,2	67,7	0,0	0,0	2,8	8,7	1,9
P 176	528,90	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,6	9,5	4,3	0,0	0,0	0,0	5,2	0,0	0,0	79,8	0,0
P 189	596,55	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	2,4	0,0	0,0	38,4	0,0	6,2	52,3	0,0

Legenda:

<b>Along</b> - Alongado	<b>List</b> - Listrado	<b>Perf</b> - Perfurado	<b>Memb</b> - Membrana	<b>Homog</b> - homogênea	<b>Botry</b> - <i>Botryococcus</i>
<b>Equid</b> - Equidimensional	<b>Est</b> - Estriado	<b>N Bio</b> - Não bioestruturado	<b>Amorf</b> - Degradado	<b>Heterog</b> - heterogênea	<b>Pedi</b> - <i>Pediastrum</i>
<b>Corr</b> - Corroído	<b>Band</b> - Bandado	<b>Cut</b> - Cutícula	<b>MOA</b> - Matéria Orgânica Amorfa	<b>Espor</b> - Esporomorfo	

### 7.3.3 Descrição dos componentes orgânicos particulados

De acordo com a contagem dos componentes orgânicos particulados e a interpretação dos gráficos ternários e binários citados anteriormente, observa-se nos dois testemunhos o predomínio do Grupo Matéria Orgânica Amorfa (MOA). Levando-se em consideração a coloração (tanto sob luz branca transmitida quanto fluorescência), homogeneidade ou heterogeneidade, forma e relevo, divide-se este grupo em 3 subgrupos: MOA homogênea de aspecto denso, MOA homogênea finamente dispersa e MOA heterogênea. Observa-se que estes subgrupos ocorrem de formas distintas, podendo ser derivada de bactéria (retrabalhamento e/ou produtividade orgânica), fitoplâncton, retrabalhamento de restos de vegetais superiores terrestres ou de algum agregado orgânico degradado. A MOA homogênea, de aspecto denso, apresenta sob luz branca transmitida coloração de castanho claro a escuro e, sob fluorescência, coloração amarelo-laranja de média a alta intensidade. Em alguns níveis, essa MOA consiste de matéria orgânica derivada de vegetais superiores terrestres, no qual sofreram retrabalhamento microbiológico sob condições redutoras (Estampas 1.1-1.6 e 2.1-2.6) e, em outros níveis, consiste de uma matéria orgânica estruturada intensamente fluorescente (elevado conteúdo de lipídio, baixo conteúdo de proteína e carboidrato), indicando uma provável origem bacteriana, sendo caracterizada como esteira microbiana. Neste caso, essa MOA é derivada da atividade microbiana de bactérias fotossintéticas - autotróficas (MENDONÇA FILHO *et al.*, 2010b) (Estampa 1.7-1.10 e 2.7-2.10). A MOA homogênea finamente dispersa exhibe, sob luz branca transmitida coloração castanho claro, chegando a ser translúcida e, sob fluorescência, variando de amarelo a amarelo-esverdeado (Estampa 1.11-1.16 e 2.11-2.16). Este tipo de MOA é caracterizado por ser, provavelmente, derivada do retrabalhamento de fitoplâncton. Já a MOA heterogênea exhibe, sob luz branca transmitida, coloração de castanho claro a escuro e, sob fluorescência, coloração amarela de baixa intensidade e, em determinados níveis ocorre com inclusões de palinóforos e/ou pirita (Estampa 1.17-1.20 e 2.17-2.20).

A elevada percentagem de MOA é característica de áreas com elevada preservação, devido às condições redutoras e de baixa energia, especialmente aquelas afastadas de áreas de atividade flúvio-deltaicas, na qual estão associadas a processos de diluição por esporóforos e fitoclastos (BUSTIN, 1988; TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO, 1999). Em fácies deltaicas proximais de baixa energia pode ser possível que algum material amorfo seja o produto da degradação de vegetais superiores (MENDONÇA FILHO, 1999). A intensidade da

fluorescência é controlada tanto pelas condições redox, dentro do qual ocorre a deposição da partícula, quanto as condições subóxicas-anóxicas no qual preservam os componentes lábeis da MOA que, por sua vez, são ricos em hidrogênio. E considera-se também que, a fluorescência é parcialmente controlada pela fonte planctônica. Com isso, altas percentagens de MOA com elevada fluorescência, reflete principalmente no aumento do nível de preservação dentro de condições redutoras e, em menor extensão, indicam sedimentação afastada de atividade flúvio-deltaica. Com relação às características da MOA heterogênea, leva-se em consideração a fluorescência da matriz das partículas que, por sua vez, sofrem degradação muito facilmente, sendo indicador de condições redox (TYSON,1995).

O segundo grupo mais representativo, o Grupo Palinomorfo, está essencialmente representado pelos subgrupos dos microplâncton de água doce e, pelo subgrupo terrestre, os esporomorfos. O subgrupo das algas lacustres do gênero *Botryococcus* apresenta-se sob luz branca transmitida variando de castanho claro a escuro e, sob fluorescência, exibe coloração variando entre amarela intensa a amarela-laranja (Estampa 3.1-3.8 e 4.1-4.8). Essas algas são típicas de lagos oligotróficos e, são encontradas em diversos tamanhos, podendo estar relacionado ao seu ciclo de vida ou, à variação de salinidade e luminosidade ou a existência de outro plâncton no paleoambiente, no qual foram depositadas (TYSON, 1995; BATTEN, 1996b). As algas verdes coloniais da ordem *Chlorococcales* são exclusivamente de água doce, encontradas em fácies lacustre, fluvial e deltaica, mas também podem ocorrer em paleoambiente temporariamente hipersalinos (HUNT, 1987; TYSON, 1995; BATTEN, 1996b).

Já as algas lacustres do gênero *Pediastrum* encontram-se, sob luz branca transmitida, translúcidas e, sob fluorescência, com coloração variando de esverdeada a amarela-esverdeada (Estampa 3.9-3.12 e 4.9-4.12). As algas *Pediastrum* são encontradas em lagos altamente produtivos e, essencialmente, eutróficos (TYSON, 1995). As algas *Botryococcus* e *Pediastrum* podem ocorrer conjuntamente, porém indicam preferências ecológicas distintas. A salinidade parece ser um fator significativo para ocorrência desses componentes, pois os *Botryococcus* suportam grandes variações de salinidade (organismos eurialinos) (BATTEN, 1996a; DEL PAPA *et al.*, 2002), enquanto que as algas *Pediastrum* são associadas à organismos estenohalinos. A utilização da razão *Botryococcus/Pediastrum* é de suma importância para interpretações paleoambientais, pois a ocorrência e, a abundância relativa de cada gênero, dependem dos fatores que controlam o desenvolvimento desses organismos (TYSON, 1995).

Outro subgrupo, dentro do Grupo Palinomorfo, é o dos esporomorfos (grãos de pólen e esporos) que de um modo geral, encontram-se sob luz branca transmitida, com coloração variando de castanho claro a castanho escuro e, sob fluorescência, exibindo coloração de amarelo a amarelo-laranja (Estampa 3.13-3.16 e 4.13-4.18). Também observa-se tétrades, aglomerados de esporomorfos e *Azollas* (máscula de esporos de pteridófito aquática) (Estampa 3.17-3.20 e 4.19-4.20). Em ambientes mais distais, de baixa energia e moderadamente oxidantes, a assembleia de palinomorfos apresenta valores percentuais mais elevados de esporomorfos (esporos e grãos de pólen). Os grãos de pólen são considerados mais flutuantes e podem ser transportados por longas distâncias, principalmente pela água e vento, sendo encontrados em áreas mais distais e, os esporos são, frequentemente, encontrados mais próximos às áreas fontes devido à sua ornamentação (TYSON, 1995). Uma assembleia de esporos, principalmente os de parede espessa e ornamentados, indicam deposição próxima à área fonte, sendo comumente encontrada em fácies deltaicas pantanosas (turfeiras) (DENISON & FOWLER, 1980).

O Grupo Fitoclasto é o menos representativo, no qual observa-se o predomínio do subgrupo fitoclasto não-opaco bioestruturado e não bioestruturado. Essas partículas encontram-se, sob luz branca transmitida, com coloração variando de castanho claro a escuro, não exibindo fluorescência e bastante degradadas. No testemunho Pinda 1-SP foi encontrado um nível carbonizado, compreendendo as amostras P452 e P453A, com profundidades variando de 431,40 a 419,75m. Na amostra P452 ocorre um baixo percentual do subgrupo fitoclasto opaco, no qual encontra-se em estado preservado e, a amostra P453A apresenta elevado percentual de fitoclasto não-opaco bioestruturado do tipo estriado preservado, indicando possivelmente, rápida deposição e conseqüente preservação das partículas (Estampa 5.1-5.8 e 6.1-6.6). Também foi observado, em menor quantidade, o subgrupo fitoclasto amorfizado que, sob luz branca transmitida, ocorre com coloração castanho escuro e, sob fluorescência, exibe coloração amarelo-laranja (Estampa 5.9-5.12 e 6.7-6.12). As cutículas e membranas ocorrem com o menor percentual dentro do Grupo Fitoclasto.

As cutículas encontram-se, sob luz branca transmitida, com coloração variando de castanho claro a escuro e, sob fluorescência, exibe coloração amarelo-laranja, podendo ser observado, em algumas amostras, estômatos preservados, indicando clima úmido e, proximidade da área fonte. Já as membranas, sob luz branca transmitida, ocorrem com aparência translúcida e, sob fluorescência, exibe coloração variando de amarela a amarelo-esverdeado (Estampa 5.13-5.20 e 6.13-6.12).

A dominância dos fitoclastos em assembleias de querogênio ocorre devido à combinação da natureza proximal da fácies, às condições geralmente óxicas e, à resistência relativamente elevada de tecidos lignificados. E, o decréscimo no percentual destes componentes, está relacionado ao afastamento de áreas proximais, ocorrendo juntamente com o aumento na diluição por palinomorfos ou matéria orgânica amorfa (TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO *et al.*, 2010a). Com relação aos fitoclastos opacos, sua ocorrência é considerada um resultado da alteração do aporte terrestre, refletindo flutuações sazonais na coluna d'água, o que permite exposição e, sua conseqüente oxidação durante o transporte (TYSON, 1995), além dos processos de combustão e, processo de carbonificação (pirólise natural) dos componentes (TYSON, 1995). O aumento no percentual de cutículas é comum em ambientes terrestres proximais, quando as condições de energia são particularmente baixas, especialmente em camadas no qual se encontram deposição de vegetais *in situ* (TYSON, 1995).

## 7.4 Tratamento estatístico

### 7.4.1 Testemunho Pinda 1-SP

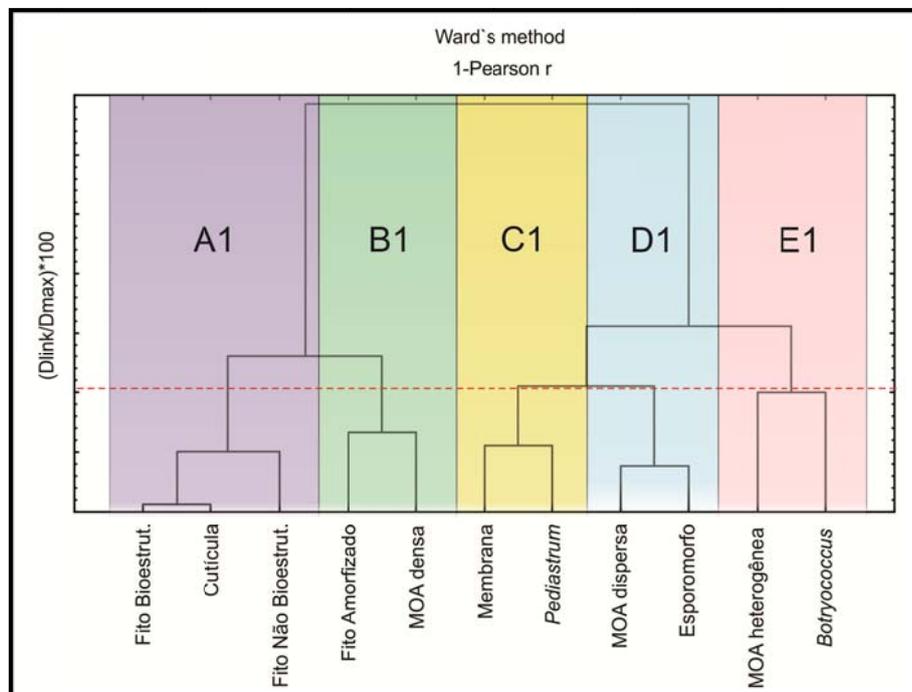
Para auxiliar na interpretação dos resultados da Análise de Palinofácies, foi realizado o tratamento estatístico dos dados. Esses, por sua vez, foram submetidos à análise de agrupamento (*cluster*) - *modo-R* e coeficiente de correlação 1-Pearson-*r* (para os grupos e subgrupos da matéria orgânica particulada em relação à sua origem) e, análise de agrupamento - *modo-Q* (para verificação das similaridades entre as amostras). Os parâmetros utilizados para determinar o grau de similaridade entre as amostras e os componentes orgânicos particulados, foram os valores de abundância relativa dos componentes orgânicos particulados (fitoclasto não-opaco bioestruturado; fitoclasto não-opaco não-bioestruturado; fitoclasto amorfizado; cutícula; membrana; MOA homogênea de aspecto denso; MOA homogênea finamente dispersa; MOA heterogênea; esporomorfos; e algas lacustres dos gêneros *Botryococcus* e *Pediastrum*).

Na análise de agrupamento *modo-R*, o dendrograma foi subdividido em 5 Associações de Palinofácies (A1, B1, C1, D1 e E1), considerando-se o maior grau de similaridade dos

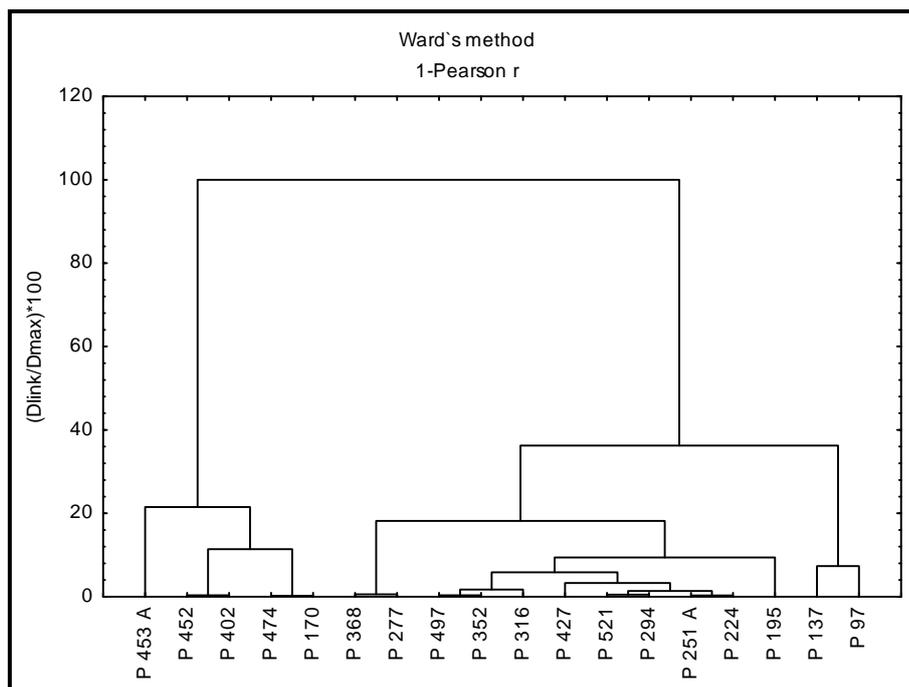
componentes particulados da matéria orgânica, em relação à sua origem (Tabela 16; Figura 52). E, na análise do agrupamento *modo-Q*, observa-se que as amostras foram agrupadas de acordo com a abundância relativa dos subgrupos da matéria orgânica, podendo assim auxiliar na subdivisão dos intervalos (Figura 53).

**Tabela 16.** Descrição das Associações de Palinofácies das amostras do testemunho Pinda 1-SP geradas no tratamento estatístico *modo-R*.

ASSOCIAÇÃO DE PALINOFÁCIES	DESCRIÇÃO
<b>A1</b>	Fitoclasto não-opaco bioestruturado; fitoclasto não-opaco não bioestruturado e cutícula.
<b>B1</b>	Fitoclasto amorfizado e MOA homogênea de aspecto denso.
<b>C1</b>	Membranas e algas lacustres do gênero <i>Pediastrum</i> .
<b>D1</b>	MOA homogênea finamente dispersa e esporomorfos.
<b>E1</b>	MOA heterogênea e algas lacustres do gênero <i>Botryococcus</i> .



**Figura 52.** Dendrograma gerado pela análise de agrupamento *modo-R* das amostras do testemunho Pinda1-SP.



**Figura 53.** Dendrogramas gerado pela análise de agrupamento modo-Q e modo-R das amostras do testemunha Pinda1-SP.

- **Associação de Palinofácies A1** - amostra P453A (431,40m).

Esta Associação de Palinofácies está composta apenas pelos componentes lenhosos do Grupo Fitoclasto, representados pelo subgrupo do fitoclasto não-opaco bioestruturado (40,7%), seguido do subgrupo do fitoclasto não-opaco não bioestruturado (15,0%) e, ocorre também 10,9% de cutículas, em relação a matéria orgânica total (Tabela 17).

- **Associação de Palinofácies B1** - amostras P170 (101,65m); P402 (356,90m); P452 (419,75m) e P474 (453,60m).

Associação composta pelo Grupo MOA (produto do retrabalhamento pela ação bacteriana da matéria orgânica), representado pelo subgrupo da MOA homogênea de aspecto denso, (provavelmente derivado do retrabalhamento de vegetais superiores terrestres), no qual ocorre com valores percentuais variando entre 37,0-86,2%. E pelo Grupo Fitoclasto, com o predomínio do subgrupo do fitoclasto amorfizado, alcançando valores percentuais até 44,1%, em relação à matéria orgânica total (Tabela 17).

- **Associação de Palinofácies C1** - amostras P277 (228,15m) e P368 (322,80m).

Nesta associação ocorre a predominância do Grupo Palinomorfo representada pelas algas lacustres do gênero *Pediastrum*, com altos valores percentuais variando entre 47,0-58,1%. E o Grupo Fitoclasto, ocorrendo com baixos valores percentuais de membranas, entre 0,8%-6,1%, em relação à matéria orgânica total (Tabela 17).

- **Associação de Palinofácies D1** - amostras P195 (123,88m); P224 (150,60m); P251A (183,50m); P294 (249,30m); P316 (270,70m); P352 (306,60m); P427 (381,75m); P497 (476,20m) e P521 (499,90m).

Esta associação é composta pelo Grupo MOA, na qual está representada pela MOA homogênea finamente dispersa, com valores percentuais variando entre 41,0-77,3%. E pelos componentes continentais do Grupo Palinomorfo de origem terrestre, representados pelos esporomorfos, com valores percentuais entre 0,6-10,9%, em relação a matéria orgânica total (Tabela 17).

- **Associação de Palinofácies E1** - amostras P97 (50,60m) e P137 (76,30m).

Nesta associação ocorre a predominância de componentes continentais lacustres do Grupo Palinomorfo representado pelos *Botryococcus*, com altas variações percentuais, entre 26,0-93,5%. E pelo Grupo MOA, representado pela MOA heterogênea, com percentuais entre 0,9-20,0%, em relação à matéria orgânica total (Tabela 17).

Através da análise do dendrograma *modo-Q* e, da variação dos grupos e subgrupos da matéria orgânica, juntamente com as associações geradas de acordo com o agrupamento *modo-R*, pode-se subdividir o testemunho Pinda 1-SP em 6 intervalos, detalhados da base para o topo, proporcionando assim, uma possível caracterização paleoambiental. Estes intervalos obtidos são importantes para visualização das mudanças nos parâmetros palinofaciológicos ao longo do testemunho.

Tabela 17. Relação dos percentuais entre dados organofaciológicos das amostras pertencentes ao testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof.(m)	FB	FNB	Cut.	Mem.	F. Amorf.	MOA disp.	MOA densa	MOA het.	Esp.	Botry.	Pedi.	Ass. Palino.	INTER.
P 97	50,60	0,9	4,2	3,0	6,6	0,0	14,0	0,0	20,0	1,8	26,0	23,6	E1	6
P 137	76,30	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	3,1	1,2	0,9	0,9	93,5	0,0	E1	
P 170	101,65	0,0	6,1	0,0	0,0	6,1	0,0	70,2	0,0	3,1	12,8	1,7	B1	5
P 195	123,88	0,0	5,1	0,0	0,3	3,6	41,0	34,1	0,0	3,6	10,2	2,1	D1	
P 224	150,60	0,0	1,6	1,6	6,2	0,0	77,3	0,0	0,0	10,9	2,5	0,0	D1	
P 251 A	183,50	0,0	4,3	0,0	0,3	0,0	70,4	0,0	0,0	8,2	12,8	4,0	D1	
P 277	228,15	0,8	6,2	1,7	0,8	0,0	36,4	0,6	0,0	4,6	1,9	47,0	C1	
P 294	249,30	0,9	8,0	0,0	2,0	0,0	67,8	0,0	0,0	5,1	1,7	14,5	D1	4
P 316	270,70	0,0	0,0	1,0	4,1	0,0	41,8	4,9	0,0	9,0	16,8	22,4	D1	
P 352	306,60	0,5	7,9	0,7	3,1	0,0	48,1	0,0	4,0	8,1	1,9	25,7	D1	
P 368	322,80	0,0	1,6	0,0	6,1	0,0	29,1	0,0	0,0	2,1	2,9	58,1	C1	
P 402	356,90	2,9	10,4	0,0	0,5	44,1	2,9	37,0	0,0	1,9	0,0	0,2	B1	3
P 427	381,75	0,6	1,4	0,0	1,7	3,4	58,1	2,5	26,4	0,8	0,6	4,5	D1	
P 452	419,75	3,3	4,2	0,0	0,3	42,0	0,0	46,2	0,0	1,5	0,6	0,0	B1	2
P 453 A	431,40	40,7	15,0	10,9	0,0	26,8	0,0	5,9	0,0	0,6	0,0	0,0	A1	
P 474	453,60	0,0	9,2	0,0	0,0	0,0	0,0	86,2	0,0	1,7	2,9	0,0	B1	1
P 497	476,20	2,8	2,8	0,9	0,9	0,0	48,8	0,0	0,0	6,8	3,3	33,5	D1	
P 521	499,90	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3	64,7	1,2	0,0	0,6	10,0	22,4	D1	

Legenda:

Ass Palino - Associação Palinofácies	Cut. - Cutícula	F. Amorf. - Fitoclasto Amorfizado	Mem. - Membrana	Esp - Esporomorfo	Botry- Botryococcus
FNB - Fitoclasto não bioestruturado	FB - Fitoclasto Bioestruturado	MOA - Matéria Orgânica Amorfa	Pedi - Pediatrism	Het. - Heterogênea	Disp. - dispersa

## ❖ Caracterização paleoambiental

O **Intervalo 1** (499,90-453,60m) é composto pelas **Associações de Palinofácies D1 e B1**. A elevada ocorrência do Grupo MOA, principalmente do subgrupo MOA homogênea finamente dispersa, é característica de áreas afastadas de influência flúvio-deltaica, na qual ocorre a preservação da matéria orgânica, devido às condições mais redutoras (subóxica-anóxica), de baixa energia e/ou estagnado e consequente diminuição da lâmina d'água (clima mais árido). As algas do gênero *Pediastrum* encontram-se preservadas, provavelmente devido às condições paleoambientais mais propícias à proliferação de organismos estenohalinos. A ocorrência dos subgrupos de esporomorfo e fitoclasto não-opaco, observado ao longo do intervalo, pode indicar que o transporte destas partículas ocorreu devido ao aporte fluvial e/ou variações climáticas (vento, chuva), indicando um clima mais úmido. Pode-se dizer que, a coluna d'água inicia um processo de oxigenação, onde ocorre o consequente aumento de *Pediastrum* e diminuição de *Botryococcus*, já que ambas não são simultaneamente abundantes, indicando preferências ecológicas distintas. Observa-se a ocorrência de cutículas oxidadas e degradadas que, sob fluorescência, exibem coloração laranja, corroborando com a ideia de mudanças paleoambientais. O topo do intervalo está representado pelo subgrupo da MOA homogênea de aspecto denso. Sua preservação ocorre após um período de influência flúvio-deltaica (clima mais úmido), com deposição de componentes lenhosos, seguido de calmaria, no qual tais componentes sofrem retrabalhamento, indicando um ambiente anóxico, com diminuição da lâmina d'água (clima mais árido) (Tabela 17; Figura 54).

O **Intervalo 2** (431,40-419,75m) é composto pelas **Associações de Palinofácies A1 e B1**. Com relação ao Intervalo 1, observa-se um considerável aumento na deposição de fitoclastos não-opacos, indicando condições mais óxicas e, proximidade de áreas fluvio-deltaicas. Na base deste intervalo, ocorre predomínio de fitoclasto não-opaco bioestruturado preservado. A ocorrência deste componente, juntamente com baixos valores percentuais dos esporomorfos e, ausência de algas lacustres, indica um alto fluxo fluvial com rápida deposição e, baixa produtividade orgânica, preservando assim os componentes lenhosos no paleoambiente. E, o topo deste intervalo é representado pela MOA homogênea de aspecto mais denso e, pelo subgrupo fitoclasto amorfizado. Pode-se dizer que ocorre uma variação climática, provavelmente de úmido para árido, indicando um paleoambiente subóxico-anóxico

de baixa energia, conseqüente diminuição da lâmina d'água e, com aumento da produtividade orgânica (presença de alga lacustre). As amostras deste intervalo encontram-se sob estado carbonizado e, podem indicar com condições redutoras sujeita a processo de lenta decomposição orgânica. Portanto, o mesmo pode estar relacionado a um ambiente pantanoso (turfeira), uma vez que apresenta elevada concentração de matéria orgânica (Tabela 17; Figura 54).

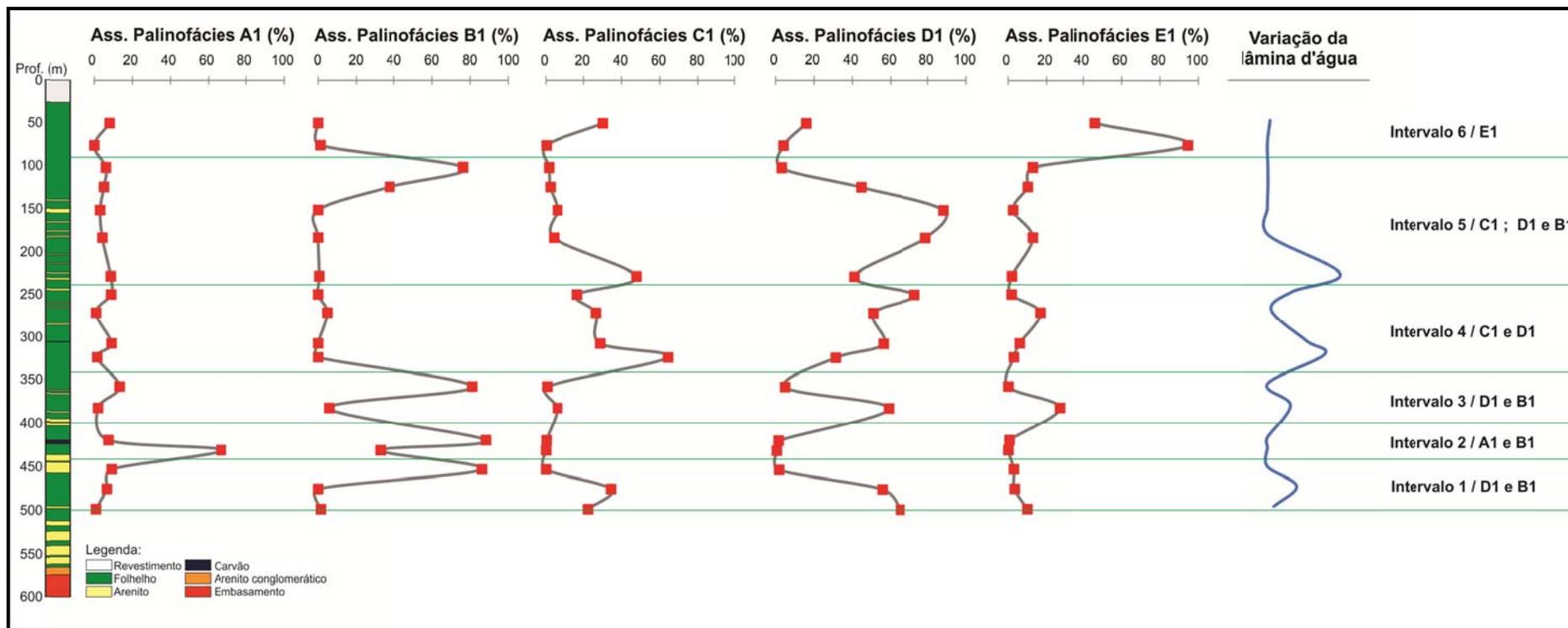
O **Intervalo 3** (381,75-456,90m) é composto pelas **Associações de Palinofácies D1 e B1**. Este intervalo é correlacionável com o Intervalo 1, dito anteriormente. A ocorrência do subgrupo MOA homogênea finamente dispersa, na base do intervalo, caracteriza um ambiente de alta preservação devido às condições redutoras e, indica um possível paleoambiente deposicional de baixa energia, com baixa lâmina d'água e condições subóxia-anóxica, afastadas de áreas de atividade flúvio-deltaica. Também foi observado a ocorrência do subgrupo da MOA heterogênea exibindo, sob fluorescência, coloração amarelo-laranja, indicando um processo de oxidação, já que, a matriz da MOA é facilmente oxidada. No topo do intervalo observa-se o aumento do subgrupo do fitoclasto não-opaco indicando aumento da atividade flúvio-deltaica e condições mais óxicas. A ocorrência destes componentes lenhosos, juntamente com a MOA homogênea de aspecto denso e, o subgrupo do fitoclasto amorfizado, pode indicar um período de calma após o elevado fluxo fluvial. A elevada ocorrência de fitoclastos amorfizados pode indicar um ambiente mais alcalino e, a presença da MOA de aspecto denso indica coluna d'água mais salina (variando de salino a hipersalino), com baixa lâmina d'água e, provavelmente, com elevada atividade microbiológica (Tabela 17; Figura 54).

O **Intervalo 4** (322,80-249,30m) é composto pelas **Associações de Palinofácies C1 e D1**. A presença de *Pediastrum*, ao longo do intervalo, indica uma variação da lâmina d'água, quando comparado ao intervalo anterior. Essas algas, associadas a ocorrência de componentes lenhosos (fitoclastos não-opacos, membranas e cutículas), indicam o aumento do aporte fluvial, de clima mais úmido, ocasionando o aumento de nutrientes, diminuição da salinidade e luminosidade e, aumento da produtividade primária, sendo este um paleoambiente propício para a proliferação de algas do gênero *Pediastrum* (organismos estenohalinos). O aumento da MOA homogênea finamente dispersa, observado ao longo do intervalo, pode estar

relacionado à processos de amorfização desses micropalânctons, devido à mudanças ocorridas no ambiente. Essa decomposição está relacionada com a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água, tornando-a subóxica-anóxica, aumento da luminosidade e, variações de salinidade e nutrientes. A diversidade do material palinológico pode ser indicativo do aumento da atividade flúvio-deltaica, devido à presença de esporos ornamentados, tétrades e *Azolla*, indicando rápida deposição em ambiente mais proximal e, grãos de pólen bissacados (deposição mais distal), sendo estes componentes típicos de clima úmido (Tabela 17; Figura 54).

O **Intervalo 5** (228,15-101,65m) é composto pelas **Associações de Palinofácies C1, D1 e B1**. Este intervalo apresenta as mesmas características do intervalo anterior, apresentando elevada ocorrência de *Pediastrum* e MOA finamente dispersa (levando-se em consideração que a amostra P277, na base do intervalo, apresenta 47,0% do total da matéria orgânica), ao longo do intervalo. Porém, no topo deste intervalo, no qual é representado pela amostra P170 (101,65m), observa-se elevada ocorrência da MOA de aspecto denso. Este componente particulado, possivelmente derivado do retrabalhamento de vegetais superiores terrestres, pode indicar um ambiente de baixa energia após um período de alta atividade flúvio-deltaica, ocorrendo estratificação da coluna d'água, conseqüente aumento da salinidade e luminosidade e, diluição do oxigênio. O aumento de *Botryococcus* e, conseqüente, diminuição de *Pediastrum*, corroboram com essa mudança do estado trófico da coluna d'água, variando de eutrófico para oligotrófico (Tabela 17; Figura 54).

O **Intervalo 6** (76,30 a 50,60m) é composto pela **Associação de Palinofácies E1**. A base desse intervalo é representada pela elevada ocorrência de *Botryococcus*. Esta elevada abundância indica um paleoambiente de baixa energia, com baixa lâmina d'água, elevada luminosidade, altas taxas de evaporação (clima mais árido) e, conseqüente aumento na concentração da salinidade, sendo este um ambiente propício para a proliferação de organismos eurihalinos. No topo, observa-se uma maior diversidade dos componentes palinológicos, com uma diminuição de *Botryococcus* e, conseqüente aumento de *Pediastrum*, indicando aumento da atividade flúvio-deltaica, com variação das condições tróficas da coluna d'água (oligotrófico para eutrófico). A presença dos componentes lenhosos também indica um aumento na atividade flúvio-deltaica. Ao longo do intervalo, observa-se a presença de MOA homogênea finamente dispersa e, da MOA heterogênea, corroborando com o aumento da oxigenação da lâmina d'água (Tabela 17; Figura 54).



**Figura 54.** Variação dos parâmetros organofaciológicos das Associações de Palino fácies, subdividindo-os em intervalos e mostrando a variação da lâmina d'água, das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

#### 7.4.2 Testemunho Pinda 2-SP

Assim como no testemunho Pinda 1-SP, para auxiliar na interpretação dos resultados da Análise de Palinofácies, foi realizado o tratamento estatístico para o testemunho Pinda 2-SP. Os dados foram submetidos à análise de agrupamento (*cluster*) - *modo-R* e coeficiente de correlação 1-Pearson-*r* (para os grupos e subgrupos da matéria orgânica particulada em relação à sua origem) e, análise de agrupamento - *modo-Q* (para verificação das similaridades entre as amostras). Os parâmetros utilizados para determinar o grau de similaridade entre as amostras e os componentes orgânicos particulados, foram os valores de abundância relativa dos componentes orgânicos particulados (fitoclasto não-opaco; fitoclasto amorfizado; cutícula total; membrana; MOA homogênea de aspecto denso; MOA homogênea finamente dispersa; MOA heterogênea; esporomorfos e, as algas lacustres de água doce dos gêneros *Botryococcus* e *Pediastrum*).

Na análise de agrupamento *modo-R*, o dendrograma foi subdividido em 5 Associações de Palinofácies (A2, B2, C2, D2 e E2), considerando-se o maior grau de similaridade dos componentes particulados da matéria orgânica, em relação à sua origem (Tabela 18; Figuras 55). Na análise do agrupamento *modo-Q*, observa-se que as amostras foram agrupadas de acordo com a abundância relativa dos subgrupos da matéria orgânica, podendo assim auxiliar na subdivisão dos intervalos (Figura 56).

**Tabela 18.** Descrição das Associações de Palinofácies das amostras do testemunho Pinda 2-SP geradas no tratamento estatístico *modo-R*.

ASSOCIAÇÃO DE PALINOFÁCIES	DESCRIÇÃO
<b>A2</b>	Fitoclasto não-opaco; cutícula; membranas; componentes continentais terrestres (esporomorfos).
<b>B2</b>	Componentes continentais lacustres (algas do gênero <i>Pediastrum</i> ).
<b>C2</b>	MOA heterogênea e MOA homogênea finamente dispersa.
<b>D2</b>	Componentes continentais lacustres (algas do gênero <i>Botryococcus</i> ).
<b>E2</b>	MOA homogênea de aspecto denso e fitoclasto amorfizado.

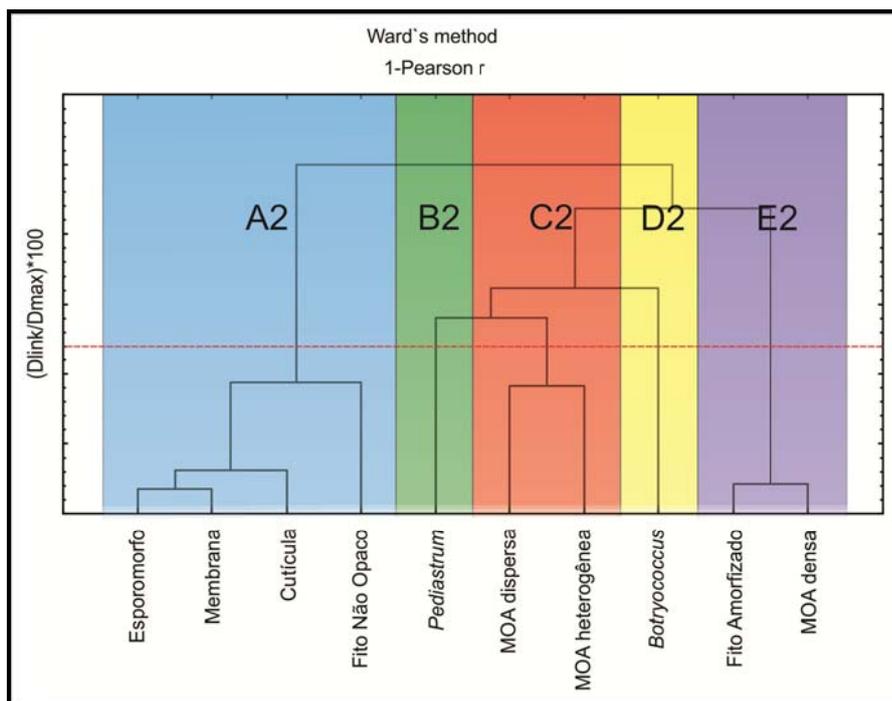


Figura 55. Dendrograma gerado pela análise de agrupamento modo-R das amostras do testemunho Pinda2-SP.

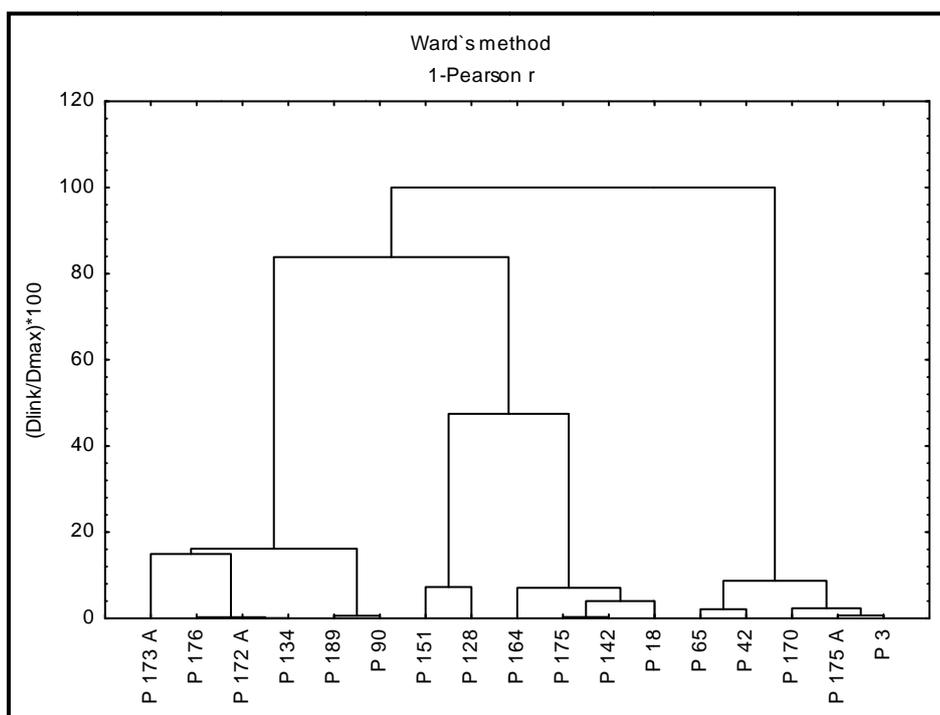


Figura 56. Dendrograma gerado pela análise de agrupamento modo-Q das amostras do testemunho Pinda2-SP.

- **Associação de Palinofácies A2** - amostra P173A (486,75m).

Esta associação é composta pelos componentes continentais de origem terrestre do Grupo Palinomorfo, representado pelos esporomorfos (29,2%). Também é representada pelo Grupo Fitoclasto, subgrupo do fitoclasto não-opaco (13,2%), cutículas e membranas (12,2% e 6,6%, respectivamente), em relação à matéria orgânica total (Tabela 19).

- **Associação de Palinofácies B2** - amostras P128 (175,25m) e P151 (255,70m).

Esta associação é composta pelo Grupo Palinomorfo, representado pelas algas lacustres do gênero *Pediastrum*, com uma elevada variação nos valores percentuais, entre 38,7-92,2%, em relação à matéria orgânica total (Tabela 19).

- **Associação de Palinofácies C2** - amostras P18 (52,35m); P90 (130,00m); P142 (226,60m); P164 (299,60m) e P175 (503,30m).

Esta associação é representada pelos componentes do Grupo MOA, representado principalmente pelo subgrupo da MOA homogênea finamente dispersa, com valores percentuais variando entre 46,0-59,3% e, pelo subgrupo MOA heterogênea, porém ocorrendo somente na amostra P164 (22,2%), em relação à matéria orgânica total (Tabela 19).

- **Associação de Palinofácies D2** - amostras P134 (199,10m); P172A (486,15m); P176 (528,90m) e P189 (596,55m).

Associação composta pelos componentes continentais lacustres do Grupo Palinomorfo representado pelas algas do gênero *Botryococcus*, com valores percentuais variando entre 52,3-93,5%, em relação à matéria orgânica total (Tabela 19).

- **Associação de Palinofácies E2** - amostras P3 (37,20m); P42 (76,90m); P65 (101,00 m); P170 (437,95m) e P175A (504,85m). Esta associação é representada pelos componentes do Grupo MOA, principalmente o subgrupo MOA homogênea de aspecto denso, com valores variando entre 38,3-67,7% e, componentes lenhosos do Grupo Fitoclasto, representado pelo fitoclasto amorfizado (1,1-14,2%), em relação à matéria orgânica total (Tabela 19).

**Tabela 19.** Relação dos percentuais entre dados organofaciológicos das amostras pertencentes ao testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof. (m)	FNO	Cut.	Mem.	F. Amorf.	MOA disp.	MOA densa	MOA het.	Esp.	Botry.	Pedi.	Ass. Palino.	INTER.
P 3	37,20	7,1	0,9	2,3	10,0	8,8	51,3	0,0	5,1	14,5	0,0	E2	5
P 18	52,35	3,1	0,3	0,0	2,1	47,8	17,1	0,0	2,6	23,4	3,7	C2	
P 42	76,90	9,0	2,8	0,9	1,2	8,7	38,3	0,0	13,2	19,4	6,4	E2	
P 65	101,00	9,0	0,5	0,0	1,1	16,0	40,8	0,0	1,9	29,6	1,1	E2	
P 90	130,00	0,0	0,0	2,3	0,0	46,0	0,0	0,0	8,7	42,7	0,3	C2	4
P 128	175,25	10,8	5,6	2,9	0,5	33,8	0,0	0,0	3,8	3,8	38,7	B2	
P 134	199,10	0,9	0,0	0,3	0,0	3,4	0,0	0,0	0,9	93,5	0,9	D2	
P 142	226,60	12,5	3,0	0,0	0,0	53,4	22,9	0,0	3,0	4,0	1,2	C2	3
P 151	255,70	2,9	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	1,2	92,2	B2	
P 164	299,60	4,9	1,8	0,6	0,0	57,5	0,0	22,2	1,8	7,1	4,0	C2	
P 170	437,95	11,3	0,3	0,0	6,7	0,0	61,0	14,9	4,3	1,5	0,0	E2	2
P 172 A	486,15	3,5	2,3	1,2	0,0	2,0	0,0	0,0	1,7	89,2	0,0	D2	
P 173 A	486,75	13,2	12,2	6,6	0,3	9,7	0,0	0,0	29,2	28,2	0,6	A2	
P 175	503,30	8,3	0,0	0,6	0,0	59,3	31,2	0,0	0,6	0,0	0,0	C2	1
P 175 A	504,85	3,5	0,9	0,2	14,2	0,0	67,7	0,0	2,8	8,7	1,9	E2	
P 176	528,90	10,7	4,3	0,0	0,0	5,2	0,0	0,0	0,0	79,8	0,0	D2	
P 189	596,55	0,2	0,4	2,4	0,0	38,4	0,0	0,0	6,2	52,3	0,0	D2	

Legenda:

Ass Palino - Associação Palinofácies	Cut. - Cutícula	Esp - Esporomorfo	MOA – Matéria Orgânica Amorfa	F. Amorf. – Fitoclasto Amorfizado	Disp. – Finamente dispersa
FNO - Fitoclasto nãoopaco	Memb - Membrana	Pedi - <i>Pediastrum</i>	Botry- <i>Botryococcus</i>	Het. - Heterogênea	

Através da análise do dendrograma *modo-Q* e da variação dos grupos e subgrupos da matéria orgânica, juntamente com as associações geradas de acordo com o agrupamento *modo-R*, pode-se subdividir o testemunho Pinda 2-SP em 5 intervalos, detalhados da base para o topo, proporcionando assim, uma possível caracterização paleoambiental. Estes intervalos obtidos são importantes para visualização das mudanças nos parâmetros palinofaciológicos ao longo do testemunho.

#### ❖ Caracterização paleoambiental

O **Intervalo 1** (596,55-503,30m) é constituído pelas **Associações de Palinofácies D2, E2 e C2**. A elevada ocorrência do subgrupo das algas lacustres do gênero *Botryococcus*, na base do intervalo, indica paleoambiente de baixa energia, sem perturbações, de clima árido, com altas taxas de evaporação, conseqüente diminuição da lâmina d'água e, aumento da luminosidade, permitindo o desenvolvimento de organismos eurihalinos. A presença do subgrupo da MOA finamente dispersa, derivada do retrabalhamento bacteriano e/ou fitoplâncton, também foi identificada na base do intervalo, indicando um ambiente de baixa energia, de condições redutoras, com elevada preservação da matéria orgânica e depositada em áreas afastadas da influência flúvio-deltáica. Observa-se, ao longo deste intervalo, uma pequena variação dos compostos lenhosos e do subgrupo esporomorfo. O topo do intervalo é caracterizado pelo aumento do subgrupo MOA de aspecto denso, subgrupo fitoclasto amorfizado e, também, pelo subgrupo da MOA finamente dispersa, ocorrendo juntamente com uma baixa percentagem das algas lacustres de água doce, indicando a estagnação do ambiente. A preservação da MOA ocorre, preferencialmente, em ambientes subóxico-anóxicos (Tabela 19; Figura 57).

O **Intervalo 2** (486,75-437,95m) é constituído pelas **Associações de Palinofácies A2, D2 e E2**. A base deste intervalo está representada, principalmente, pelos subgrupos dos fitoclastos não-opacos, cutículas, membranas e esporomorfos. A diversidade do tipo de matéria orgânica depositada pode ser indicativo do aumento da atividade flúvio-deltaica e transporte destas partículas pelo vento e/ou chuva, ou seja, a presença de esporos e grãos de pólen indica deposição em ambiente com clima mais úmido, com conseqüente aumento da lâmina d'água e, condições mais óxicas. Porém, ao longo do intervalo, observa-se um

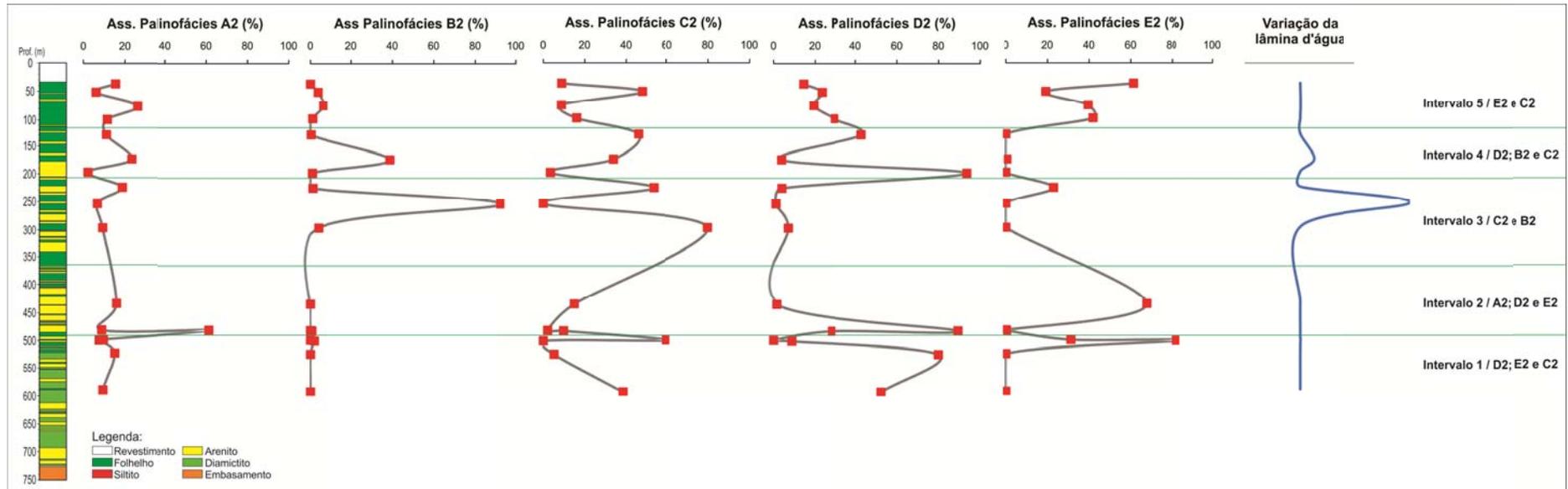
considerável aumento de *Botryococcus*, sendo indicativo da diminuição de aporte sedimentar ocorrendo, possivelmente, uma diminuição da lâmina d'água (clima mais árido), aumento da produtividade orgânica, aumento na variação da salinidade e nutrientes, sendo este um ambiente propício para a proliferação destas algas. Já no topo do intervalo, observa-se uma diminuição de *Botryococcus* e maior abundância da MOA de aspecto denso, ocorrendo juntamente com a MOA heterogênea e, fitoclasto amorfizado. Este tipo de matéria orgânica caracteriza um ambiente de baixa energia após um elevado fluxo fluvial, com consequente deposição de componentes continentais, de coluna d'água mais salina, indicando um paleoambiente subóxico-anóxico (Tabela 19; Figura 57).

O **Intervalo 3** (299,60-226,60m) é constituído pelas **Associações de Palinofácies C2 e B2**. Ao longo deste intervalo, observa-se a alternância entre a matéria orgânica particulada típica de áreas flúvio-deltaicas e, a matéria orgânica encontrada em ambientes de baixa energia. Na base, observa-se o predomínio da MOA finamente dispersa, indicando condições paleoambientais subóxico-anóxica, porém a considerável ocorrência da MOA heterogênea, pode ser indicativo da presença do oxigênio ainda dissolvido na coluna d'água, já que a matriz da MOA é facilmente oxidada. O aumento de *Pediastrum* e, consequente diminuição de *Botryococcus*, pode estar relacionado com o aumento do aporte fluvial. Este aporte, ocorrido após um período de calmaria, sugere aumento da produtividade orgânica, variação da salinidade e de nutrientes, aumento da lâmina d'água, acarretando em uma diminuição da luminosidade, a qual favorece a reprodução de *Pediastrum* (organismos com características estenohalinas). No topo, observa-se uma maior abundância da MOA finamente dispersa, sendo esta derivada do retrabalhamento microbiológico e/ou fitoplâncton, indicando um paleoambiente afastado de atividades flúvio-deltaica (Tabela 19; Figura 57).

O **Intervalo 4** (199,10-130,00m) é constituído pelas **Associações de Palinofácies D2, B2 e C2**. A base deste intervalo está representada pela abundância das algas lacustres do gênero *Botryococcus*, no qual indica paleoambiente de baixa energia, sem perturbações, de clima mais árido com consequente diminuição da lâmina d'água e, elevação luminosidade e salinidade, permitindo o desenvolvimento dessas algas. A ocorrência dos componentes lenhosos (membrana e cutícula) e continentais (esporomorfo e *Pediastrum*) indica aumento da atividade flúvio-deltaica com consequente aumento da produtividade orgânica. Observa-se o

aumento da MOA finamente dispersa, em direção ao topo, indicando um paleoambiente de baixa energia, clima mais árido, com coluna d'água sob condições subóxica-anóxica e, conseqüente aumento da atividade microbiológica. O predomínio de *Botryococcus*, no topo deste intervalo e, menor abundância de *Pediastrum*, corrobora com um paleoambiente de baixa energia, com variação da salinidade e de nutrientes, maior luminosidade, sendo propício para a proliferação de organismos eurihalinos (Tabela 19; Figura 57).

O **Intervalo 5** (101,00-37,20m) é constituído pelas **Associações de Palinofácies E2 e C2**. Ao longo deste intervalo ocorre uma alternância entre todos os componentes particulados, ou seja, variação de um paleoambiente de baixa energia para um ambiente com elevada atividade flúvio-deltaica. A ocorrência de fitoclasto amorfizado, juntamente com a MOA de aspecto denso, indica um ambiente deposicional estagnado, de clima mais árido, com conseqüente elevação de salinidade e, condições mais anóxicas da coluna d'água. Em direção ao topo do intervalo, ocorre uma considerável diversidade palinológica, indicativa de influência fluvial, ou seja, ocorre o aumento dos esporomorfos, algas lacustres e, componentes lenhosos. No topo, observa-se novamente a predominância da MOA de aspecto denso, ocorrendo juntamente, com os fitoclastos amorfizados, indicando novamente a mudança do ambiente (Tabela 19; Figura 57).



**Figura 57.** Variação dos parâmetros organofaciológicos das Associações de Palinofácies, subdividindo-os em intervalos e mostrando a variação da lâmina d'água, das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

## 7.5 Maturação Térmica

### 7.5.1 Reflectância da Vitrinita (%R<sub>o</sub>)

A análise de Reflectância da Vitrinita (%R<sub>o</sub>) foi realizada nas amostras P251A, P316, P402 e P453A, do testemunho Pinda 1-SP, no qual apresentam valores de %R<sub>o</sub> entre 0,375-0,436 e, desvio padrão variando entre 0,003-0,013. Foi observado, principalmente na amostra P453A, que as partículas de vitrinita apresentam baixo qualificadores, no qual podem diminuir a acurácia da análise (BORREGO *et al.*, 2006) (Figura 58; Estampa 7).

Já as amostras P3, P142, P170 e P175, do testemunho Pinda 2-SP, apresentam valores de %R<sub>o</sub> entre 0,380-0,413 e, desvio padrão variando entre 0,007-0,013 (Figura 59; Estampa 8).

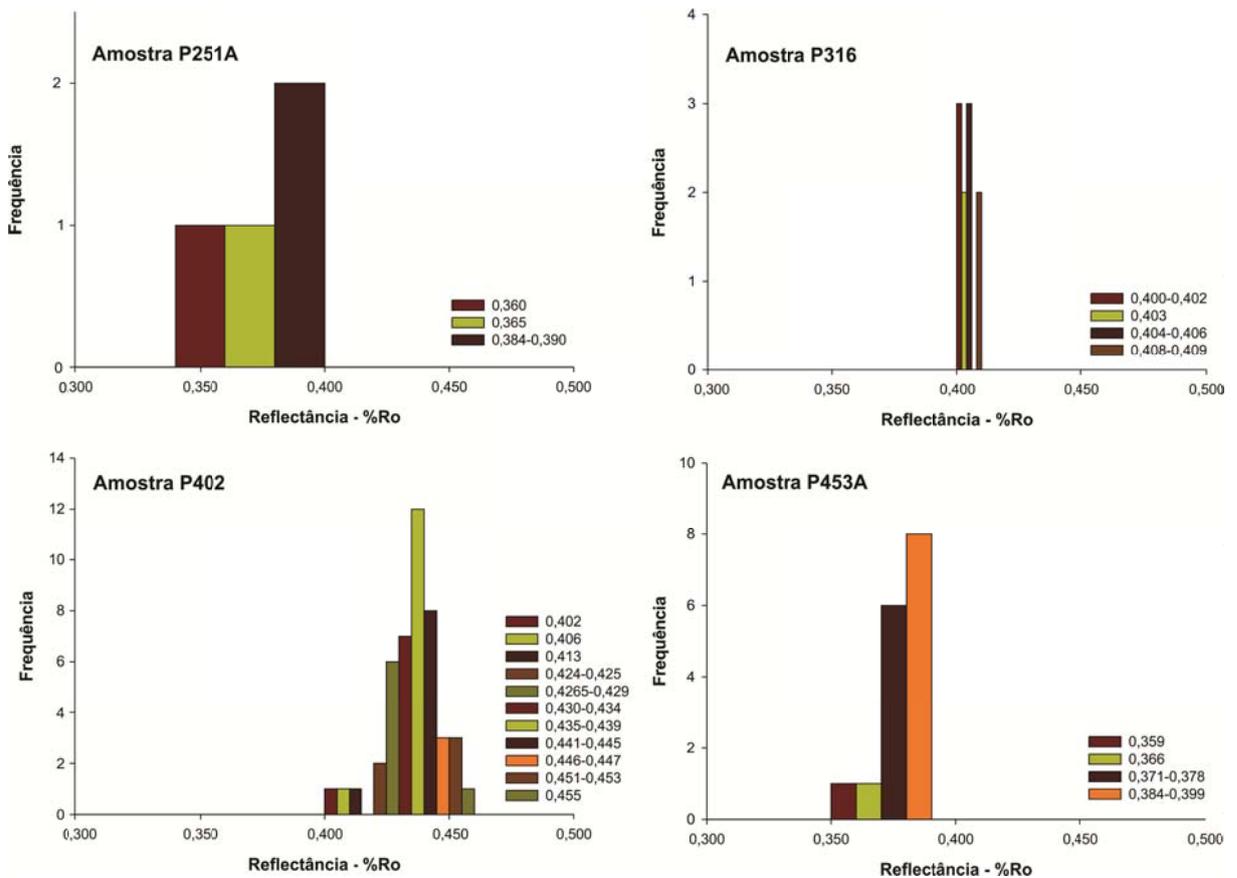


Figura 58. Histograma de frequência das medidas de reflectância das amostras do testemunho Pinda 1-SP

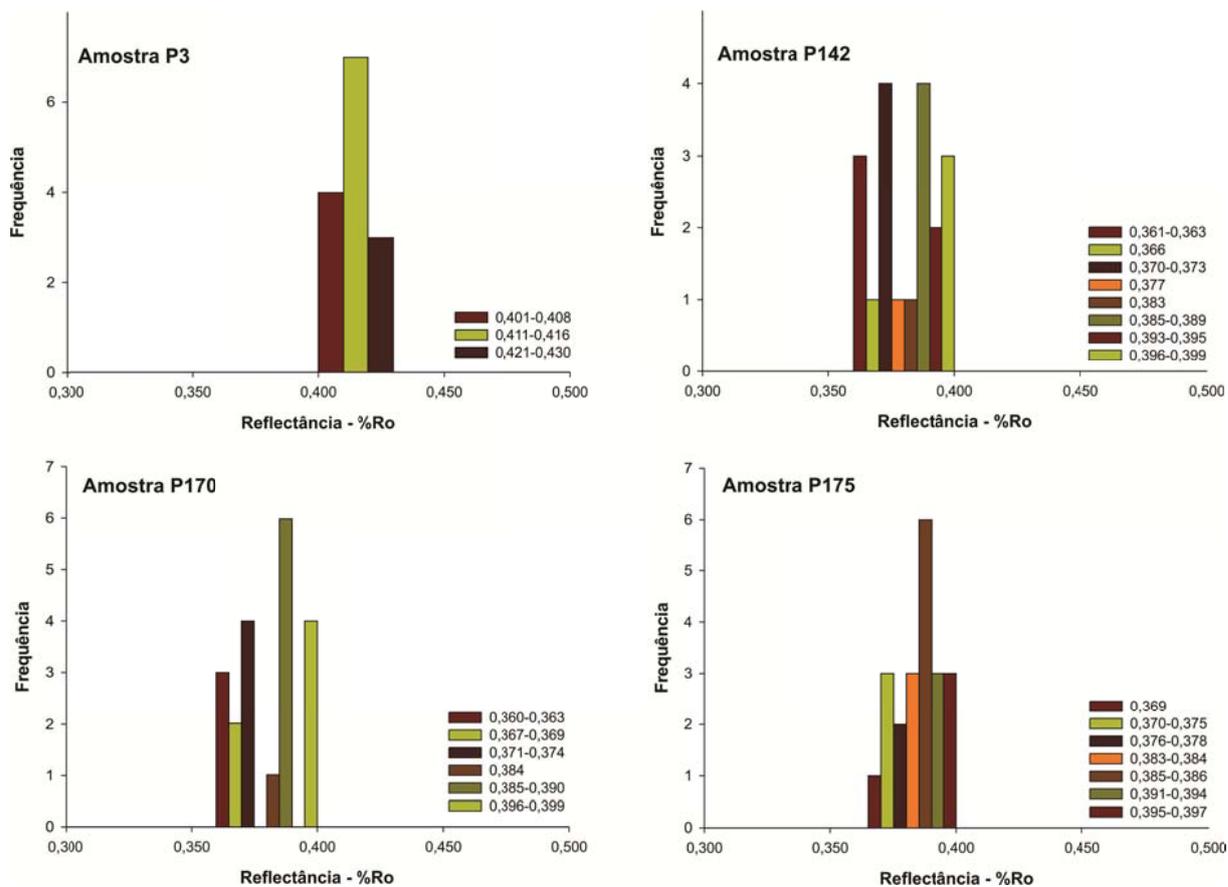


Figura 59. Histograma de frequência das medidas de reflectância das amostras do testemunho Pinda 2-SP

### 7.5.2 Índice de Coloração de Esporo

A análise do Índice de Coloração de Esporo (ICE) foi realizada em esporos e grãos de pólen, no qual foi determinada a coloração predominante de cada amostra. No testemunho Pinda 1-SP, o ICE apresenta variação entre 3,5-4,5 e, o testemunho Pinda 2-SP, com variação entre 3,0-4,0 (Estampa 8).

Com base na escala de evolução térmica (Tabela 7; índice 6.1.7.2), estes baixos valores de ICE indicam que as amostras, tanto o testemunho Pinda 1-SP quanto o Pinda 2-SP, estão termicamente imaturas.

### 7.5.3 Correlação entre os parâmetros de maturação

Os parâmetros da maturação térmica obtidos nas análises de Pirólise *Rock-Eval* ( $T_{max}$ ) e Reflectância da Vitrinita ( $\%R_o$ ) foram correlacionados na tabela de Mukhopadhyay (1994) com a finalidade de se obter uma correlação com parâmetros de outras análises. Através da análise dos histogramas (valores de  $\%R_o$  entre 0,375-0,436), pode-se dizer que as amostras, dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, são termicamente imaturas, corroborando com os valores da  $T_{max}$  da Pirólise *Rock-Eval* (419-437°C) e com os valores de ICE entre 3,0-4,5 (Tabela 20; Tabela 21; Figura 60; Figura 61).

**Tabela 20.** Correlação dos parâmetros de maturação das análises de Índice de Coloração de Esporo (ICE), Pirólise *Rock-Eval* ( $T_{max}$ ) e Reflectância da Vitrinita ( $\%R_o$ ), das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof. (m)	$\%R_o$	Desvio padrão	ICE	$T_{max}$ (°C)
<b>P224</b>	<b>150,60</b>	-	-	3,5	430
<b>P251A</b>	<b>183,50</b>	0,375	0,013	4,0	431
<b>P316</b>	<b>270,70</b>	0,404	0,003	3,5	-
<b>P352</b>	<b>306,60</b>	-	-	3,5	-
<b>P402</b>	<b>356,90</b>	0,436	0,011	-	-
<b>P453A</b>	<b>431,40</b>	0,381	0,011	-	-
<b>P497</b>	<b>476,20</b>	-	-	4,5	437

**Tabela 21.** Correlação dos parâmetros de maturação térmica das análises de Índice de Coloração de Esporo (ICE), Pirólise *Rock-Eval* ( $T_{max}$ ) e Reflectância da Vitrinita ( $\%R_o$ ), das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof. (m)	$\%R_o$	Desvio padrão	ICE	$T_{max}$ (°C)
<b>P3</b>	<b>37,20</b>	0,413	0,007	3,5	428
<b>P42</b>	<b>76,90</b>	-	-	3,0	428
<b>P90</b>	<b>130,00</b>	-	-	4,0	435
<b>P142</b>	<b>226,60</b>	0,380	0,013	-	-
<b>P170</b>	<b>437,95</b>	0,380	0,012	-	-
<b>P173A</b>	<b>486,75</b>	-	-	3,0	-
<b>P175</b>	<b>503,30</b>	0,385	0,008	-	-

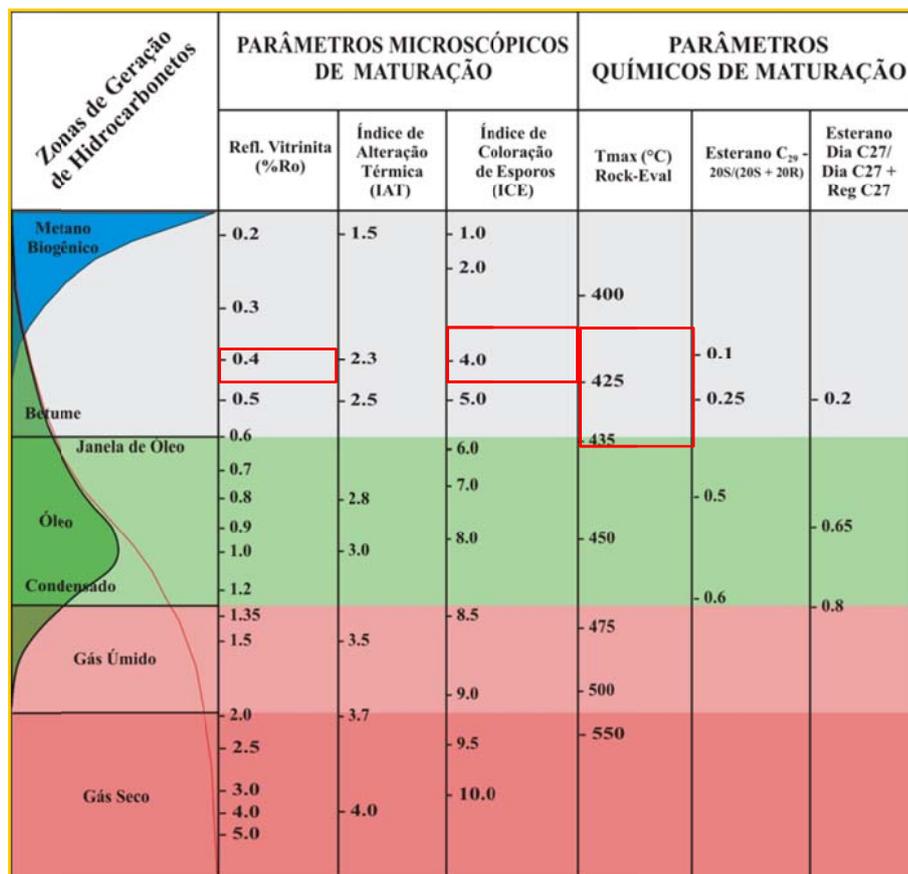


Figura 60. Correlação dos parâmetros de maturação térmica das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

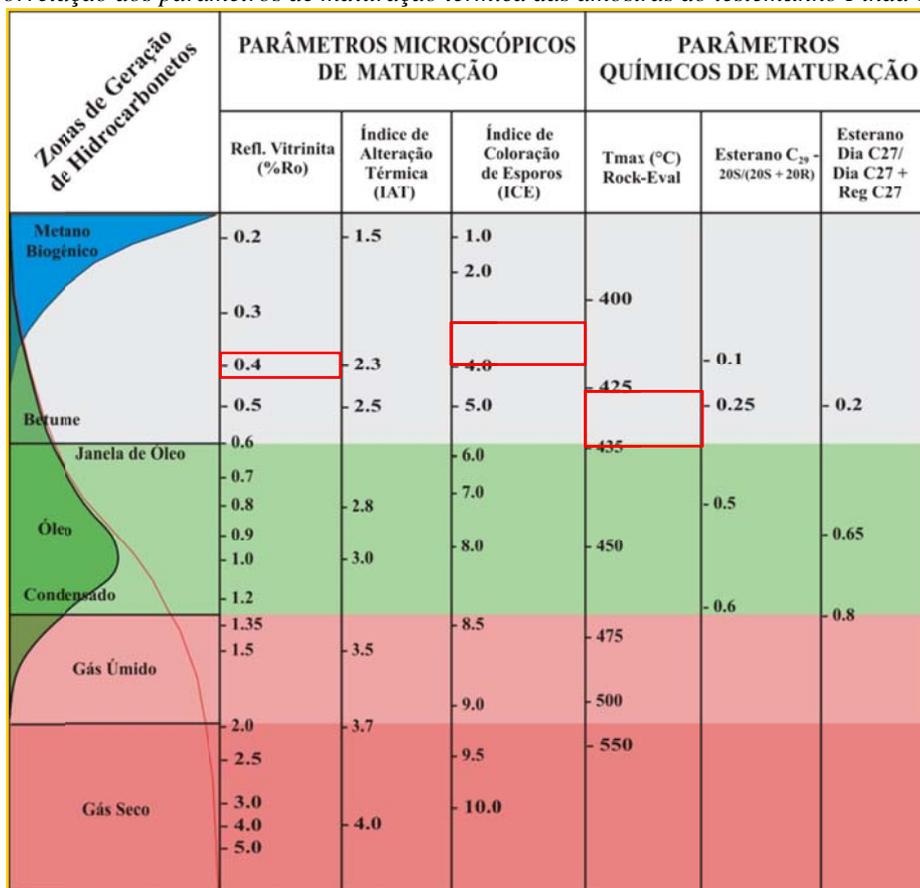


Figura 61. Correlação dos parâmetros de maturação térmica das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

## 7.6 Biomarcadores

### 7.6.1 Cromatografia Líquida

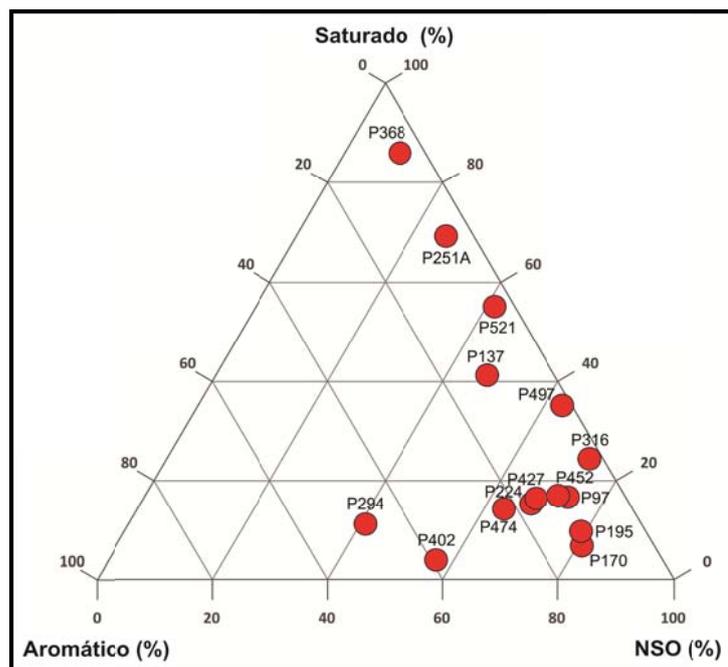
A técnica de Cromatografia Líquida permite a determinação da composição em massa de cada amostra analisada em relação ao percentual relativo das frações dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e resinas + asfaltenos (compostos NSO).

No testemunho Pinda 1-SP, observa-se o predomínio dos hidrocarbonetos polares, com valores percentuais entre 9,6-80,7%, seguido dos hidrocarbonetos saturados, variando entre 3,9-85,9% e, dos hidrocarbonetos aromáticos, variando entre 1,8-47,9%. Já para a razão %Sat/Aro, os valores apresentam variação entre 0,1-20,0% (Tabela 22; Figura 62). As amostras P277, P352 e P453A não foram utilizadas devido à erro analítico.

No testemunho Pinda 2-SP, observa-se o predomínio dos hidrocarbonetos polares, com valores percentuais entre 13,8-82,5%, seguido dos hidrocarbonetos saturados, variando entre 4,2-85,2% e, dos hidrocarbonetos aromáticos, variando entre 1,0-23,2%. Já a razão %Sat/Aro apresenta variação entre 0,3-89,5% (Tabela 23; Figura 63).

**Tabela 22.** Valores percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares (compostos NSO) para o testemunho Pinda 1-SP.

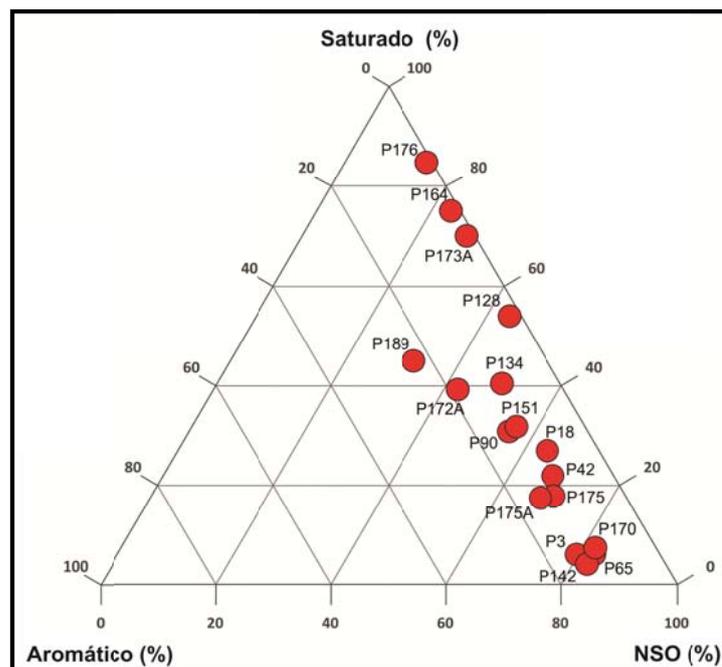
Amostra	Prof. (m)	Saturado (%)	Aromático (%)	Polar (%)	Razão %Sat/Aro
<b>P97</b>	50,60	16,7	10,0	73,3	1,7
<b>P137</b>	76,30	41,2	11,8	47,1	3,5
<b>P170</b>	101,65	6,8	12,5	<b>80,7</b>	0,5
<b>P195</b>	123,88	9,7	11,2	79,1	0,9
<b>P224</b>	150,60	15,3	17,1	67,6	0,9
<b>P251A</b>	183,50	69,2	4,8	26,0	14,3
<b>P294</b>	249,30	11,2	<b>47,9</b>	40,9	0,2
<b>P316</b>	270,70	24,4	2,4	73,2	10,0
<b>P368</b>	322,80	<b>85,9</b>	4,5	<b>9,6</b>	19,1
<b>P402</b>	356,90	<b>3,9</b>	39,2	56,9	<b>0,1</b>
<b>P427</b>	381,75	16,4	15,7	67,9	1,0
<b>P452</b>	419,75	17,0	11,5	71,5	1,5
<b>P474</b>	453,60	14,3	22,3	63,4	0,6
<b>P497</b>	476,20	35,1	<b>1,8</b>	63,2	<b>20,0</b>
<b>P521</b>	499,90	55,0	3,6	41,4	15,4
	<b>MÍN</b>	<b>3,9</b>	<b>1,8</b>	<b>9,6</b>	<b>0,1</b>
	<b>MÁX</b>	<b>85,9</b>	<b>47,9</b>	<b>80,7</b>	<b>20,0</b>



**Figura 62.** Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO) do testemunho Pinda 1-SP.

**Tabela 23.** Valores percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares (compostos NSO) para o testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof. (m)	Saturado (%)	Aromático (%)	Polar (%)	Razão %Sat/Aro
<b>P 3</b>	37,20	6,2	11,3	<b>82,5</b>	0,5
<b>P 18</b>	52,35	27,2	9,0	63,8	3,0
<b>P 42</b>	76,90	22,1	10,6	67,3	2,1
<b>P 65</b>	101,00	6,2	14,4	79,5	0,4
<b>P 90</b>	130,00	31,0	13,8	55,2	2,3
<b>P 128</b>	175,25	54,3	2,0	43,7	26,5
<b>P 134</b>	199,10	40,7	10,2	49,2	4,0
<b>P 142</b>	226,60	<b>4,2</b>	13,6	82,2	<b>0,3</b>
<b>P 151</b>	255,70	32,0	12,0	56,0	2,7
<b>P 164</b>	299,60	75,5	1,6	22,9	46,9
<b>P 170</b>	437,95	7,6	10,5	82,0	0,7
<b>P 172 A</b>	486,15	39,5	18,4	42,1	2,1
<b>P 173 A</b>	486,75	70,4	1,4	28,2	50,0
<b>P 175</b>	503,30	18,0	12,5	69,5	1,4
<b>P 175 A</b>	504,85	17,7	14,9	67,4	1,2
<b>P 176</b>	528,90	<b>85,2</b>	<b>1,0</b>	<b>13,8</b>	<b>89,5</b>
<b>P 189</b>	596,55	45,2	<b>23,2</b>	31,5	1,9
	<b>MÍN.</b>	<b>4,2</b>	<b>1,0</b>	<b>13,8</b>	<b>0,3</b>
	<b>MÁX.</b>	<b>85,2</b>	<b>23,2</b>	<b>82,5</b>	<b>89,5</b>



**Figura 63.** Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO) do testemunho Pinda 2-SP.

A quantidade relativa destes componentes depende principalmente da composição química do extrato e do estágio de evolução térmica das amostras (GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). É possível estimar o estágio de evolução térmica da amostra através da razão %Saturado/Aromático (%Sat/Aro), ou seja, quanto maior a razão, mais elevada é a maturação térmica (TISSOT & WELTE, 1984).

Nos dois testemunhos analisados, observa-se a predominância dos compostos resinas + asfaltenos, indicando que as amostras estão em um estágio imaturo, devido à presença dos grupamentos funcionais com NSO, no qual são perdidos com o aumento da maturação, corroborando com os baixos valores percentuais da razão %Sat/Aro ao longo do testemunho. Porém, não foi observada uma correlação direta entre os resultados da maturação térmica, obtidos pelos parâmetros ópticos e, a razão %Sat/Aro, já que todas as amostras são consideradas imaturas. Com isso, observa-se que as amostras com elevados valores percentuais da razão %Sat/Aro, principalmente as amostras P164 (razão 46,9%), P173A (razão 50,0%) e P176 (razão 89,5%), todas do testemunho Pinda 2-SP, consistem em contribuição de algas lacustres, no qual apresentam altas concentrações de cadeias alifáticas (predomínio de *n*-alcanos), contribuição de lipídios, redução de aromáticos e, ligações heteroatômicas, sendo assim, tem-se o aumento da percentagem da fração Saturada e, redução

da fração Aromática, ocasionando o aumento significativo do valor da razão, independente da variação da maturação térmica. Portanto, pode-se dizer que essas razões apresentam uma melhor correlação com a qualidade da matéria orgânica das amostras do que com seus estágios de evolução térmica (TRIGÜIS, 1986).

#### 7.6.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrometria de massas (CG-EM)

Para a análise dos biomarcadores nos extratos, foi utilizada a análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa em 18 amostras do testemunho Pinda 1-SP e, 17 amostras do testemunho Pinda 2-SP, determinando as distribuições dos biomarcadores pelo método de monitoramento seletivo de íons (MSI), tendo como íons selecionados:  $m/z$  85 (*n*-alcanos e isoprenoides),  $m/z$  191 (terpanos),  $m/z$  217 e 218 (esteranos). Todos os resultados dos cromatogramas estão disponíveis nos sumários geoquímicos (Anexo 7).

##### 7.6.2.1 Testemunho Pinda 1-SP

As análises dos alcanos lineares e dos isoprenoides (pristano-Pr e fitano-Fi), foram realizadas através do estudo do cromatograma de massas  $m/z$  85. A atribuição destes compostos aos picos correspondentes observados nos cromatogramas é realizada com base na comparação de seus espectros de massas e, com os dados da literatura, bem como seus tempos de retenção relativos. Para melhor interpretação, foram obtidos os valores de IPC (Índice Preferencial de Carbono), as razões pristano/fitano e correlação entre pristano/ $nC_{17}$  e fitano/ $nC_{18}$  (Anexo 4).

De um modo geral, todos os cromatogramas  $m/z$  85 obtidos apresentam perfis similares para as amostras. Observa-se uma distribuição sequencial de parafinas normais, com predominância de parafinas de média a elevada massa molecular ( $nC_{23} - nC_{33}$ ), observando-se uma maior abundância principalmente dos compostos  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$  e  $nC_{31}$ . Para determinar a predominância das *n*-parafinas ímpares sobre as pares utiliza-se a razão IPC, no qual os valores apresentam variação entre 1,80-8,37, indicando que as parafinas ímpares prevalecem sob as pares (Tabela 24).

De acordo com os dados obtidos, pode-se dizer que as amostras P97, P224, P294 e P316 apresentam baixos valores da razão Pr/Fi, sendo estas menores que 0,78 e, as amostras P170, P195, P277 e P474 com razão variando entre 0,87-0,94. As outras amostras apresentam razão variando entre 1,02-1,78, com exceção das amostras P452 e P453A (razão 2,97-2,82, respectivamente), no qual a amostra P453A é caracterizada pelo aporte de vegetais superiores terrestres, sendo identificada na análise de microscopia óptica como linhito (%R<sub>o</sub> 0,381). A razão pristano/nC<sub>17</sub> apresenta variação entre 0,10-3,28 e, a razão fitano/nC<sub>18</sub> apresenta variação de 0,12-3,32 (Tabela 24).

**Tabela 24.** Valores das razões realizadas nos picos do cromatograma m/z 85 para o testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof.(m)	IPC	Pr/Fi	Pr/nC <sub>17</sub>	Fi/nC <sub>18</sub>
<b>P 97</b>	50,60	3,90	<b>0,39</b>	0,19	0,20
<b>P 137</b>	76,30	<b>1,80</b>	1,09	0,52	0,57
<b>P 170</b>	101,65	8,08	0,89	0,19	0,76
<b>P 195</b>	123,88	3,36	0,94	0,29	0,48
<b>P 224</b>	150,60	6,65	0,64	0,36	1,08
<b>P 251 A</b>	183,50	3,16	1,11	<b>0,10</b>	0,12
<b>P 277</b>	228,15	1,88	0,88	0,42	0,29
<b>P 294</b>	249,30	6,26	0,40	0,53	2,55
<b>P 316</b>	270,70	2,66	0,78	0,23	<b>0,12</b>
<b>P 352</b>	306,60	3,75	1,02	0,41	0,62
<b>P 368</b>	322,80	2,58	1,11	0,30	0,19
<b>P 402</b>	356,90	5,75	1,74	0,98	0,65
<b>P 427</b>	381,75	4,96	1,02	0,81	1,28
<b>P 452</b>	419,75	3,36	<b>2,97</b>	0,29	0,14
<b>P 453 A</b>	431,40	3,43	2,82	<b>3,28</b>	1,10
<b>P 474</b>	453,60	3,48	0,87	1,98	<b>3,32</b>
<b>P 497</b>	476,20	<b>8,37</b>	1,17	0,57	0,70
<b>P 521</b>	499,90	2,35	1,78	0,43	0,28
	<b>MÍN.</b>	<b>1,80</b>	<b>0,39</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>
	<b>MÁX.</b>	<b>8,37</b>	<b>2,97</b>	<b>3,28</b>	<b>3,32</b>

Através da análise do cromatograma de massas m/z 191, foi possível observar e identificar os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Foram identificados os terpanos tricíclicos (Tr20 a Tr25) e, o terpano tetracíclico (Tetr24). Observa-se a presença dos terpanos pentacíclicos, principalmente os hopanos (H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub>; C<sub>29</sub>ββ a C<sub>33</sub>ββ; M<sub>30</sub>βα a

M<sub>33</sub>β) e, a série dos homohopanos (H<sub>31</sub>αβ a H<sub>35</sub>αβ, nas configurações R e S). Também foi possível identificar alguns compostos insaturados, sendo o C<sub>27</sub>hop-13(18)-eno, C<sub>27</sub>hop-17(21)-eno, C<sub>30</sub>hop-13(18)-eno e C<sub>30</sub>hop-17(21)-eno. Todos os terpanos identificados podem ser vistos no Anexo 5.

Na análise dos extratos, observa-se na maioria das amostras a baixa ocorrência dos terpanos tricíclicos Tr20 a Tr25 e, do tetracíclico Tetr24, com exceção das amostras P97, P137, P170, P251A, P277, P368 e P497 apresentam maior representatividade dos terpanos tricíclicos. A amostra P195 não apresenta toda a distribuição dos compostos tricíclicos e, nas amostras P224, P427, P452, P453A e P521 não foram observadas a ocorrência dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos.

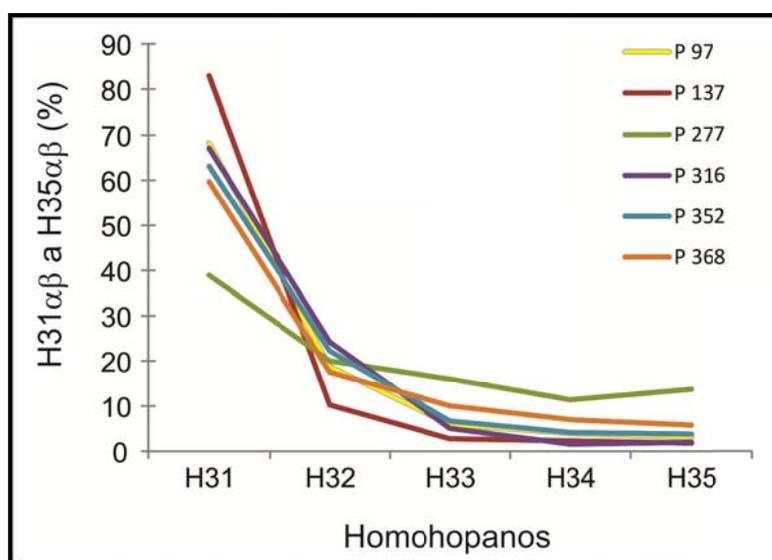
Os compostos insaturados C<sub>27</sub>hop-13(18)-eno, C<sub>27</sub>hop-17(21)-eno, C<sub>30</sub>hop-13(18)-eno e C<sub>30</sub>hop-17(21)-eno podem ser observados nas amostras P97, P170, P224, P316, P402, P427 e P497. As amostras P137, P195, P277, P294, P352, P368, P452, P453A, P474 e P521 apresentam ausência de alguns compostos insaturados e, na amostra P251A não foram identificados esses compostos.

Os compostos 18α-22,29,30-trisnorhopano (Ts) e 17α-22,29,30-trisnorhopano (Tm) são identificados em todas as amostras analisadas. As amostras P170, P195 e P474 apresentam elevada abundância relativa do composto Ts (relação **Ts>>Tm**) e, as amostras P137, P316, P368 e P521 com maior abundância relativa do Tm (relação **Ts<<Tm**). Já o restante das amostras apresenta a relação **Ts<Tm**.

Pode-se observar a presença dos compostos H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub> em todas as amostras, com relação do **H<sub>29</sub>>>H<sub>30</sub>** nas amostras P368 e P452 (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> variando entre 1,79-2,04) e, relação de **H<sub>29</sub>>H<sub>30</sub>** nas amostras P97, P137, P251A e P521 (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> variando entre 1,04-1,45). O H<sub>30</sub> ocorre em maior abundância relativa nas amostras P294, P352, P402 e P474, com relação de **H<sub>29</sub><<H<sub>30</sub>** (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> variando entre 0,08-0,15) e, nas amostras P170, P195, P224, P277, P316, P427, P453A e P497 com relação **H<sub>29</sub><H<sub>30</sub>** (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> entre 0,26-0,95). O composto C<sub>29</sub>Ts ocorre em quase todas as amostras, estando ausente nas amostras P137, P195, P251A, P316, P452, P453A, P497 e P521. Observa-se que, o gamacerano (Gam) ocorre em todas as amostras, com menor abundância relativa (razão **Gam/H<sub>30</sub>** variando entre 0,003-0,367), sendo que somente a amostra P170 apresenta razão **Gam/H<sub>30</sub>** com valor de 1,545, na qual esta é caracterizada na microscopia óptica com a

presença da MOA de aspecto denso (retrabalhamento microbiológico de vegetais superiores terrestres).

Foi observado que as amostras P277, P402, P452, P453A e P521 apresentam a relação  $H_{31}\alpha\beta R > C_{31}\beta\beta$  e, o restante das amostras apresenta a relação  $H_{31}\alpha\beta R < C_{31}\beta\beta$ . A série completa dos homohopanos  $H_{31}$ - $H_{35}$  com configuração  $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -20R e 20S podem ser observados nas amostras P97, P137, P277, P316, P352 e P368 (relação  $H_{31}\alpha\beta > H_{32}\alpha\beta > H_{33}\alpha\beta > H_{34}\alpha\beta > H_{35}\alpha\beta$ ) (Figura 64).



**Figura 64.** Distribuição da série completa dos homohopanos  $H_{31}\alpha\beta$ - $H_{35}\alpha\beta$  (R e S) das amostras do testemunho Pinda 1-SP.

Os compostos  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopano do  $C_{29}\beta\beta$  ao  $C_{32}\beta\beta$  ocorre em todas as amostras, com maior abundância relativa do pico  $C_{31}\beta\beta$  nas amostras P97, P137, P224, P251A, P277 e P316 (relação  $C_{30}\beta\beta < C_{31}\beta\beta > C_{32}\beta\beta$ ) e, nas amostras P170, P195, P294, P352, P368, P402, P427, P452, P453A, P474, P497 e P521 foi observado a relação  $C_{30}\beta\beta > C_{31}\beta\beta > C_{32}\beta\beta$ .

Os compostos  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -hopano do  $M_{30}\beta\alpha$  ao  $M_{32}\beta\alpha$  podem ser observados em todas as amostras, com maior abundância relativa do pico  $M_{31}\beta\alpha$  nas amostras P352, P402, P427, P453A, P474 e P497 (relação  $M_{30}\beta\alpha < M_{31}\beta\alpha > M_{32}\beta\alpha$ ) e, o restante das amostras maior abundância relativa do  $M_{30}\beta\alpha$  (relação  $M_{30}\beta\alpha > M_{31}\beta\alpha > M_{32}\beta\alpha$ ).

Através da análise do cromatograma  $m/z$  217 foi possível identificar os esteranos  $C_{27}\alpha\alpha$  a  $C_{29}\alpha\alpha$  (R e S),  $C_{27}\beta\beta$  a  $C_{29}\beta\beta$  (R e S) e os diasteranos  $C_{27}DIA$  (R e S). O cromatograma  $m/z$  218 foi utilizado somente para ratificar os picos dos isômeros  $C_{27}\beta\beta$  (R e S) a  $C_{29}\beta\beta$  (R e S). Todas as amostras analisadas apresentam perfis de distribuição similares para os esteranos, diferenciando apenas na sua abundância relativa entre eles (Anexo 6).

Observa-se que os picos  $C_{27}DIA(R)$  e  $C_{27}DIA(S)$  ocorrem em quase todas as amostras, com maior abundância relativa do  **$C_{27}DIA(R)$** . Os diasteranos não foram observados nas amostras P195, P294 e P521.

Os esteranos  $C_{27}\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha R$ , comparados aos isômeros  $C_{27}\beta\beta(R$  e  $S)$  a  $C_{29}\beta\beta$  (R e S), são os mais representativos em quase todas as amostras, sendo que na amostra P251A foi identificado somente os picos  $C_{27}\alpha\alpha S$  e  $C_{27}\beta\beta S$ . Observa-se que, a amostra P316 apresenta a relação  **$C_{27}\alpha\alpha R \gg C_{29}\alpha\alpha R$**  e, as amostras P137, P474 e P521 com a relação  **$C_{27}\alpha\alpha R > C_{29}\alpha\alpha R$** . Já as amostras P97, P170, P195, P224, P277, P294, P352, P368, P402, P427, P452, P453A e P497 apresentam a relação  **$C_{27}\alpha\alpha R < C_{29}\alpha\alpha R$** .

A razão  $C_{29}\alpha\alpha S / C_{29}\alpha\alpha(S+R)$  apresenta variação entre 0,01-0,53 e, a razão  $C_{29}\beta\beta / C_{29}(\alpha\alpha+\beta\beta)$  entre 0,18-0,61. A razão  $C_{27}DIA / C_{27}\alpha\alpha(S+R)$  apresenta variação entre 0,01-0,66 e, a razão  $C_{27}\alpha\alpha R / C_{29}\alpha\alpha R$  entre 0,13-4,07, sendo que nessa última razão, somente as amostras P137, P316 e P474 apresentam valores superiores à 1,0 (Tabela 25).

**Tabela 25. Parâmetros moleculares observados nas amostras do testemunho Pinda 1-SP.**

Amostra	Prof.(m)	Ts/Tm	Ts/ (Ts+Tm)	Tricíclico/ H <sub>30</sub>	Gam/H <sub>30</sub>	17βTNH / (Tm+TNH)	H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	C <sub>29</sub> Ts / C <sub>29</sub> Ts+H <sub>29</sub>	Hop/Est	H <sub>35</sub> /H <sub>34</sub>	C <sub>27</sub> DIA / C <sub>27</sub> αα(S+R)	C <sub>29</sub> ααS / C <sub>29</sub> αα (S+R)	C <sub>29</sub> ββ / C <sub>29</sub> (αα+ββ)
<b>P 97</b>	<b>50,60</b>	0,079	0,07	0,19	0,215	0,83	1,16	0,08	7,44	0,82	0,145	0,11	0,26
<b>P 137</b>	<b>76,30</b>	0,015	0,01	0,11	0,105	0,80	1,26		19,25	0,78	0,222	0,53	0,61
<b>P 170</b>	<b>101,65</b>	1,483	0,60	0,67	1,545	0,84	0,95	0,07	1,74		0,009	0,04	
<b>P 195</b>	<b>123,88</b>	1,431	0,59	0,07	0,177	0,99	0,32		33,12				
<b>P 224</b>	<b>150,60</b>	0,591	0,37	0,46	0,183	0,88	0,24	0,84	1,85		0,013	0,07	0,21
<b>P 251 A</b>	<b>183,50</b>	0,110	0,10	0,16	0,012		1,45			0,34			
<b>P 277</b>	<b>228,15</b>	0,121	0,11	3,48	0,123	0,22	0,66	0,08	3,49	1,21	0,656	0,15	0,35
<b>P 294</b>	<b>249,30</b>	0,107	0,10	0,09	0,175	0,91	0,15	0,06	11,63				
<b>P 316</b>	<b>270,70</b>	0,002	0,00	0,21	0,139	0,85	0,84		2,84	1,30	0,018	0,05	
<b>P 352</b>	<b>306,60</b>	0,091	0,08	0,13	0,120	0,90	0,07	0,74	1,65	0,92	0,022		
<b>P 368</b>	<b>322,80</b>	0,001	0,00	0,14	0,120	0,81	1,79	0,04	6361,33	0,83	0,106	0,08	0,28
<b>P 402</b>	<b>356,90</b>	0,047	0,05	0,08	0,003	0,85	0,08	0,61	4,75		0,053	0,01	
<b>P 427</b>	<b>381,75</b>	0,075	0,07		0,178	0,89	0,26	0,09	2,45		0,011	0,01	
<b>P 452</b>	<b>419,75</b>	0,510	0,34		0,277	0,93	2,03		3,20			0,15	
<b>P 453 A</b>	<b>431,40</b>	0,963	0,49		0,193	0,83	0,30		5,73			0,01	
<b>P 474</b>	<b>453,60</b>	1,661	0,62	0,09	0,367	0,89	0,15	0,58	6,56		0,015	0,29	0,18
<b>P 497</b>	<b>476,20</b>	0,010	0,01	0,10	0,271	0,88	0,37		4,10		0,017	0,04	
<b>P 521</b>	<b>499,90</b>	0,003	0,00		0,107	0,79	1,04		39,86			0,08	

#### 7.6.2.2 Testemunho Pinda 2-SP

As análises dos alcanos lineares e dos isoprenoides (pristano-Pr e fitano-Fi) foram realizadas através da análise do íon  $m/z$  85. Para melhor interpretação, foram obtidos os valores de IPC (Índice Preferencial de Carbono), as razões pristano/fitano, e correlação entre pristano/ $nC_{17}$  e fitano/ $nC_{18}$  (Anexo 4).

De um modo geral, todos os cromatogramas  $m/z$  85 obtidos apresentam perfis similares para as amostras. Observa-se uma distribuição sequencial de parafinas normais, com predominância de parafinas de média a elevada massa molecular ( $nC_{25} - nC_{33}$ ), observando-se uma maior abundância principalmente dos compostos  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$  e  $nC_{31}$ . Para determinar a predominância das  $n$ -parafinas ímpares sobre as pares, utiliza-se a razão IPC no qual os valores apresentam variação entre 1,01-12,01, indicando que as parafinas ímpares prevalecem sob as pares (Tabela 26).

Analisando os dados obtidos, observa-se que as amostras P3, P18, P65, P90, P142, P151, P164 e P189 apresentam baixa razão Pr/Fi (razão menores do que 0,8), as amostras P42, P128, P134, P170, P172A e P175 com valores variando entre 0,79-0,93 e, as amostras P173A, P175A e P176 apresentam valores da razão superiores a 1,0 (variando de 1,22-1,43). A razão pristano/ $nC_{17}$  apresenta variação entre 0,04-2,85 e, a razão fitano/ $nC_{18}$  com variação entre 0,14-4,27 (Tabela 26).

**Tabela 26.** Valores das razões realizadas nos picos do cromatograma  $m/z$  85 para o testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof.(m)	IPC	Pr/Fi	Pr/nC <sub>17</sub>	Fi/nC <sub>18</sub>
<b>P 3</b>	37,20	3,75	0,56	0,31	0,74
<b>P 18</b>	52,35	<b>12,01</b>	0,43	0,24	0,99
<b>P 42</b>	76,90	5,76	0,80	<b>0,04</b>	0,20
<b>P 65</b>	101,00	4,04	0,73	0,57	0,95
<b>P 90</b>	130,00	<b>1,01</b>	0,75	0,35	0,42
<b>P 128</b>	175,25	4,00	0,93	0,20	0,28
<b>P 134</b>	199,10	1,98	0,86	0,31	0,31
<b>P 142</b>	226,60	4,59	0,38	0,25	1,25
<b>P 151</b>	255,70	1,16	0,70	0,38	0,42
<b>P 164</b>	299,60	6,03	<b>0,36</b>	0,44	1,58
<b>P 170</b>	437,95	10,40	0,80	<b>2,85</b>	<b>4,27</b>
<b>P 172 A</b>	486,15	2,36	0,83	0,32	0,31
<b>P 173 A</b>	486,75	2,34	<b>1,43</b>	0,40	0,31
<b>P 175</b>	503,30	9,34	0,89	2,00	3,53
<b>P 175 A</b>	504,85	7,24	1,30	0,91	1,05
<b>P 176</b>	528,90	2,09	1,22	0,51	0,47
<b>P 189</b>	596,55	2,76	0,79	0,10	<b>0,14</b>
	<b>MÍN.</b>	<b>1,01</b>	<b>0,36</b>	<b>0,04</b>	<b>0,14</b>
	<b>MÁX.</b>	<b>12,01</b>	<b>1,43</b>	<b>2,85</b>	<b>4,27</b>

Através da análise do cromatograma de massas  $m/z$  191, foi possível identificar os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Foram identificados os terpanos tricíclicos (Tr20 a Tr25), o terpano tetracíclico (Tetr24) e, os terpanos pentacíclicos, principalmente os hopanos ( $H_{29}$  e  $H_{30}$ ;  $C_{29}\beta\beta$  a  $C_{33}\beta\beta$ ;  $M_{30}\beta\alpha$  a  $M_{33}\beta\alpha$ ) e, a série dos homohopanos ( $H_{31}\alpha\beta$  a  $H_{35}\alpha\beta$ , nas configurações R e S). Também foram observados alguns compostos insaturados, tais como,  $C_{27}$ hop-13(18)-eno,  $C_{27}$ hop-17(21)-eno,  $C_{30}$ hop-13(18)-eno e  $C_{30}$ hop-17(21)-eno. Todos os terpanos identificados podem ser vistos no Anexo 5.

Na análise dos extratos, observa-se a presença dos terpanos tricíclicos Tr20 a Tr25 e, o tricíclico Tetr24, sendo que com maior abundância relativa nas amostras P42, P65, P142, P170, P189, P90, P128, P151 e P172A. As amostras P3, P134, P173A, P175 e P176 apresentam baixa ocorrência de compostos tricíclicos e, as amostras P18, P164 e P175A com ausência de alguns deles.

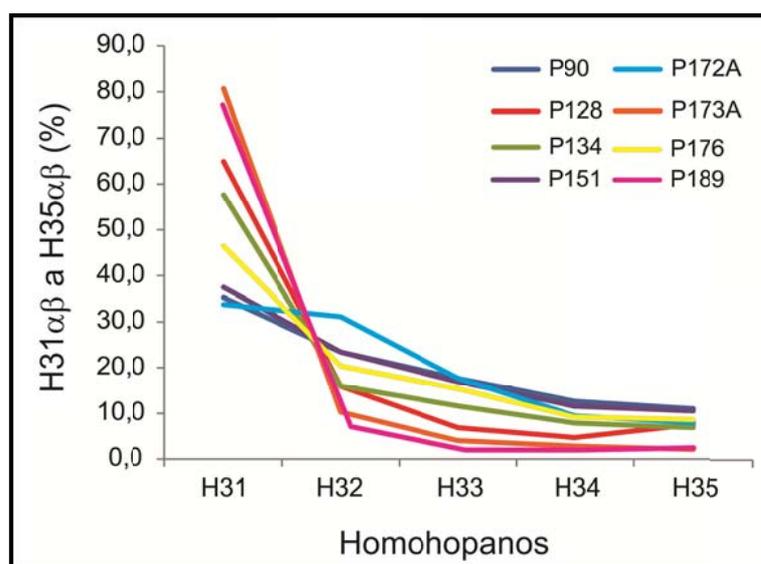
Os compostos insaturados  $C_{27}$ hop-13(18)-eno,  $C_{27}$ hop-17(21)-eno,  $C_{30}$ hop-13(18)-eno e  $C_{30}$ hop-17(21)-eno podem ser observados nas amostras P128, P134, P151, P170, P172A,

P173A, P175A e P189. As amostras P3, P18, P42, P65, P90, P142, P164, P175 e P176 apresentam ausência de alguns compostos insaturados.

Os compostos 18 $\alpha$ -22,29,30- trisnorhopano (Ts) e 17 $\alpha$ -22,29,30- trisnorhopano (Tm) são identificados em quase todas as amostras, sendo a P18 e P42 com ausência do composto Ts. As amostras P90 e P151 apresentam maior abundância relativa do composto Ts (relação **Ts>Tm**) e, o restante das amostras com abundância do Tm (relação **Ts<Tm**).

Pode ser identificada a presença dos compostos H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub> em todas as amostras, no qual as amostras P173A, P175 e P189 apresentam relação **H<sub>29</sub>>H<sub>30</sub>** (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> variando entre 1,39-1,94). O restante das amostras apresenta relação **H<sub>29</sub><H<sub>30</sub>** (razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> variando entre 0,21-0,96). O composto C<sub>29</sub>Ts pode ser identificado em quase todas as amostras, sendo ausente na P173A e P175A. Observa-se o gamacerano (Gam) em todas as amostras, porém com menor abundância relativa (razão **Gam/H<sub>30</sub>** variando entre 0,04-0,41).

Foi observado que as amostras P90, P151, P172A, P176 e P189 apresentam a relação **H<sub>31</sub> $\alpha$  $\beta$ R>C<sub>31</sub> $\beta$  $\beta$**  e, o restante das amostras apresenta a relação **H<sub>31</sub> $\alpha$  $\beta$ R<C<sub>31</sub> $\beta$  $\beta$** . A série completa dos homohopanos H<sub>31</sub>-H<sub>35</sub> com configuração 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-20R e 20S podem ser observados nas amostras P90, P128, P134, P151, P173A, P176 e P189 (relação **H<sub>31</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>32</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>33</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>34</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>35</sub> $\alpha$  $\beta$ ) e, na amostra P172A (relação **H<sub>31</sub> $\alpha$  $\beta$ <H<sub>32</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>33</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>34</sub> $\alpha$  $\beta$ >H<sub>35</sub> $\alpha$  $\beta$ ) (Figura 65).****



**Figura 65.** Distribuição da série completa dos homohopanos H<sub>31</sub> $\alpha$  $\beta$ -H<sub>35</sub> $\alpha$  $\beta$  (R e S) das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

Os compostos 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopano do C<sub>29</sub> $\beta\beta$  ao C<sub>32</sub> $\beta\beta$  podem ser observados em todas as amostras, com maior abundância relativa do pico C<sub>31</sub> $\beta\beta$  nas amostras P42, P90, P128, P134, P151 e P164 (relação **C<sub>30</sub> $\beta\beta$ <C<sub>31</sub> $\beta\beta$ >C<sub>32</sub> $\beta\beta$** ) e, no restante das amostras observa-se a relação **C<sub>30</sub> $\beta\beta$ >C<sub>31</sub> $\beta\beta$ >C<sub>32</sub> $\beta\beta$** .

Os compostos 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-hopano do M<sub>30</sub> $\beta\alpha$  ao M<sub>32</sub> $\beta\alpha$  ocorrem em todas as amostras, com maior abundância relativa do pico M<sub>31</sub> $\beta\alpha$  nas amostras P18, P65, P170 e P175A (relação **M<sub>30</sub> $\beta\alpha$ <M<sub>31</sub> $\beta\alpha$ >M<sub>32</sub> $\beta\alpha$** ) e, o restante das amostras com maior abundância do M<sub>30</sub> $\beta\alpha$  (relação **M<sub>30</sub> $\beta\alpha$ >M<sub>31</sub> $\beta\alpha$ >M<sub>32</sub> $\beta\alpha$** ).

Através da análise do cromatograma *m/z* 217, pode-se identificar os esteranos C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$  a C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$  (R e S), C<sub>27</sub> $\beta\beta$  a C<sub>29</sub> $\beta\beta$  (R e S) e, os diasteranos C<sub>27</sub>DIA (R e S). O cromatograma *m/z* 218 foi utilizado somente com a finalidade de ratificar os picos dos isômeros C<sub>27</sub> $\beta\beta$  (R e S) a C<sub>29</sub> $\beta\beta$  (R e S). Todas as amostras analisadas apresentam perfis de distribuição similares para os esteranos, tendo variações apenas na abundância (Anexo 6).

Foram identificados os picos C<sub>27</sub>DIA(R) e C<sub>27</sub>DIA(S) em quase todas as amostras, com maior abundância do composto **C<sub>27</sub>DIA(R)**. Os diasteranos não foram observados nas amostras P3, P18, P164, P175 e P175A.

Os esteranos C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R e C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R, comparados aos isômeros C<sub>27</sub> $\beta\beta$ (R e S) a C<sub>29</sub> $\beta\beta$  (R e S), são os mais representativos em todas as amostras. Na amostra P128 não foi observada a ocorrência de C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R e C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R. Observa-se que, a amostra P189 apresenta a relação **C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R>>C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R** e, a amostra P176 com a relação **C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R<<C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R**. As amostras P3, P18, P42 e P142 apresentam a relação **C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R>C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R**. e, as amostras P65, P90, P134, P151, P164, P170, P172A, P173A, P175 e P175A apresentam a relação **C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R<C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R**.

A razão C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ S/C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ (S+R) apresenta variação entre 0,004-0,35 e, a razão C<sub>29</sub> $\beta\beta$ /C<sub>29</sub>( $\alpha\alpha$ + $\beta\beta$ ) entre 0,17-0,46. A razão C<sub>27</sub>DIA/C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ (S+R) apresenta variação entre 0,02-1,73 e, a razão C<sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R/C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R entre 0,09-8,64 (Tabela 27).

**Tabela 27. Parâmetros moleculares observados nas amostras do testemunho Pinda 2-SP.**

Amostra	Prof.(m)	Ts/Tm	Ts/(Ts+Tm)	Tricíclico /H <sub>30</sub>	Gam/H <sub>30</sub>	TNH/ (Tm+TNH)	H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	C <sub>29</sub> Ts/ C <sub>29</sub> Ts+H <sub>29</sub>	Hop / est	H <sub>35</sub> /H <sub>34</sub>	C <sub>27</sub> DIA / C <sub>27</sub> αα (S+R)	C <sub>29</sub> ααS / C <sub>29</sub> αα (S+R)	C <sub>29</sub> ββ / C <sub>29</sub> (αα+ββ)
<b>P 3</b>	<b>37,20</b>	0,06	0,05	0,44	0,23	0,91	0,60	0,52	4,33			0,09	
<b>P 18</b>	<b>52,35</b>			0,33	0,41	0,96	0,52	0,11	5,55				
<b>P 42</b>	<b>76,90</b>			0,18	0,10	0,85	0,53	0,06	3,75	1,65	0,02	0,00	
<b>P 65</b>	<b>101,00</b>	0,01	0,01	0,27	0,18	0,89	0,87	0,02	13,51	1,53	0,10		
<b>P 90</b>	<b>130,00</b>	1,55	0,61	1,03	0,06	0,40	0,78	0,12	12,28	1,56	1,73	0,16	0,46
<b>P 128</b>	<b>175,25</b>	0,31	0,24	0,64	0,18	0,90	0,21	0,82		1,82		0,08	
<b>P 134</b>	<b>199,10</b>	0,45	0,31	0,37	0,04	0,77	0,96	0,03	26,55	1,51	1,34	0,13	0,45
<b>P 142</b>	<b>226,60</b>	0,11	0,10	0,08	0,18	0,91	0,28	0,30	5,11	1,78	0,02		0,24
<b>P 151</b>	<b>255,70</b>	1,21	0,55	1,40	0,06	0,11	0,78	0,12	11,82	1,56	1,46	0,15	0,42
<b>P 164</b>	<b>299,60</b>	0,13	0,12	0,56	0,25	0,89	0,34	0,24	0,75			0,01	0,18
<b>P 170</b>	<b>437,95</b>	0,02	0,02	0,38	0,07	0,91	0,27	0,36	8,75		0,33		
<b>P 172 A</b>	<b>486,15</b>	0,51	0,34	0,34	0,05	0,31	0,87	0,06		1,53		0,18	0,46
<b>P 173 A</b>	<b>486,75</b>	0,05	0,05	0,27	0,17	0,89	1,39			1,42		0,03	
<b>P 175</b>	<b>503,30</b>	0,05	0,05	0,27	0,22	0,94	1,65	0,04	10,69				0,17
<b>P 175 A</b>	<b>504,85</b>	0,03	0,03	0,03	0,04	0,92	0,21		1,07				
<b>P 176</b>	<b>528,90</b>	0,86	0,46	1,19	0,08	0,51	0,84	0,10		1,54		0,02	
<b>P 189</b>	<b>596,55</b>	0,04	0,04	0,20	0,10	0,75	1,94	0,01	26,60	1,34	0,09	0,35	

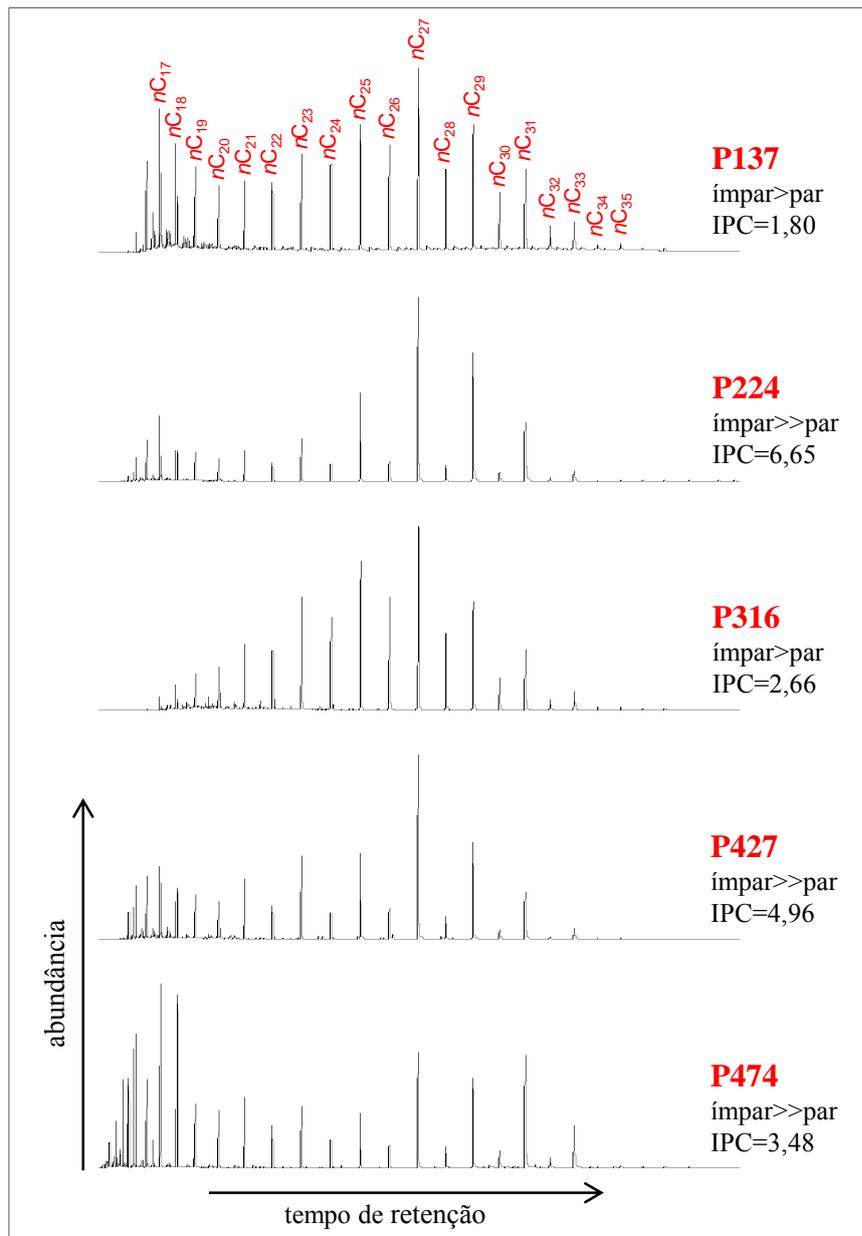
### 7.6.3 Correlação dos resultados dos Biomarcadores nos testemunhos

Os parâmetros obtidos dos cromatogramas  $m/z$  85 indicam a maturação térmica, o tipo de matéria orgânica e, o paleoambiente deposicional dos sedimentos. Após a análise individualizada dos cromatogramas, das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, observa-se que ambos apresentam a mesma distribuição das parafinas normais, com predomínio das parafinas ímpares sobre as pares, de média à elevada massa molecular ( $nC_{25}$  a  $nC_{31}$ ), refletindo a baixa maturação térmica, contribuição dos vegetais superiores terrestres (extratos ricos em ceras) e fitoplânctons. (BRASSELL *et al.*, 1988; LICHTFOUSE *et al.*, 1994) (Figuras 66 e 67).

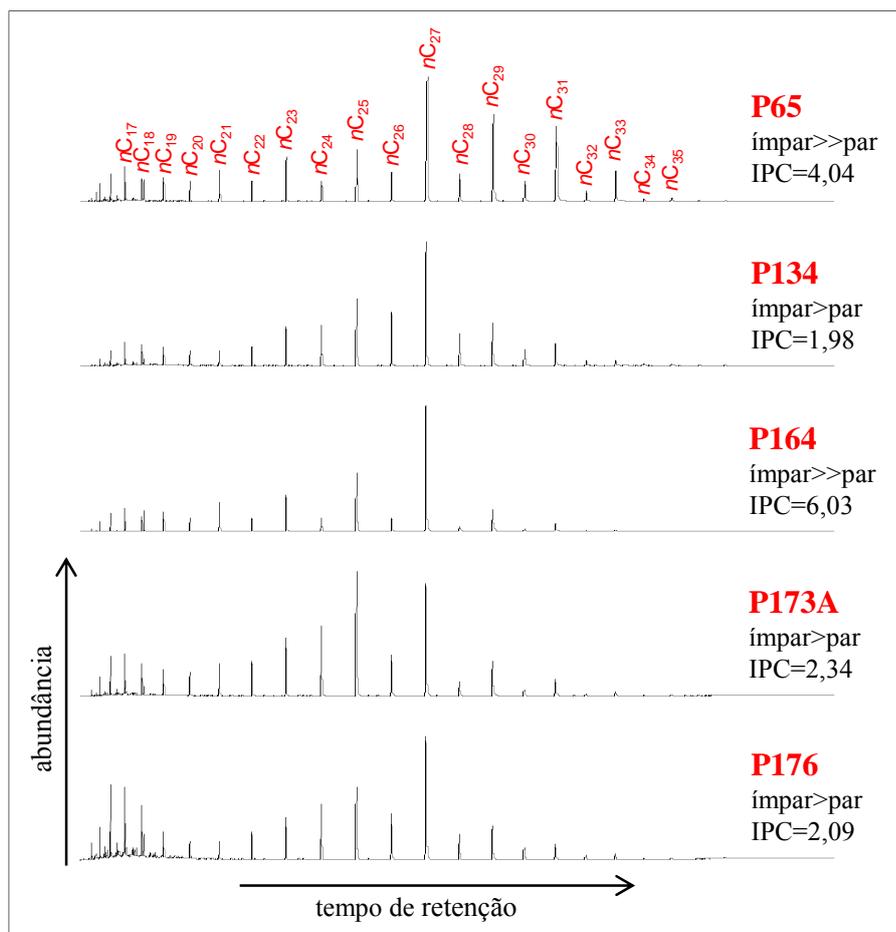
A razão Pr/Fi, utilizada para maturação térmica, não é sistemática, não sendo utilizada para este fim já que não se observa linearidade nos dados, sendo todas as amostras, tanto do testemunho Pinda 1-SP quanto Pinda 2-SP, consideradas termicamente imaturas, e a contribuição destes compostos se deve principalmente ao paleoambiente deposicional (ALBRECHT & OURISSON, 1971; PETERS *et al.*, 2005).

No testemunho Pinda 1-SP, as amostras que apresentam razão Pr/Fi < 0,8 indicam condições mais salinas a hipersalinas do paleoambiente e, as amostras com a razão Pr/Fi variando entre 0,8-1,0 indicam deposição de paleoambiente anóxico, cujos resultados corroboram com as análises de microscopia óptica. Entretanto as amostras que apresentam razão Pr/Fi variando entre 1,0-1,78, indicam condições óxicas. Para esta razão duas exceções foram identificadas, que são as amostras P452 e P453A (razão 2,97 e 2,82, respectivamente) indicando aporte terrígeno sob condições óxicas a subóxicas (PETERS *et al.*, 2005) (Figura 68).

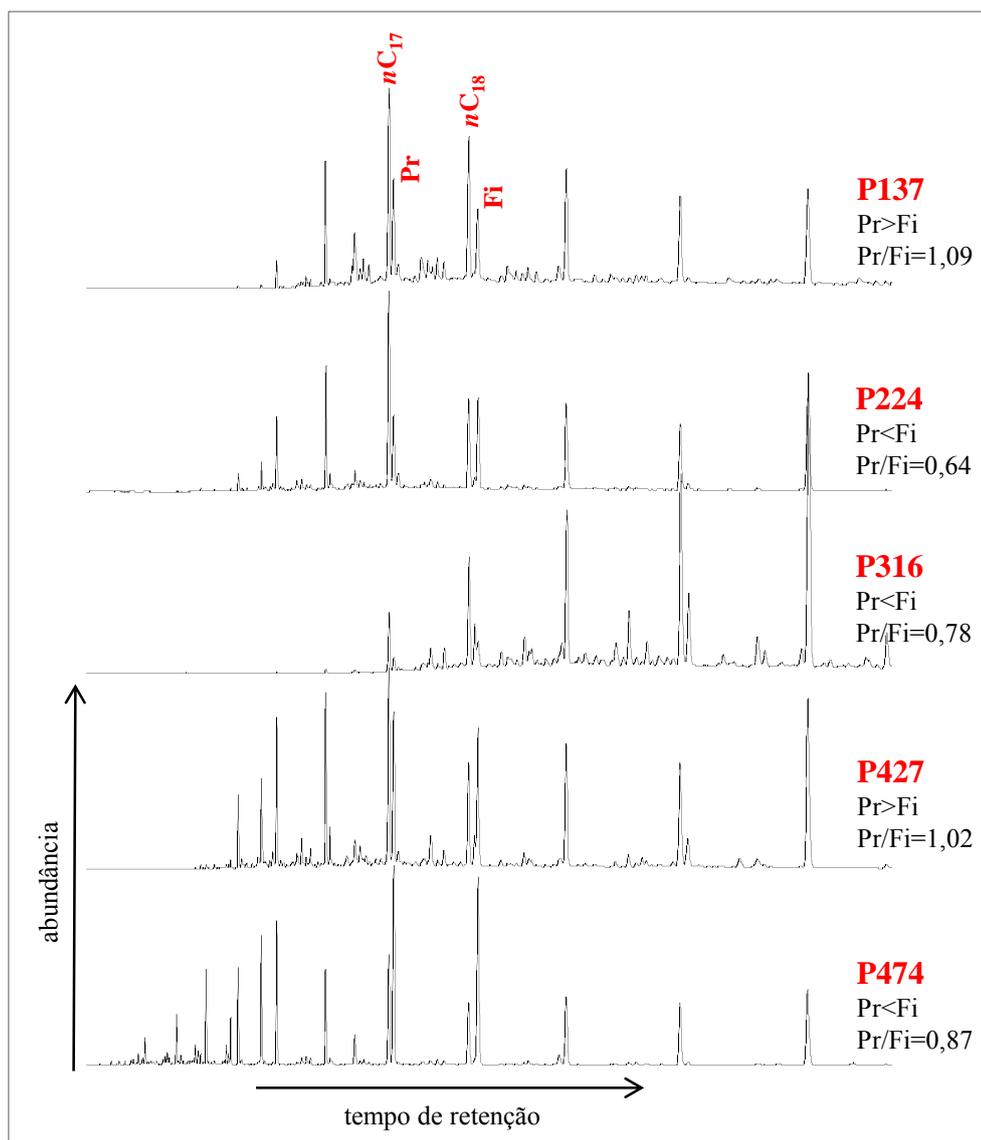
Com a análise da figura 69, observa-se que as amostras P170, P224 e P294, do testemunho Pinda 1-SP, indicam paleoambiente deposicional de maior potencial redutor, corroborando com o que foi dito anteriormente e, as amostras P452 e P453A, são as amostras com maior poder oxidante do paleoambiente deposicional.



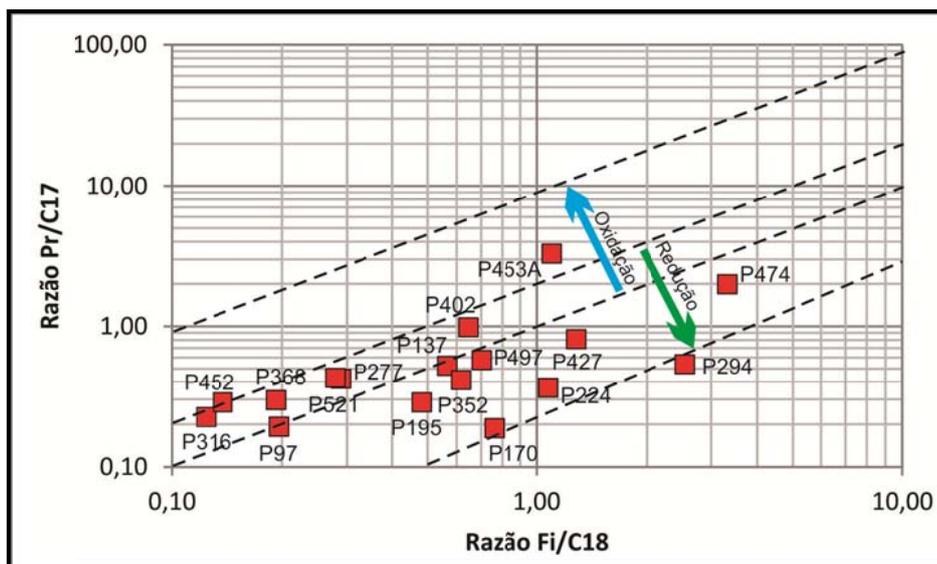
**Figura 66.** Cromatograma  $m/z$  85 da distribuição dos  $n$ -alcanos das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.



**Figura 67.** Cromatograma  $m/z$  85 da distribuição dos  $n$ -alcanos das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.



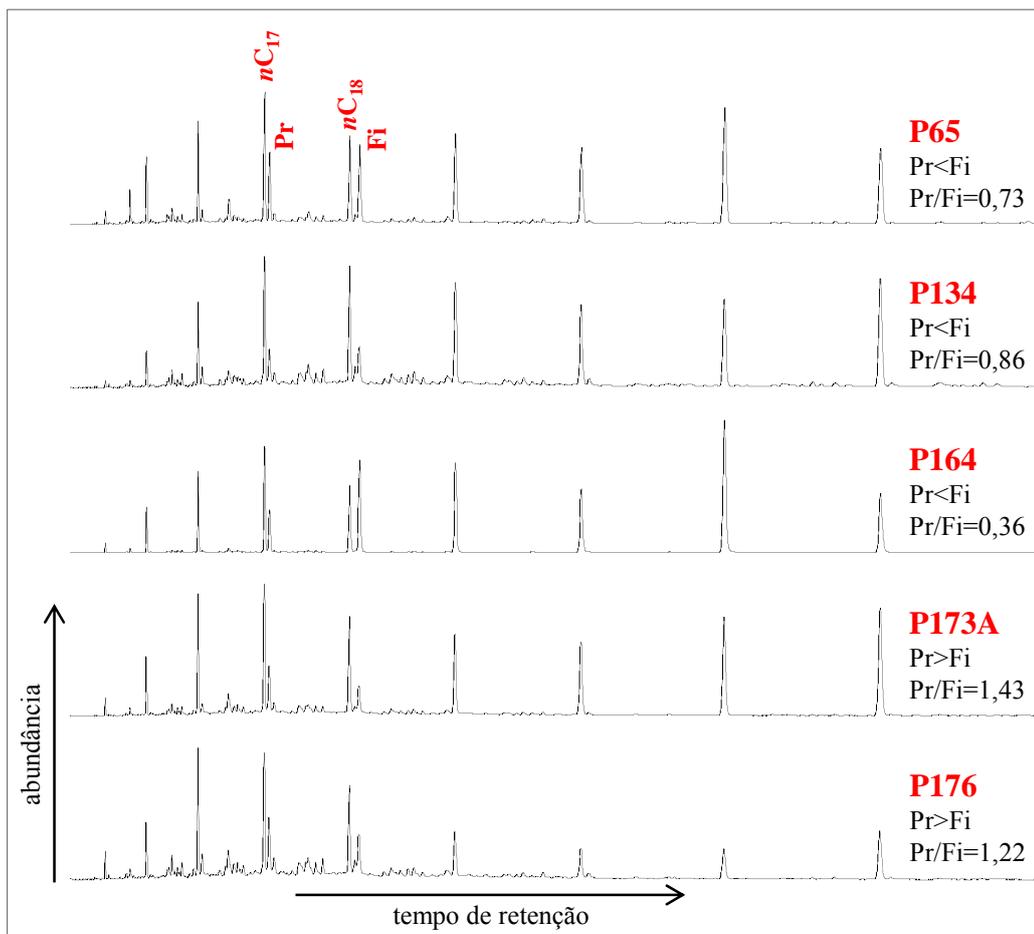
**Figura 68.** Detalhe do predomínio das parafinas normais nC<sub>25</sub>-nC<sub>31</sub> e dos isoprenóides pristano e fitano, das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.



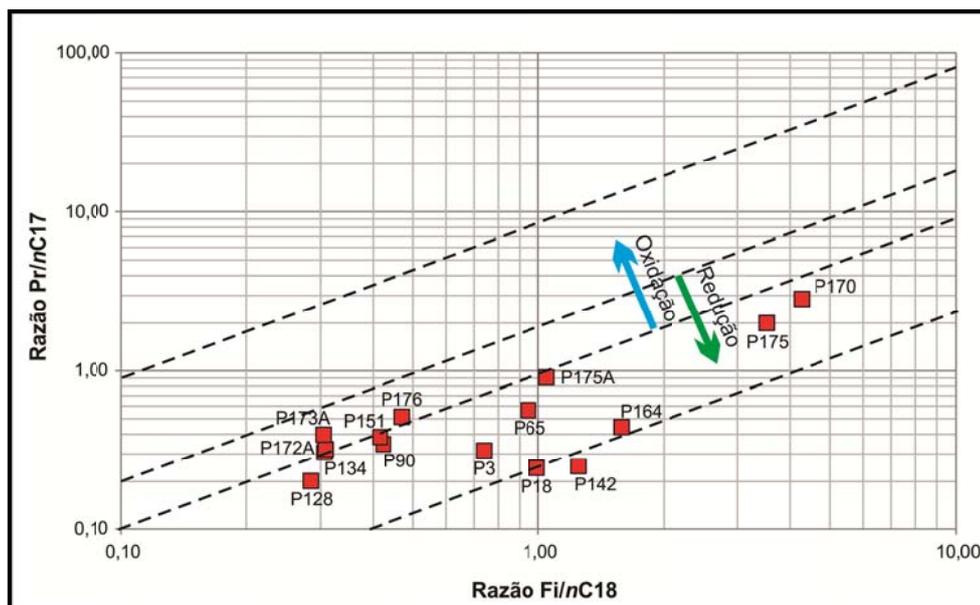
**Figura 69.** Gráfico logarítmico dos valores pristano/ $nC_{17}$  versus fitano/ $nC_{18}$  do testemunho Pinda 1-SP (modificado de Peters et al., 2005).

No testemunho Pinda 2-SP, as amostras que apresentam razão  $Pr/Fi < 0,8$ , indicam predominantemente condições mais salinas a hipersalinas do paleoambiente e, as amostras com a razão  $Pr/Fi$  variando entre 0,8-0,93 indicam deposição de paleoambiente anóxico. As amostras apresentam razão  $Pr/Fi$  variando entre 1,22-1,43, indicando condições subóxicas-óxicas (PETERS *et al.*, 2005) (Figura 70).

Com a análise da figura 71, observa-se que as amostras P18, P142 e P164, do testemunho Pinda 2-SP, indicam paleoambiente deposicional de maior potencial redutor, corroborando com o que foi dito anteriormente e, as amostras P172A, P173A e P176 são as amostras com maior poder oxidante do paleoambiente deposicional.



**Figura 70.** Detalhe do predomínio das parafinas normais nC<sub>25</sub>-nC<sub>31</sub> e dos isoprenóides pristano e fitano, das P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.



**Figura 71.** Gráfico logarítmico dos valores pristano/ $nC_{17}$  versus fitano/ $nC_{18}$  do testemunho Pinda 2-SP (modificado de Peters et al., 2005).

Pode ser observado a baixa ocorrência dos terpanos tricíclicos, em ambos os testemunhos (razão tricíclico/hopano variando entre 0,08-0,67 para o Pinda 1-SP e, 0,03-0,64 para o Pinda 2-SP, com exceções das amostras P90, P151 e P176) e com isso, pode-se dizer que, as amostras analisadas são termicamente imaturas (razão menores do que 1,0) e, depositadas em paleoambiente lacustre (fonte bacteriana), com contribuição de organismos terrestres (BRASSELL *et al.*, 1983; MELLO, 1988; PETERS *et al.*, 2005) (Figuras 72 e 73).

A presença dos compostos insaturados  $C_{27}$ hop-13(18)-eno,  $C_{27}$ hop-17(21)-eno,  $C_{30}$ hop-13(18)-eno e  $C_{30}$ hop-17(21)-eno, em ambos os testemunhos, indicam o baixo grau de evolução térmica das amostras. Observa-se que, o testemunho Pinda 2-SP, apresenta uma maior abundância relativa dos compostos insaturados comparada ao testemunho Pinda 1-SP, podendo relacionar a ocorrência destes compostos ao tipo de matéria orgânica (BRASSELL *et al.* 1988; TEN HAVEN *et al.*, 1988; FARRIMOND *et al.*, 1996) (Figuras 74 e 75).

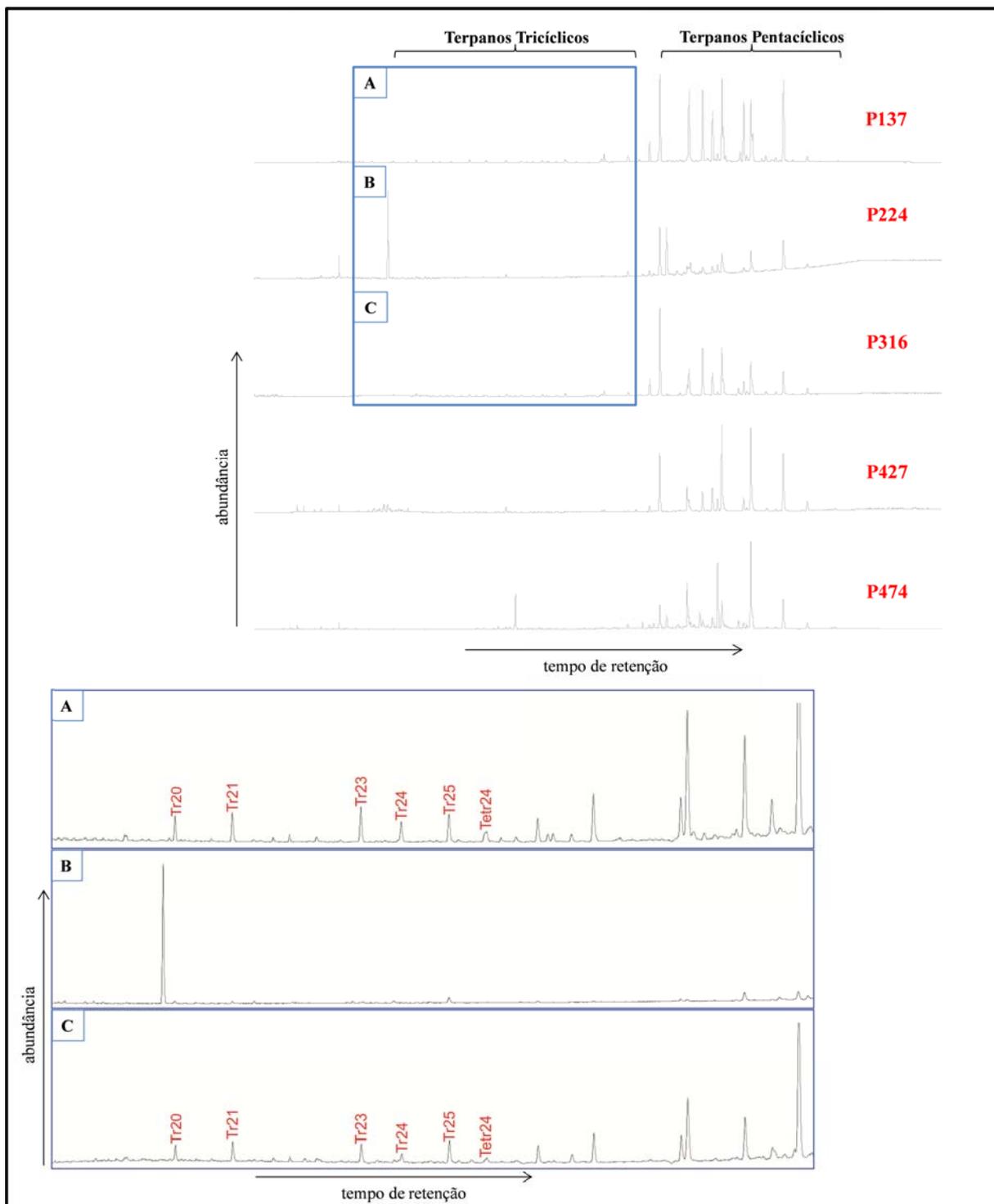
A relação  $T_s < T_m$  prevalece para quase todas as amostras dos dois testemunhos, com exceção das amostras P170, P195 e P474 do Pinda 1-SP, no qual são caracterizadas na microscopia óptica como MOA de retrabalhamento de vegetais superiores terrestres (e também razão Pr/Fi variando entre 0,8-1,0, indicando anoxia) e, a P90 e P151 do Pinda 2-SP, no qual apresentam relação  $T_s > T_m$ . Pode-se dizer que os compostos  $T_s$  (termicamente mais estável) e  $T_m$  (sensível ao processo de maturação) são utilizados, tanto para grau de evolução

térmica quanto como indicadores das condições de sedimentação, embora a fonte e a matriz mineral possam alterar essa relação.

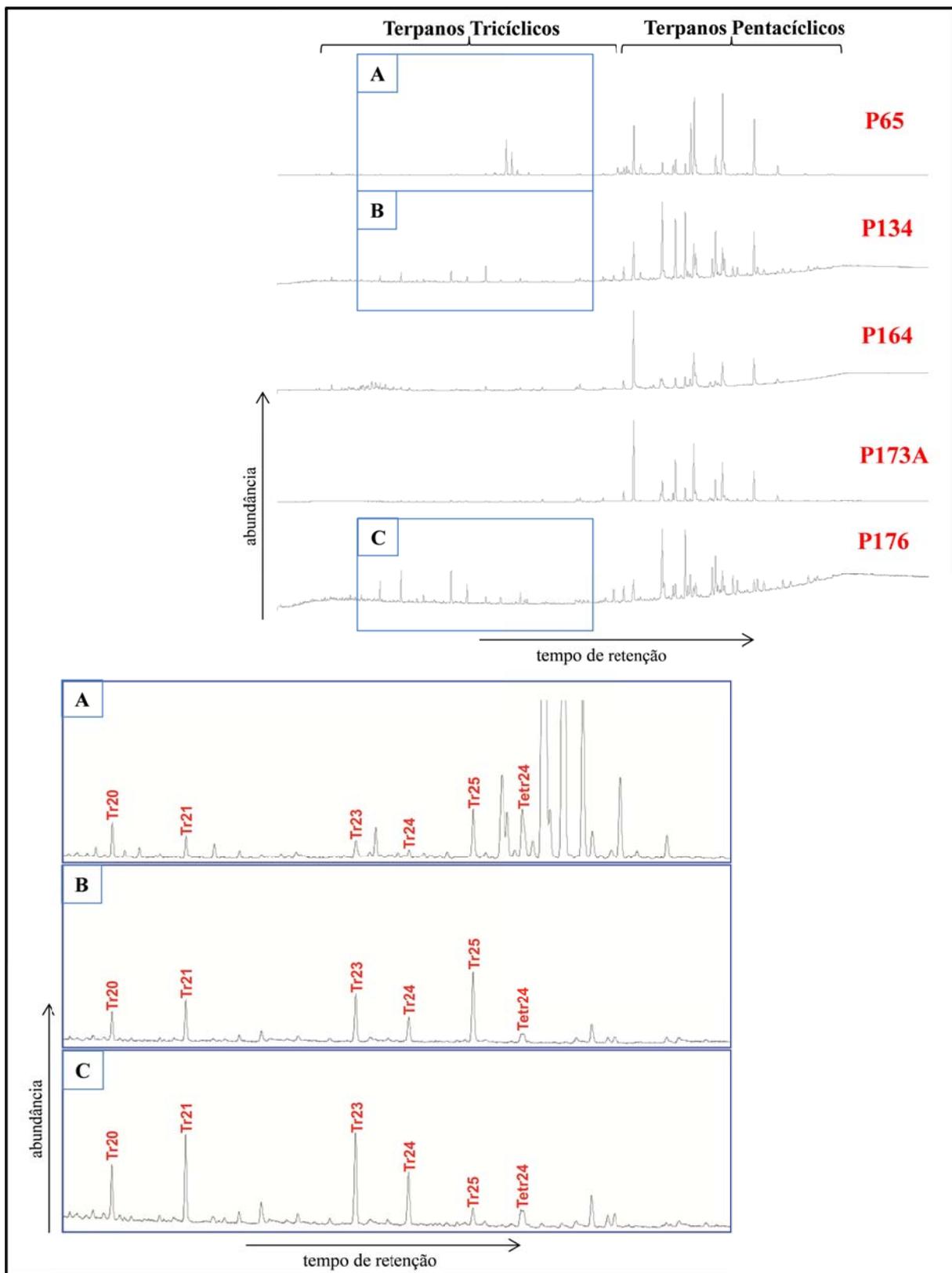
A razão  $T_s/(T_s+T_m)$  apresenta variação entre 0,001-0,624 para o Pinda 1-SP e, de 0,01-0,61 para o Pinda 2-SP, indicando que as amostras não foram submetidas à elevadas temperaturas, prevalecendo a abundância relativa do composto  $T_m$ . Como mencionado no parágrafo anterior as amostras com valores de  $T_s$  mais elevados que o  $T_m$ , possivelmente, estão associadas ao paleoambiente deposicional (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986; FARRIMOND *et al.*, 1996) (Figuras 74 e 75).

O composto  $17\beta$ -TNH ocorre nos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP sob moderadas a elevadas concentrações, ou seja, a razão  $17\beta$ -TNH/( $T_m+17\beta$ -TNH) apresenta variação entre 0,22-0,99, no Pinda 1-SP e, entre 0,11-0,96, no Pinda 2-SP, indicando que as amostras de ambos os testemunhos foram depositadas sob condições principalmente subóxicas-anóxicas (MELLO *et al.*, 1988a; FARRIMOND *et al.*, 1996) (Figuras 74 e 75).

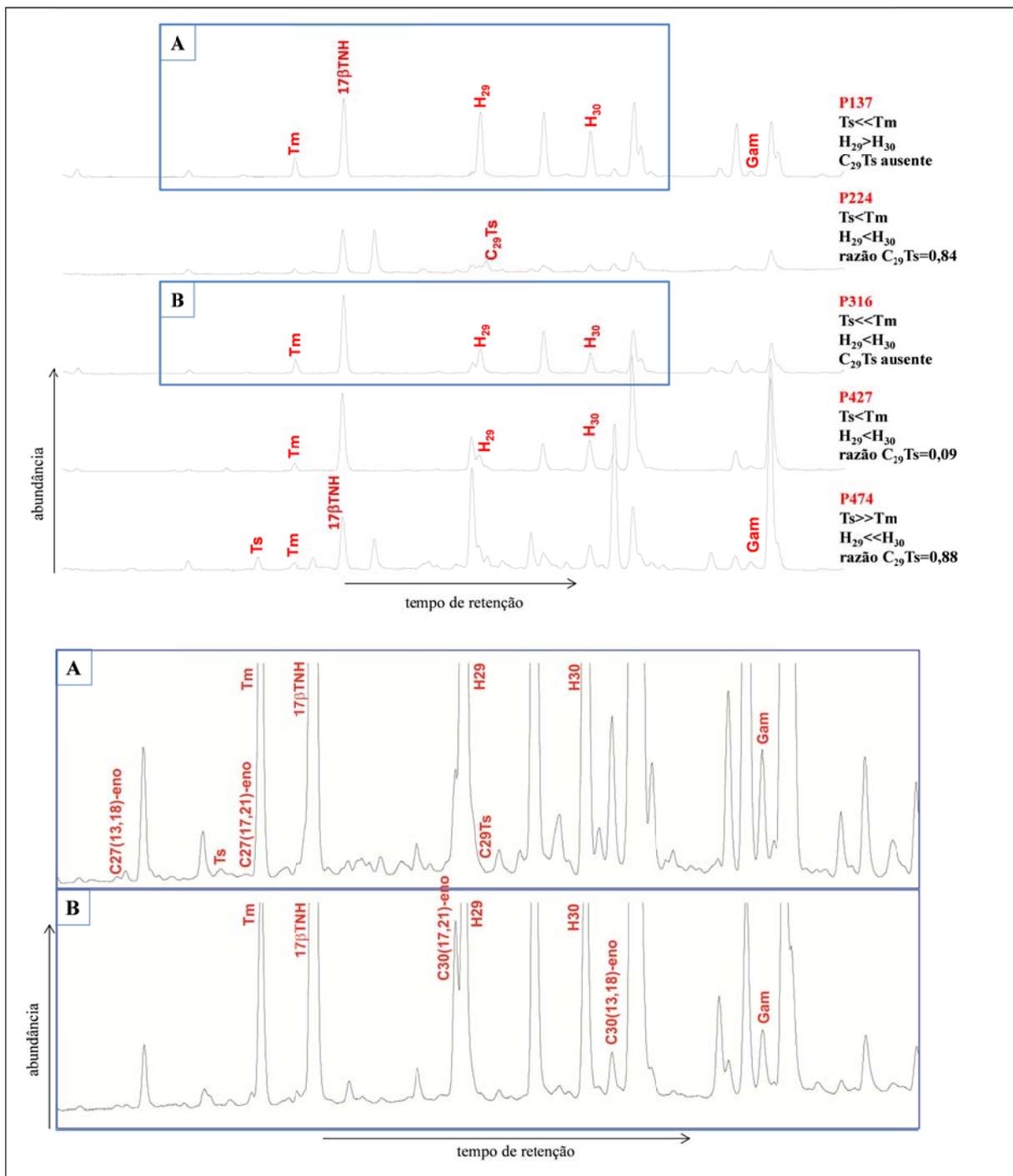
As amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP apresentam uma distribuição uniforme de gamacerano, não sendo considerada muito elevada, indicando possível estratificação da coluna d'água quando os sedimentos foram depositados em ambientes salinos/hipersalinos. A razão  $G_{am}/H_{30}$ , considerada baixa (0,003-0,367 para o Pinda 1-SP e, 0,04-0,41 para o Pinda 2-SP), indicando que o paleoambiente deposicional apresenta episódios de variação de salinidade (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 2010).



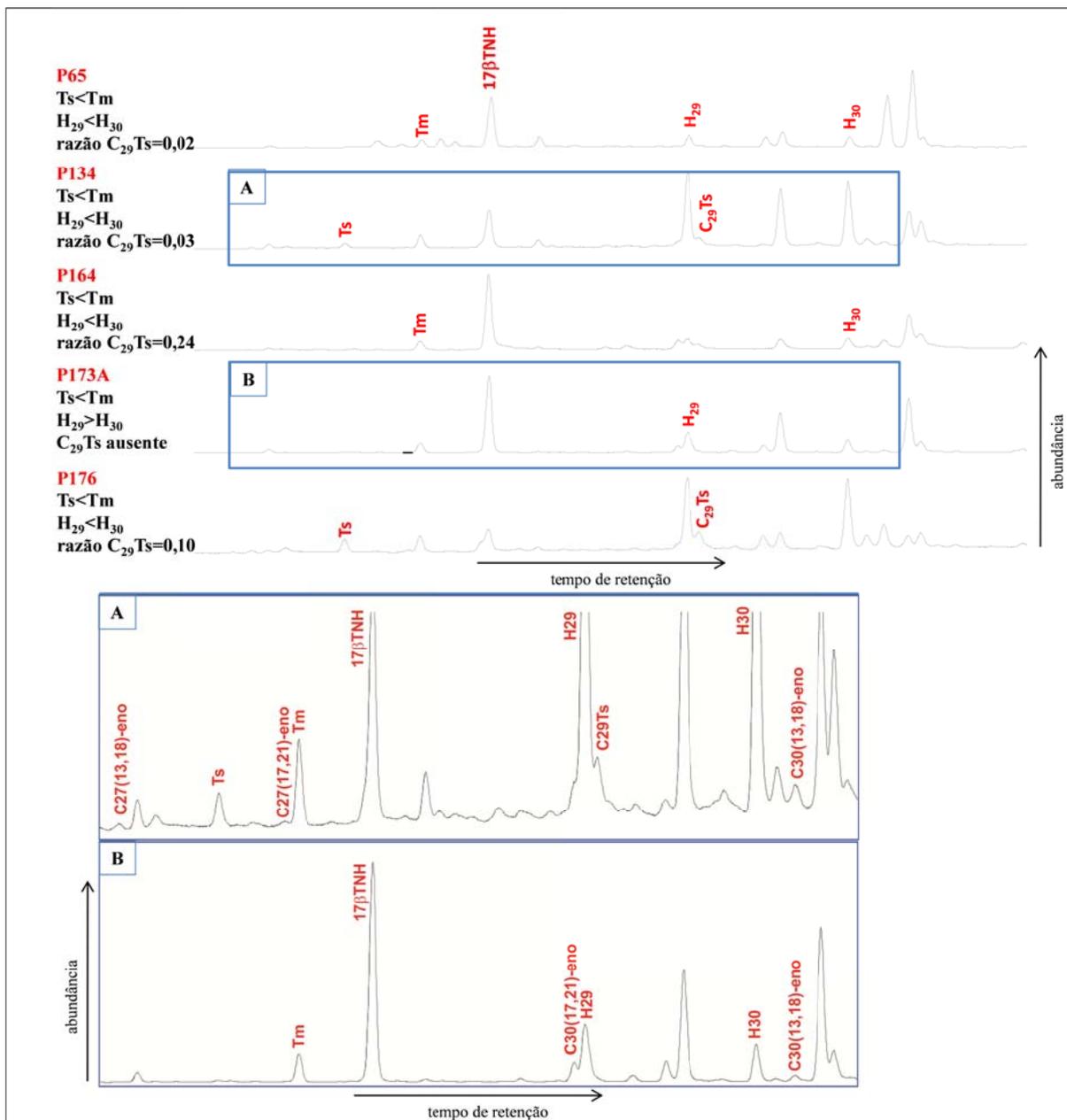
**Figura 72.** Análise dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos ( $m/z$  191) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda I-SP.



**Figura 73.** Análise dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos ( $m/z$  191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.



**Figura 74.** Análise dos terpanos pentacíclicos ( $m/z$  191) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.

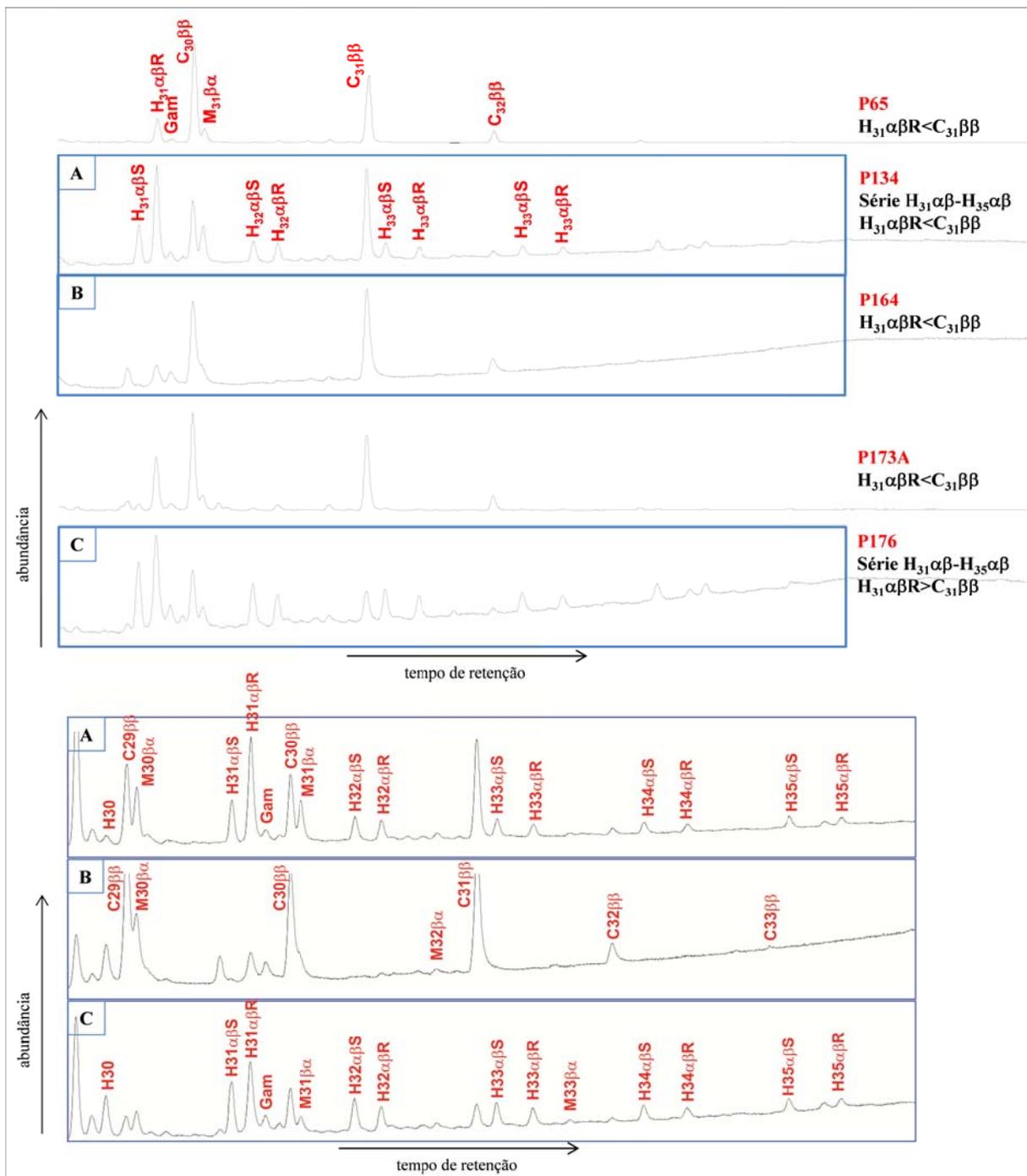


**Figura 75.** Análise dos terpanos pentacíclicos ( $m/z$  191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.

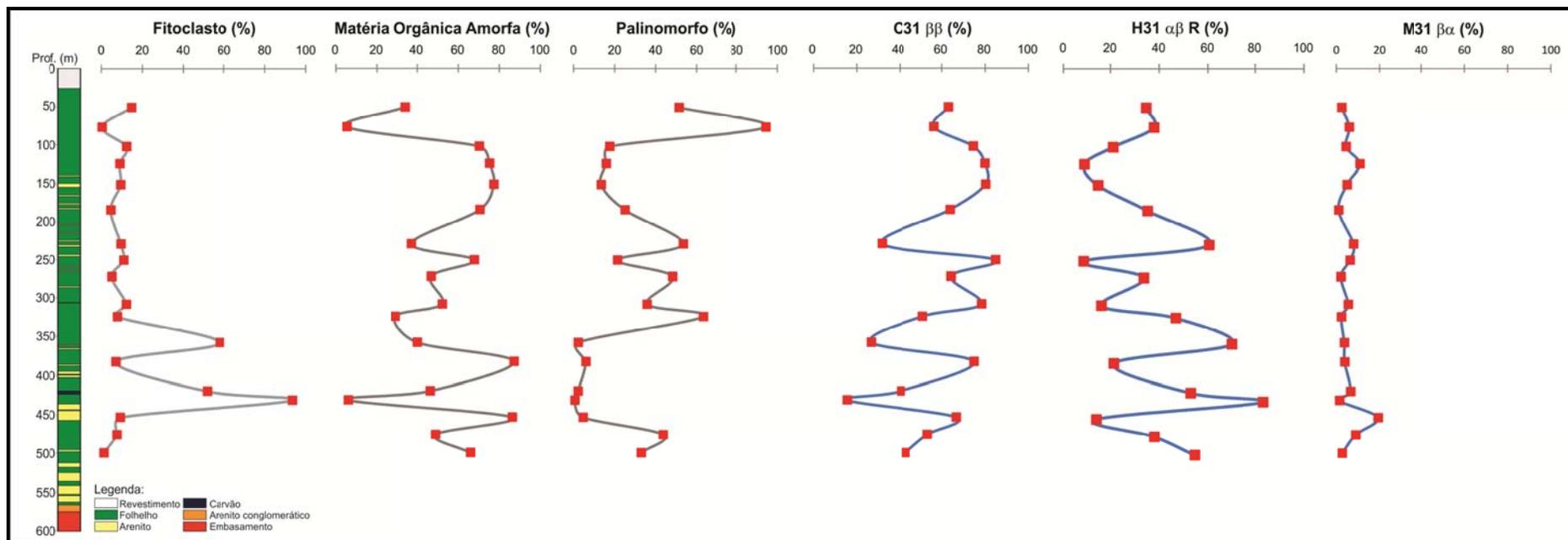
Analisando a ocorrência dos compostos  $H_{31}\alpha\beta$ ,  $C_{31}\beta\beta$  e  $M_{31}\beta\alpha$  hopanos, observa-se que no testemunho Pinda 1-SP, as amostras que apresentam  **$H_{31}\alpha\beta R > C_{31}\beta\beta$**  estão relacionados à matéria orgânica proveniente de vegetais superiores terrestres e microplâncton de água doce e a maioria não apresenta a série completa dos homohopanos, com exceção da amostra P277. E no testemunho Pinda 2-SP, as amostras também estão relacionadas à matéria orgânica continental, com predominância de microplâncton de água doce e, quase todas as amostras apresentam a série completa dos homohopanos. Pode-se dizer que a baixa ocorrência da série dos homohopanos, no testemunho Pinda 1-SP, está relacionada com intenso retrabalhamento bacteriano, onde esta matéria orgânica microbiana é enriquecida de lipídios podendo ser remanescente do material vegetal degradado e/ou sintetizado por microorganismos (Figuras 76 e 77).

À medida que ocorre a série completa dos homohopanos  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopano ( $H_{31}\alpha\beta$ - $H_{35}\alpha\beta$  R e S) juntamente com  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopano ( $C_{29}\beta\beta$  -  $C_{33}\beta\beta$ ), observa-se que o tipo da matéria orgânica predominante é o Grupo Palinomorfo (esporomorfos e algas lacustres de água doce) e o Grupo Fitoclasto (essencialmente os fitoclastos não-opacos, membranas e cutículas), indicando um aporte de componentes de origem continental. E, quando não se observa a série completa dos homohopanos, o tipo de matéria orgânica predominante é o Grupo Matéria Orgânica Amorfa (Figuras 78 e 79). Esta correlação dos isômeros, frequentemente, indica variação da maturação térmica, porém como as amostras são termicamente imaturas ( $\%R_o$  entre 0,375-0,436; ICE entre 3,0-4,5;  $T_{max}$  da Pirólise *Rock-Eval* entre 419-437°C), pode-se dizer que a alteração da isomerização desses compostos está relacionada com a origem da matéria orgânica.

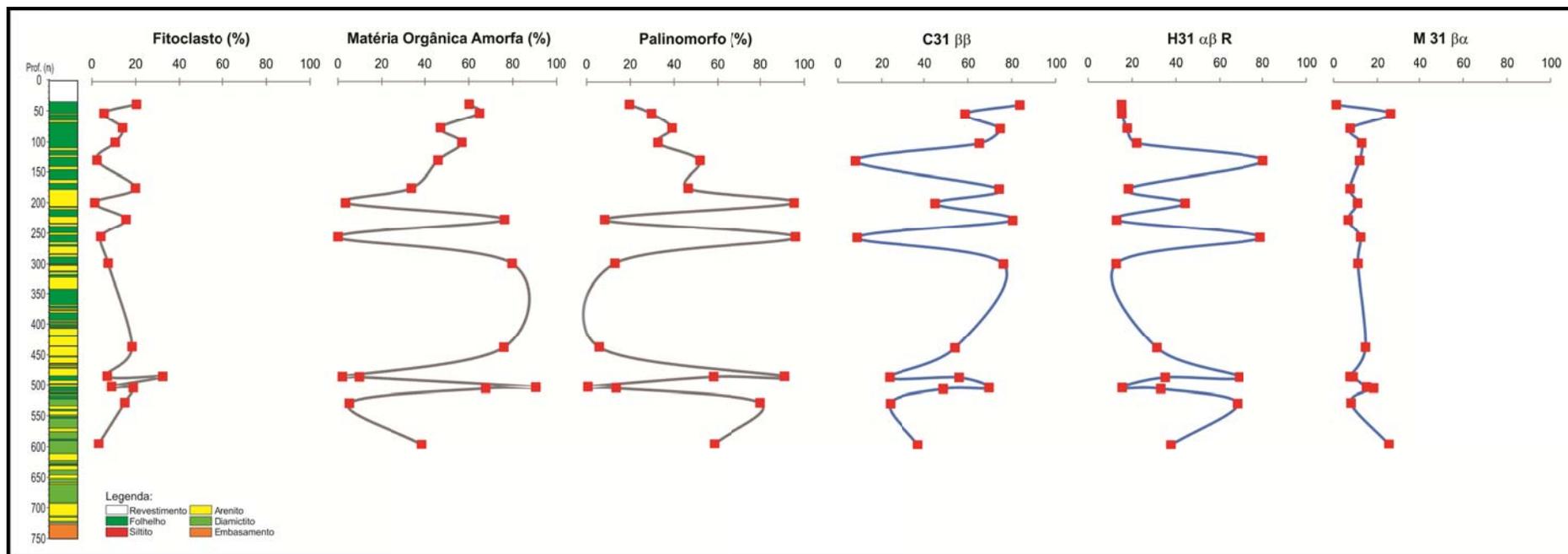




**Figura 77.** Análise dos hopanos na configuração  $\beta\beta$ ,  $\alpha\beta$  e  $\beta\alpha$  ( $m/z$  191) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.



*Figura 78. Correlação entre a matéria orgânica particulada e os terpanos pentacíclicos do testemunho Pinda 1-SP.*



**Figura 79.** Correlação entre a matéria orgânica particulada e os terpanos pentacíclicos do testemunho Pinda 2-SP.

Os compostos  $C_{27}\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha R$  esteranos foram os mais abundantes, indicando que as amostras apresentam baixa maturação térmica. As amostras do testemunho Pinda 1-SP e Pinda 2-SP que, apresentam  $C_{27}\alpha\alpha R > C_{29}\alpha\alpha R > C_{28}\alpha\alpha R$ , está relacionada ao Grupo Matéria Orgânica Amorfa, com exceção da amostra P137 (Pinda 1-SP) e P189 (Pinda 2-SP) com elevada abundância da alga lacustre *Botryococcus*. As outras amostras, em ambos os testemunhos, apresentam a relação  $C_{29}\alpha\alpha R > C_{27}\alpha\alpha R > C_{28}\alpha\alpha R$ . Alguns esteranos predominantemente  $C_{29}\alpha\alpha$  e, em menor proporção  $C_{27}\alpha\alpha$ , são provenientes de vegetais terrestres e, com baixos valores de  $C_{28}\alpha\alpha$ , predomina o ambiente lacustre. Pode-se dizer que a ocorrência destes compostos esteranos está relacionada como indicativo de contribuição da matéria orgânica derivada de vegetais superiores terrestres e, sob menor contribuição das algas lacustres, ou também pode-se dizer que esta maior abundância do  $C_{29}\alpha\alpha R$  esterano pode estar relacionada com a presença de cianobactérias (MELLO *et al.*, 1988a; VOLKMAN, 1999,2005) (Figura 80 e 81).

A razão  $C_{29}\alpha\alpha S/(S+R)$  é utilizada como parâmetro molecular de maturação no qual se observa o aumento relativo do isômero 20S comparado ao 20R com o aumento da maturação. Nos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, observa-se o predomínio do composto  $C_{29}\alpha\alpha R$  sob o  $C_{29}\alpha\alpha S$  esterano e, apresentam valores da razão variando entre 0,01-0,53 e 0,004-0,350, respectivamente. Esses baixos valores indicam que, as amostras são termicamente imaturas, corroborando com os resultados anteriores.

A razão  $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  esterano é utilizada como indicativa de maturação térmica, ou seja, para o testemunho Pinda 1-SP a razão apresenta variação entre 0,18-0,61 e, para o Pinda 2-SP de 0,17-0,46, indicando que as amostras são termicamente imaturas.

A ocorrência dos diasteranos (esteranos rearranjados) em algumas amostras, tanto do testemunho Pinda 1-SP quanto Pinda 2-SP, indica que a maioria das amostras analisadas é de origem siliciclásticas, já que a sua importância reside mais nas características da matriz inorgânica do sedimento do que propriamente no aporte da matéria orgânica particulada (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

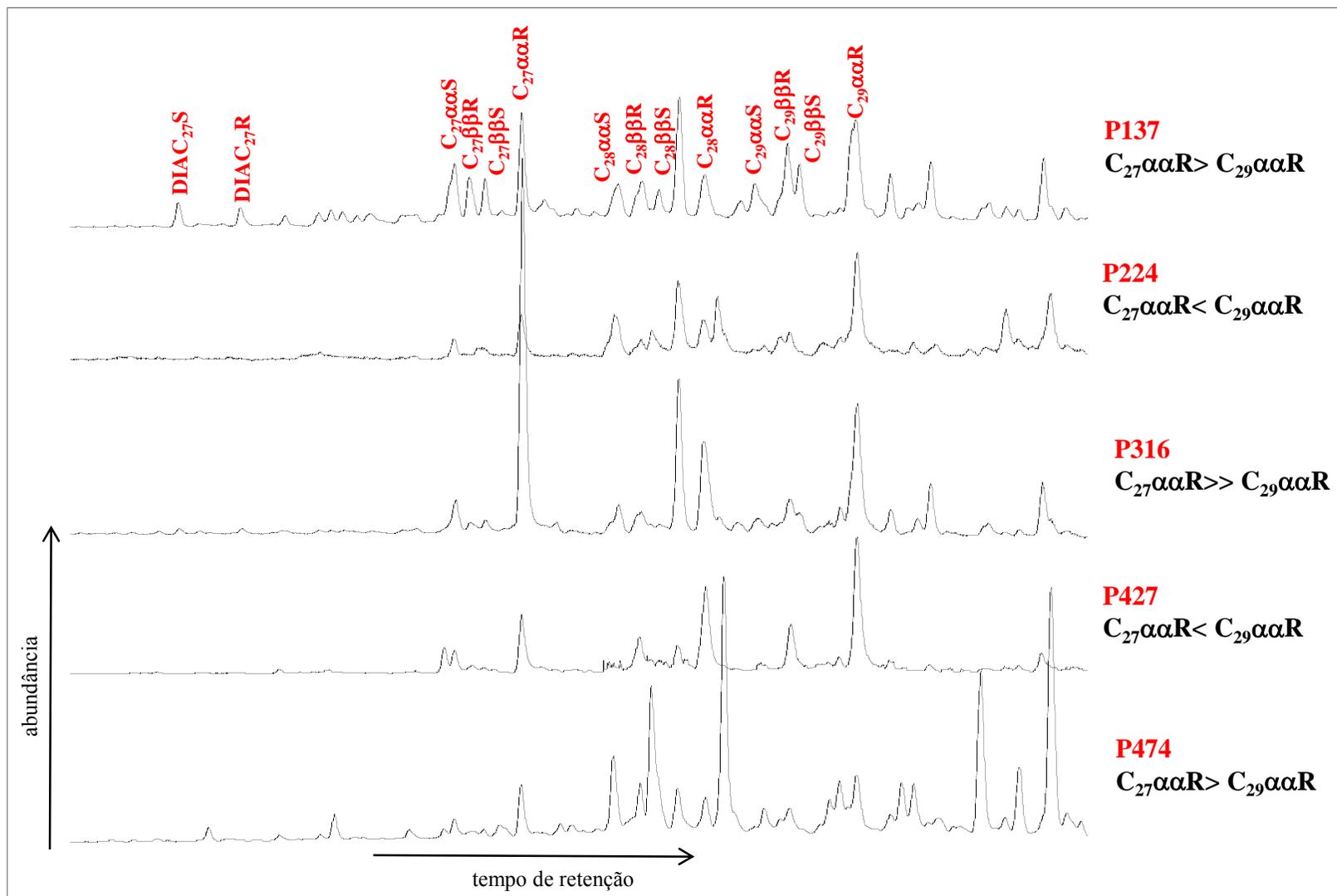


Figura 80. Análise dos esteranos e diasteranos ( $m/z$  217) das amostras P137, P224, P316, P427 e P474 do testemunho Pinda 1-SP.

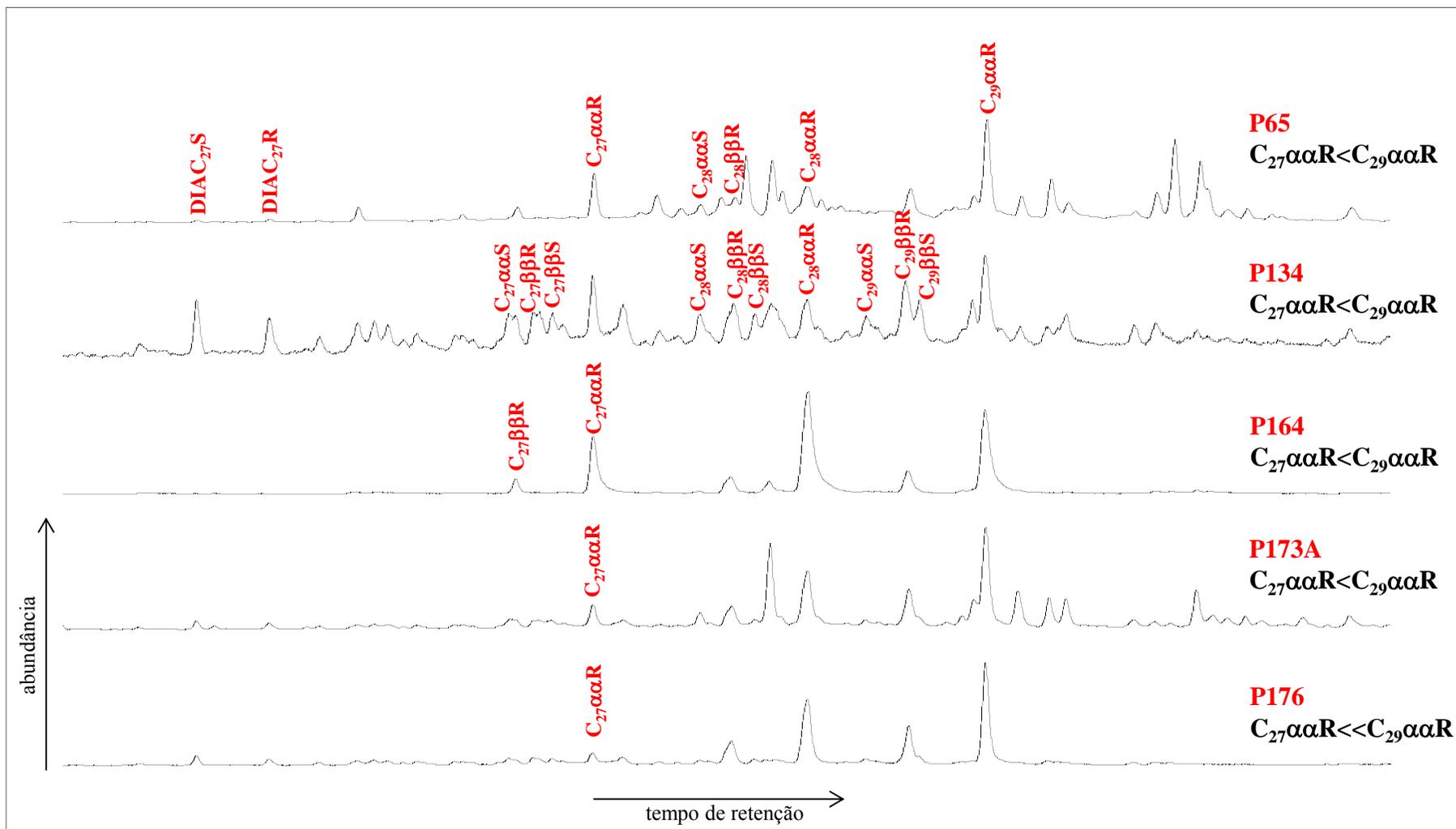
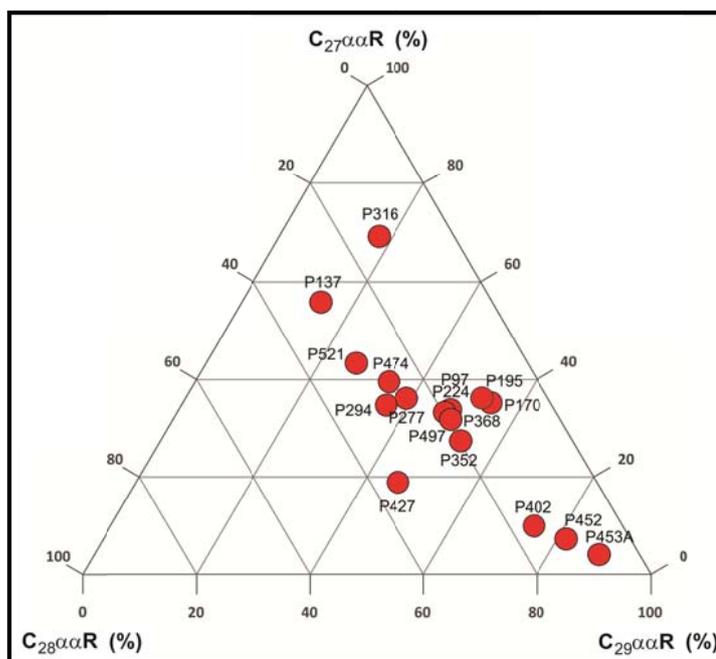


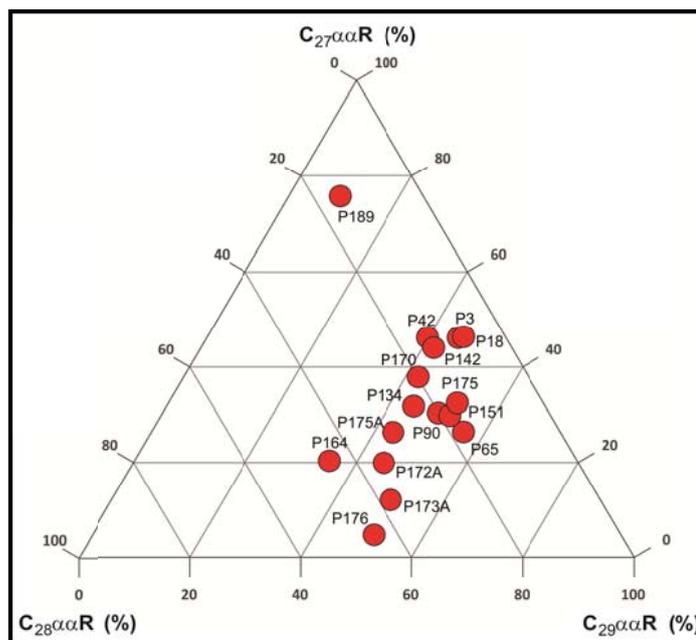
Figura 81. Análise dos esteranos e diasteranos ( $m/z$  217) das amostras P65, P134, P164, P173A e P176 do testemunho Pinda 2-SP.

Para o testemunho Pinda 1-SP, o diagrama ternário, que representa a proporção entre os esteranos  $C_{27}\alpha\alpha R$  a  $C_{29}\alpha\alpha R$ , sugere que as amostras P316 e P137 (ambas caracterizadas na microscopia óptica com a predominância de algas lacustres) apresentam contribuição de organismos planctônicos e, as amostras P402, P452 e P453A (caracterizadas com o predomínio do Grupo Fitoclasto) indicam contribuição de plantas superiores e, as demais amostras, indicam contribuição de componentes terrestres (Figura 82).

E para o testemunho Pinda 2-SP, o diagrama ternário sugere que a amostra P189 (caracterizadas na microscopia óptica com a predominância de algas lacustres) apresenta contribuição de organismos planctônicos e, o restante das amostras indica contribuição de plantas superiores e componentes terrestres (Figura 83).



**Figura 82.** Diagrama ternário mostrando a distribuição dos compostos  $C_{27}\alpha\alpha R$ ,  $C_{28}\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha R$  das amostras do testemunho Pinda 1-SP.



**Figura 83.** Diagrama ternário mostrando a distribuição dos compostos  $C_{27}\alpha\alpha R$ ,  $C_{28}\alpha\alpha R$  e  $C_{29}\alpha\alpha R$  das amostras do testemunho Pinda 2-SP.

A correlação entre os hopanos (indicador da contribuição relativa de bactérias) e os esteranos (ocorrência de microplâncton) é observada pela razão hopanos/esteranos (Hop/Est), cujas razões tanto no testemunho Pinda 1-SP quanto no Pinda 2-SP apresentam valores elevados, o que além de ser um indicativo de deposição de matéria orgânica, com maior contribuição de vegetais superiores terrestres e, ocorrência de organismos planctônicos, também pode ser indicativa de deposição de matéria orgânica microbialmente retrabalhada. Na análise dos cromatogramas observa-se que, as razões obtidas para o Pinda 1-SP são mais elevadas do que o Pinda 2-SP (HOFFMANN *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1985; VOLKMAN, 2005).

A presença do composto Botryococcano é indicativa da contribuição das algas lacustres de água doce do gênero *Botryococcus* presente nas amostras analisadas, no qual se proliferam em ambientes com maior salinidade. Ao longo dos dois testemunhos analisados não foi observado este composto (AUDINO *et al.*, 2001).

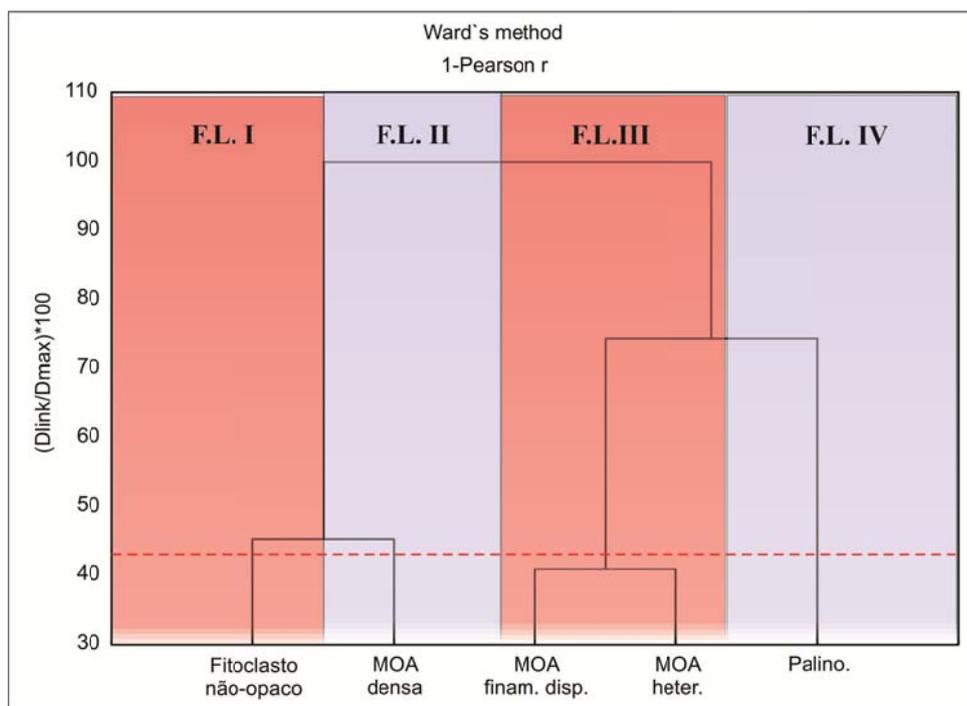
Os compostos  $C_{30}$  4-metilesterano e  $C_{30}$  desmetilesteano (ou dinosterano) são utilizados como principais ferramentas para identificação do aporte de matéria orgânica marinha (indicativos da presença de microplâncton marinho e/ou cistos de dinoflagelado). Em ambos os testemunhos não foi observado a presença destes compostos, indicando que não ocorreu contribuição marinha (MOLDOWAN *et al.*, 1985).

## 7.7 Fácies Orgânica

Para auxiliar e correlacionar os resultados descritos anteriormente, utiliza-se a análise de agrupamento (*modo-Q* e *modo-R*), a partir dos principais grupos e subgrupos da matéria orgânica particulada (Grupo Fitoclasto, Grupo Palinomorfo e os subgrupos MOA finamente dispersa, MOA de aspecto denso e MOA heterogênea) identificada na análise de Palinofácies (Figuras 84 e 85; Tabelas 28 e 29).

A identificação das fácies foi estabelecida através da subdivisão observada no dendrograma, parâmetros ópticos (Associação de Palinofácies, Reflectância da Vitrinita-%R<sub>o</sub> e Índice de Coloração de Esporos-ICE) e parâmetros geoquímicos (Pirólise *Rock-Eval* e Biomarcadores). Com isso, foram identificadas 4 Fácies Lacustres, definidas de FL I a FL IV que, posteriormente, serão correlacionadas a partir da classificação de Jones (1987) e Tyson (1995).

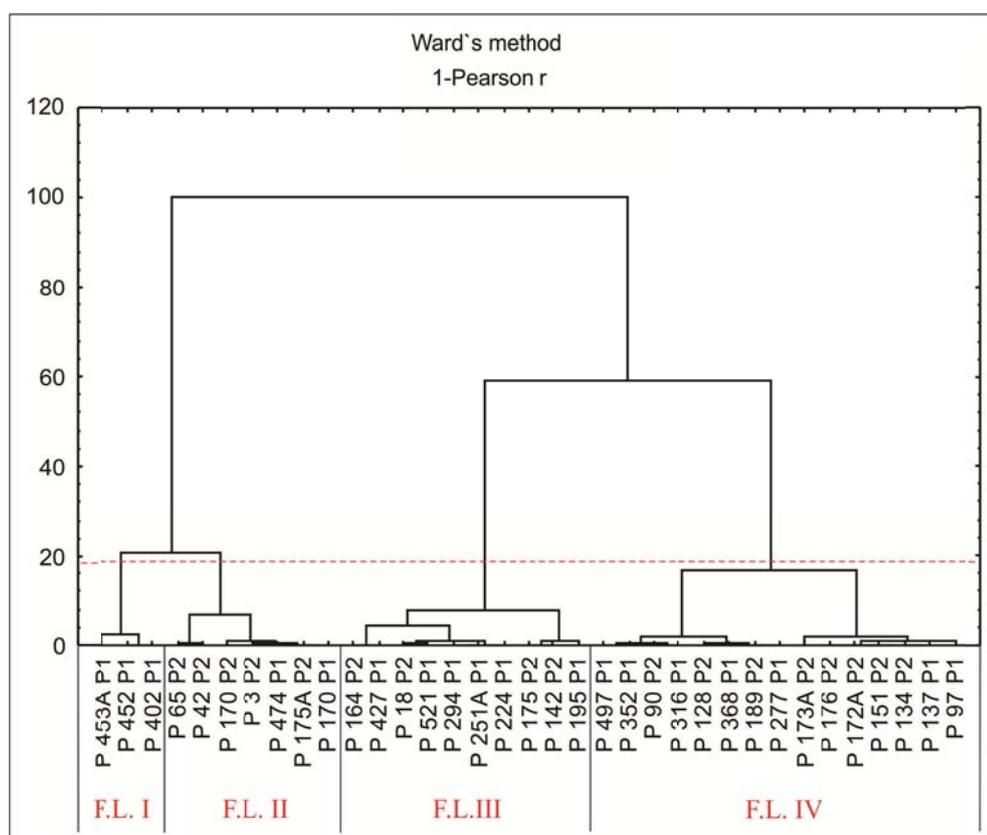
É importante ressaltar que todas as amostras, tanto do testemunho Pinda 1-SP quanto Pinda 2-SP, são termicamente imaturas ( $T_{max}$  da Pirólise *Rock-Eval* abaixo de 437°C e ICE abaixo de 4,5).



**Figura 84.** Dendrograma gerado pela análise de agrupamento modo-R das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

**Tabela 28.** Descrição das Fácies Lacustres gerado no dendrograma modo-R dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

Fácies Lacustre	DESCRIÇÃO
F.L. I	Grupo Fitoclasto (fitoclasto não-opaco, fitoclasto amorfizado)
F.L. II	MOA homogênea de aspecto denso.
F.L. III	MOA homogênea finamente dispersa e MOA heterogênea.
F.L. IV	Grupo Palinomorfo (alga lacustre e esporomorfo)



**Figura 85.** Dendrograma modo-Q com as amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

**Tabela 29.** Valores percentuais dos principais grupos e subgrupos da matéria orgânica particulada utilizada na análise de agrupamento.

<b>Amostra</b>	<b>Prof. (m)</b>	<b>FITO. (%)</b>	<b>MOA densa (%)</b>	<b>MOA finam. disp. (%)</b>	<b>MOA heter. (%)</b>	<b>Palino. (%)</b>
<b>P97 P1</b>	<b>50,60</b>	14,63	0,0	14,0	20,0	51,3
<b>P137 P1</b>	<b>76,30</b>	0,31	1,2	3,1	0,9	94,4
<b>P170 P1</b>	<b>101,65</b>	12,26	70,2	0,0	0,0	17,5
<b>P195 P1</b>	<b>123,88</b>	8,98	34,1	41,0	0,0	15,9
<b>P224 P1</b>	<b>150,60</b>	9,35	0,0	77,3	0,0	13,4
<b>P251A P1</b>	<b>183,50</b>	4,57	0,0	70,4	0,0	25,0
<b>P277 P1</b>	<b>228,15</b>	9,52	0,6	36,4	0,0	53,4
<b>P294 P1</b>	<b>249,30</b>	10,83	0,0	67,8	0,0	21,4
<b>P316 P1</b>	<b>270,70</b>	5,11	4,9	41,8	0,0	48,2
<b>P352 P1</b>	<b>306,60</b>	12,14	0,0	48,1	4,0	35,7
<b>P368 P1</b>	<b>322,80</b>	7,73	0,0	29,1	0,0	63,2
<b>P402 P1</b>	<b>356,90</b>	57,87	37,0	2,9	0,0	2,18
<b>P427 P1</b>	<b>381,75</b>	7,02	2,5	58,1	26,4	5,9
<b>P452 P1</b>	<b>419,75</b>	49,85	46,2	0,0	0,0	2,1
<b>P 453A P1</b>	<b>431,40</b>	93,51	5,9	0,0	0,0	0,6
<b>P474 P1</b>	<b>453,60</b>	9,20	86,2	0,0	0,0	4,6
<b>P497 P1</b>	<b>476,20</b>	7,55	0,0	48,8	0,0	43,6
<b>P521 P1</b>	<b>499,90</b>	1,21	1,2	64,7	0,0	32,9
<b>P3 P2</b>	<b>37,20</b>	20,30	51,3	8,8	0,0	19,5
<b>P18 P2</b>	<b>52,35</b>	5,51	17,1	47,8	0,0	29,7
<b>P42 P2</b>	<b>76,90</b>	13,95	38,3	8,7	0,0	39,0
<b>P65 P2</b>	<b>101,00</b>	10,60	40,8	16,0	0,0	32,6
<b>P90 P2</b>	<b>130,00</b>	2,27	0,0	46,0	0,0	51,8
<b>P128 P2</b>	<b>175,25</b>	19,82	0,0	33,8	0,0	46,4
<b>P134 P2</b>	<b>199,10</b>	1,24	0,0	3,4	0,0	95,4
<b>P142 P2</b>	<b>226,60</b>	15,55	22,9	53,4	0,0	8,2
<b>P151 P2</b>	<b>255,70</b>	4,03	0,0	0,0	0,0	96,0
<b>P164 P2</b>	<b>299,60</b>	7,38	0,0	57,5	22,2	12,9
<b>P170 P2</b>	<b>437,95</b>	18,29	61,0	0,0	14,9	5,8
<b>P172A P2</b>	<b>486,15</b>	6,98	0,0	2,0	0,0	91,0
<b>P173A P2</b>	<b>486,75</b>	32,29	0,0	9,7	0,0	58,0
<b>P175 P2</b>	<b>503,30</b>	8,95	31,2	59,3	0,0	0,6
<b>P175A P2</b>	<b>504,85</b>	18,87	67,7	0,0	0,0	13,4
<b>P176 P2</b>	<b>528,90</b>	14,99	0,0	5,2	0,0	79,8
<b>P189 P2</b>	<b>596,55</b>	3,09	0,0	38,4	0,0	58,5

(P1: Pinda 1-SP; P2: Pinda 2-SP; Fito.: fitoclasto; MOA. finam. disp.: matéria orgânica amorfa finamente dispersa; MOA densa: matéria orgânica amorfa de aspecto denso; Palino.: palinomorfo)

#### ❖ Fácies Lacustre I

Representada pelas amostras P453A P1, P452 P1, P402 P1, com predomínio dos subgrupos fitoclasto não-opaco e fitoclasto amorfizado (Associações de Palinofácies A1 e B1) (Tabela 30).

Essa fácies apresenta valor de %R<sub>o</sub> 0,381, bom potencial de geração (S<sub>2</sub> da Pirólise *Rock-Eval* 7,9 mg HC/g rocha) e valores percentuais de COT elevados (entre 6,67-32,42%), refletindo excelente preservação da matéria orgânica com boa qualidade de geração de hidrocarbonetos, corroborando com o paleoambiente com elevada influência flúvio-deltaica, sob condições da coluna d'água mais oxigenada e, com o tipo de querogênio encontrado (tipo II/III).

Os *n*-alcanos apresentam predominância de parafinas ímpares sobre pares (IPC variando entre 3,36-5,75), abundância do *n*C<sub>27</sub> a *n*C<sub>29</sub> e, razão Pr/Fi maior que 1,0 (variação entre 1,74-2,97), indicando matéria orgânica de origem terrestre depositada sob condições óxicas a subóxicas. Os terpanos tricíclicos foram observados em baixa ocorrência e, nenhuma amostra apresenta a série completa dos homohopanos H<sub>31</sub>αβ - H<sub>35</sub>αβ.

Os parâmetros orgânico moleculares, obtidos para os terpanos (*m/z* 191) e esteranos (*m/z* 217) sugerem paleoambiente deposicional lacustre, com aporte de material de origem terrestre, apresentando baixos níveis de maturação térmica.

#### ❖ Fácies Lacustre II

Representada pelas amostras P65 P2; P42 P2; P170 P2; P3 P2; P474 P1; P175A P2; P170 P1, com predomínio da MOA com aspecto denso (Associações de Palinofácies B1 e E2) (Tabela 30).

Essa fácies apresenta valores de %R<sub>o</sub> entre 0,380-0,413, ICE variando de 3,0-3,5, excelente potencial de geração (S<sub>2</sub> da Pirólise *Rock-Eval* entre 18,78-92,63 mg HC/g rocha) e valores percentuais de COT elevados (entre 4,39-16,90%), refletindo melhor preservação da matéria orgânica com melhor qualidade de geração de hidrocarbonetos, corroborando com as condições paleoambientais anóxicas e, com o tipo de querogênio encontrado (tipo II)

Os *n*-alcanos apresentam predominância de parafinas ímpares sobre pares (IPC entre 3,48-10,40), abundância do *n*C<sub>27</sub> a *n*C<sub>29</sub> e, razão Pr/Fi menor que 1,0 (variação entre 0,56-0,89), indicando matéria orgânica de origem terrestre depositada sob condições anóxicas. Os terpanos tricíclicos apresentam baixa ocorrência e, nenhuma amostra apresenta a série completa dos homohopanos H<sub>31</sub>αβ - H<sub>35</sub>αβ.

Os parâmetros orgânico moleculares obtidos, para os esteranos (*m/z* 217) e terpanos (*m/z* 191), são típicos de paleoambiente deposicional lacustre, com aporte de material de origem terrestre, apresentando baixos níveis de maturação.

#### ❖ Fácies Lacustre III

Representada pelas amostras P164 P2; P427 P1; P18 P2; P521 P1; P294 P1; P251A P1; P224 P1; P175 P2; P142 P2; P195 P1, com predomínio da MOA finamente dispersa (Associações de Palinofácies D1 e C2) (Tabela 30).

Essa fácies apresenta valores de %R<sub>o</sub> entre 0,375-0,385, ICE variando entre 3,5-4,0, elevado potencial de geração (S<sub>2</sub> da Pirólise *Rock-Eval* entre 6,257-64,42 mg HC/g rocha) e elevados valores percentuais de COT (entre 2,19-9,80%) refletindo melhor preservação da matéria orgânica com melhor qualidade de geração de hidrocarbonetos, corroborando com as condições paleoambientais subóxica-anóxica e, com o tipo de querogênio encontrado (tipo II/I)

Os *n*-alcanos apresentam predominância de parafinas ímpares sobre pares (IPC entre 2,35 a 12,01), abundância do *n*C<sub>27</sub> a *n*C<sub>29</sub> e, razão Pr/Fi menor que 1,0 (variação entre 0,36-1,78), indicando matéria orgânica de origem continental, depositada sob condições subóxica-anóxicas. Os terpanos tricíclicos apresentam baixa ocorrência e/ou ausência e, nenhuma amostra apresenta a série completa dos homohopanos H<sub>31</sub>αβ - H<sub>35</sub>αβ.

Os parâmetros orgânico moleculares, obtidos para os terpanos (*m/z* 191) e esteranos (*m/z* 217), sugerem paleoambiente deposicional lacustre, com aporte de material de origem terrestre, maior contribuição de algas lacustres e, com baixos níveis de maturação térmica.

#### ❖ Fácies Lacustre IV

Representada pelas amostras P497 P1; P352 P1; P90 P2; P316 P1; P128 P2; P368 P1; P189 P2; P277 P1; P173A P2; P176 P2; P172A P2; P151 P2; P134 P2; P137 P1; P97 P1, com predomínio de algas lacustres do gênero *Pediastrum* e *Botryococcus* e componentes lenhosos (Associações de Palinofácies C1, D1, E1, A2, B2, C2 e D2) (Tabela 30).

Essa fácies apresenta valor de %R<sub>o</sub> 0,404, ICE variando entre 3,0-4,5, baixo a moderado potencial de geração (S<sub>2</sub> da Pirólise *Rock-Eval* entre 3,21-16,87 mg HC/g rocha) e baixo a moderado valores percentuais de COT (entre 0,05-0,93%) indicando baixa preservação da matéria orgânica, com boa qualidade de geração de hidrocarbonetos ( devido a predominância de algas lacustres), corroborando com as condições paleoambientais óxico-subóxico e, com o tipo de querogênio encontrado (tipo I/II).

Os *n*-alcanos apresentam predominância de parafinas ímpares sobre pares (IPC variando entre 1,01-8,37), abundância do *n*C<sub>27</sub> a *n*C<sub>29</sub> e, razão Pr/Fi menor que 1,0 (variação entre 0,39-1,43), indicando matéria orgânica de origem continental, depositada sob condições subóxica. Os terpanos tricíclicos apresentam baixa ocorrência e/ou ausência e, todas as amostras apresentam a série completa dos homohopanos H<sub>31</sub>αβ - H<sub>35</sub>αβ (com exceção da P497 P1).

Os parâmetros orgânico moleculares, obtidos para os esteranos (*m/z* 217) e terpanos (*m/z* 191), são típicos de paleoambiente deposicional lacustre, com aporte de material de origem terrestre, apresentando baixos níveis de maturação.

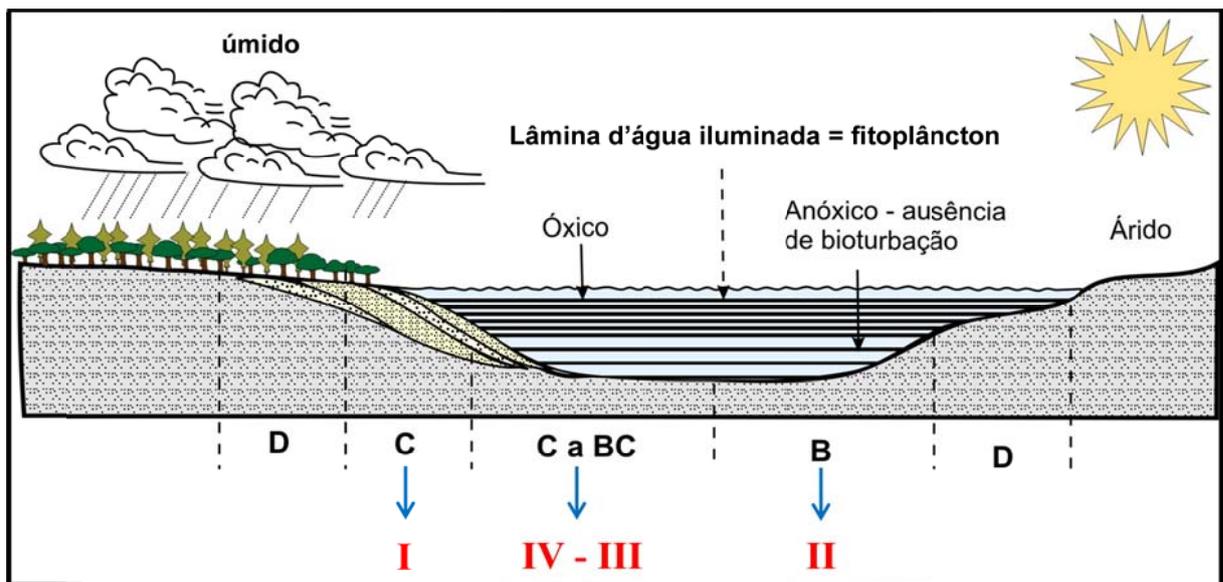
Tabela 30. Características organofaciológica e organogeoquímicas das amostras dos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP

	FÁCIES LACUSTRE			
	FL I	FL II	FL III	FL IV
<b>Paleoambiente deposicional</b>	lacustre óxico/ proximal	lacustre anóxico / distal/ salino à hipersalino	lacustre subóxico-anóxico/ distal	lacustre óxico-subóxico / proximal/ lacustre água doce à salino
<b>Matéria orgânica</b>	vegetal superior terrestre	MOA de aspecto denso; alga lacustre <i>Botryococcus</i> ; vegetal superior terrestre	MOA finamente dispersa; esporomorfo	vegetal superior terrestre, algas lacustres
<b>Associação Palinofácies</b>	A1 e B1	B1 e E2	D1 e C2	C1; D1; E1; A2; B2; C2; D2
<b>COT (%)</b>	6,67 - 32,42	4,39 - 16,90	2,19 - 9,80	0,05 - 0,93 / 1,55 - 2,64
<b>S<sub>2</sub> (mg HC/g rocha)</b>	7,90	18,78 - 92,63	6,27 - 64,42	3,21 - 16,87
<b>IH (mg HC/g COT)</b>	42,40	384,83 - 683,46	283,20 - 651,26	212,02 - 581,32
<b>T<sub>max</sub></b>	392°C	419 - 434	429 - 434	435 - 437
<b>tipo de querogênio</b>	II/III	II	II/I	I/II
<b>%R<sub>o</sub></b>	0,381	0,380 - 0,413	0,375 - 0,385	0,404
<b>ICE</b>	-	3,0-3,5	3,5-4,0	3,0-4,5
<b>IPC</b>	3,36 - 5,75	3,48 - 10,40	2,35 - 12,01	1,01 - 8,37
<b>nC<sub>27</sub> a nC<sub>31</sub></b>	predominante	predominante	predominante	predominante
<b>Razão Pr/Fi</b>	1,74 - 2,97	0,56 - 0,89	0,36 - 1,78	0,39 - 1,43
<b>Tricíclicos</b>	baixa ocorrência e/ou ausência	baixa ocorrência	baixa ocorrência e/ou ausência	baixa/moderada ocorrência
<b>Série completa H<sub>31</sub>αβ - H<sub>35</sub>αβ</b>	ausente	ausente	ausente	H <sub>31</sub> αβ - H <sub>35</sub> αβ (R e S)
<b>Razão Ts/Tm</b>	0,05 - 0,96	0,01 - 1,66	0,003 - 1,43	0,001 - 0,86 ; 1,21 e 1,55
<b>Razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub></b>	0,08 - 2,03	0,15 - 0,95	0,15 - 1,65	0,07 - 0,96 ; 1,16 - 1,94
<b>Razão H<sub>35</sub>/H<sub>34</sub></b>	-	-	-	0,78 - 0,92 ; 1,21 - 1,82
<b>%ααR C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub></b>	C <sub>27</sub> ααR < C <sub>29</sub> ααR	C <sub>27</sub> ααR < C <sub>29</sub> ααR; C <sub>27</sub> ααR > C <sub>29</sub> ααR	C <sub>27</sub> ααR < C <sub>29</sub> ααR	C <sub>27</sub> ααR > C <sub>29</sub> ααR
<b>Razão C<sub>27</sub>DIA/C<sub>29</sub>αα (S+R)</b>	0,053	0,01 - 0,33	0,01-0,02	0,02 - 1,73
<b>C<sub>29</sub>ααS/C<sub>29</sub>αα(S+R)</b>	0,01-0,15	0,01-0,29	0,01-0,08	0,02 - 0,53
<b>C<sub>29</sub>ββ/C<sub>29</sub>(ββ+αα)</b>	-	0,18	0,17-0,24	0,26 - 0,61

### 7.7.1 Comparação da Fácies Lacustre com a Fácies Orgânica de Jones (1987)

O conceito de fácies orgânica de Jones (1987) enfatiza a distribuição entre fácies anóxica-disóxica (A, AB, B e BC), flúvio-deltaica proximal a prodeltaica óxica (C e CD) e muito óxica (D). As principais fácies orgânicas (B, BC e C), em uma determinada sequência lacustre, geralmente ocorrem no depocentro da bacia e, a qualidade das principais fácies orgânicas é aparentemente determinada através das taxas de subsidência controladas tectonicamente (TYSON, 1995).

As fácies lacustres, descritas anteriormente, podem ser correlacionadas com 3 fácies orgânica *sensu* Jones (1987), ou seja, as fácies B, BC e C. A fácies lacustre I e IV corresponde à fácies orgânica C (proximal flúvio-deltaica óxica), fácies lacustre II à B (anóxica) e fácies lacustre III à BC (disóxica-anóxica). Os parâmetros palinofaciológicos, juntamente com a análise dos Biomarcadores, foram essenciais para a identificação da fácies orgânica, pois nem todas as amostras apresentam dados de Pirólise *Rock-Eval*, no qual fornecem parâmetros organogeoquímicos que, refletem uma caracterização essencialmente química influenciada, não só pela origem molecular da matéria orgânica, mas também por processos preservacionais e diagenéticos (Figura 86; Tabelas 31 e 32).



**Figura 86.** Relação das fácies orgânicas com base nos parâmetros palinofaciológicos, principalmente quanto a oxigenação de fundo e proximidade da fonte flúvio-deltaica (modificado de Tyson, 1995 e Jones, 1987).

**Tabela 31.** Tabela de correlação das Facies Lacustre com as facies de Jones (1987) e Tyson (1995), de cada amostra do testemunho Pinda 1-SP.

Amostra	Prof.(m)	Associação Palinofácies	Fácies Lacustre	Fácies Orgânica	Intervalo
P 97 P1	50,60	E1	IV	C	6
P 137 P1	76,30				
P 170 P1	101,65	B1	II	B	5
P 195 P1	123,88	D1	III	BC	
P 224 P1	150,60				
P 251A P1	183,50				
P 277 P1	228,15	C1	IV	C	
P 294 P1	249,30	D1	III	BC	4
P 316 P1	270,70		IV	C	
P 352 P1	306,60		IV		
P 368 P1	322,80	C1	I	C	
P 402 P1	356,90	B1			
P 427 P1	381,75	D1			III
P 452 P1	419,75	B1	I	C	2
P 453A P1	431,40	A1			
P 474 P1	453,60	B1	II	B	1
P 497 P1	476,20	D1	IV	C	
P 521 P1	499,90		III	BC	

**Tabela 32.** Tabela de correlação das Facies Lacustre com as facies de Jones (1987) e Tyson (1995), de cada amostra do testemunho Pinda 2-SP.

Amostra	Prof.(m)	Associação Palinofácies	Fácies Lacustre	Fácies Orgânica	Intervalo
P 3 P2	37,20	E2	II	B	5
P 18 P2	52,35	C2	III	BC	
P 42 P2	76,90	E2	II	B	
P 65 P2	101,00				
P 90 P2	130,00	C2	IV	C	4
P 128 P2	175,25	B2			
P 134 P2	199,10	D2			
P 142 P2	226,60	C2	III	BC	3
P 151 P2	255,70	B2	IV	C	
P 164 P2	299,60	C2	III	BC	
P 170 P2	437,95	E2	II	B	2
P 172A P2	486,15	D2	IV	C	
P 173A P2	486,75	A2			
P 175 P2	503,30	C2	III	BC	1
P 175A P2	504,85	E2	II	B	
P 176 P2	528,90	D2	IV	C	
P 189 P2	596,55				

## 8 CONCLUSÃO

O estudo da faciologia orgânica realizado nas amostras da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, nos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, envolveu o exame qualitativo e quantitativo da matéria orgânica utilizando os métodos de microscopia sob luz branca transmitida e fluorescência (Palinofácies e ICE), luz refletida (%R<sub>o</sub>) e métodos geoquímicos (COT, Pirólise *Rock-Eval* e Biomarcadores). As informações obtidas pela utilização dessas técnicas foram avaliadas, neste trabalho, para a identificação de fatores que controlam a sedimentação, distribuição e preservação da matéria orgânica nos paleoambientes caracterizados para a sucessão estudada. Com isso, foi possível concluir que:

- O tipo de querogênio foi determinado a partir do diagrama de *van Krevelen*, obtidos através da análise de Pirólise *Rock-Eval*, sendo predominantemente do tipo II/I para os testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.
- A elevada abundância do material amorfizado (Matéria Orgânica Amorfa) presente nos dois testemunhos, associada a elevados valores percentuais de Carbono Orgânico Total, permitiu inferir o estabelecimento de ambientes de baixa energia com elevada preservação de matéria orgânica e, quando apresentam elevada fluorescência, indicam ambientes mais salinos.
- Algas do gênero *Botryococcus* são abundantes quando a lâmina d'água está baixa, sugerindo condições ambientais de menor energia, coluna d'água mais salinas, clima mais árido, maiores taxas de evaporação e maior luminosidade. Entretanto, eventos que culminaram na re-expansão do lago fizeram das algas do gênero *Pediastrum* a forma mais abundante, devido à diminuição da salinidade, à maior energia do ambiente, ao clima mais úmido e, à variação na concentração dos nutrientes e da produtividade primária.
- A análise da Fácies Orgânica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté, indica ambiente deposicional com variação de depósitos lacustres de água doce, com regime oxidante, variando até ambiente salino restrito, com regime predominantemente subóxico-anóxico.
- Em todas as amostras analisadas, os parâmetros moleculares obtidos na análise de Biomarcadores indicam baixa maturação térmica, ambiente deposicional lacustre de

água doce a salino/hipersalino, com coluna d'água variando de óxico a subóxico-anóxico. As presenças dos compostos insaturados nos extratos dificultaram a interpretação dos biomarcadores.

- A ocorrência dos isômeros  $\beta\beta$  juntamente com a ausência da série completa dos homohopanos, nos testemunhos Pinda 1-SP e Pinda 2-SP, indica maior contribuição microbiológica no paleoambiente deposicional (predomínio de Matéria Orgânica Amorfa) e, a ocorrência do isômero  $\alpha\beta$  (série completa dos homopanos), está relacionada com uma maior contribuição dos grupos Fitoclasto e Palinomorfo. Com isso, conclui-se que a isomerização dos compostos não está unicamente relacionada à variação térmica, apresentando uma correlação positiva com a fonte da matéria orgânica depositada.
- A avaliação do estágio de evolução térmica, observada através das análises de Pirólise *Rock-Eval*, ICE (Índice de Coloração de Esporos) e %R<sub>o</sub> (Reflectância da Vitrinita) demonstram que as amostras estudadas encontram-se termicamente imaturas.
- Para uma melhor caracterização geoquímica sugere-se a integração entre os resultados realizados neste estudo com outras análises, como por exemplo, bioquímica, bioestratigrafia, palinologia, isótopo, com a finalidade de se obter outras conclusões definitivas do paleoambiente e a contribuição da matéria orgânica.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERDI, M., MOLDOWAN, J.M., PETERS, K.E., DAHL, J.E., 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the bolivar coastal fields, Venezuela, *Organic Geochemistry*, v.32, pp.181-191.

ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Biogenic Substances in sediments and fossils. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 10, pp. 209-225. 1971.

ALBUQUERQUE, A. P. B. 2004. *Tectônica Deformadora Cenozóica na Bacia Sedimentar de Resende (Rift Continental do Sudeste do Brasil)*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ. 122p.

ALLEN, P.A.; COLLINSON, J.D. 1986. Lakes. In: Reading, H.G. (Ed.) *Sedimentary environments and Facies*. Blackwell Scientific Publications, Boston, pp. 63-94.

ALMEIDA, F. F. M.1976. The System of Continental Rift Bordering the Santos Basin, Brazil. *Acad. Bras. Ciências*, n.48, pp.15-26.

APPI, C. J.; FREITAS, E. L. CASTRO, J. C. 1986. Faciologia e Estratigrafia da Bacia de Taubaté. Comunicação Técnica. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS.

AQUINO NETO, F. R.; TRENDEL, J. M.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: BJOROY, M. (eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley. 1983. pp. 659-667.

AQUINO NETO, F.R., CARDOSO, J.N., RODRIGUES, R., TRINDADE, L.A., 1986. Evolution of tricyclic alkanes in the Espírito Santo basin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 2069-2072.

ASMUS, H.E. & FERRARI, A.L. 1978. *Hipótese sobre a causa do tectonismo cenozóico na Região Sudeste do Brasil*. In: Aspectos Estruturais da Margem Continental Leste e Sudeste do Brasil, Rio de Janeiro, CENPES/DINTEP, Série Projeto REMAC, 4, pp. 75-88.

AUDINO, M., GRICE, K., ALEXANDER, R., BOREHAM, C. J., KAGI, R. 2001. Unusual distribution of monomethylalkanes in *Botryococcus braunii*-rich samples: Origin and significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65(12), pp. 1995-200.

BARNARD, P.C.; COLLINS, A.G. COOPER, B.S. 1981. *Identification and distribution of kerogen facies in a source rock horizon - examples from the North Sea Basin*. In: BROOKS, J. (ed.) *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration, Academic Press, London*, p. 271-82.

BEHAR, F.; BEAUMONT, V.; PENTEADO, H. L. B. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments Technologie Rock-Eval 6 : performances et développements. *Oil & Gas Science and Technology*. v. 56(2), pp. 111-134. 2001.

BATTEN, D.J. 1996a. *Pediastrum*. In: JANSONIUS, J. McGREGOR, D.C (eds.). *Palynology: principles and applications. American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation, 1*: 191-203.

BATTEN, D.J. GRENFELL, H.R. 1996b. *Botryococcus*. In: JANSONIUS, J. & McGREGOR, D.C (eds.). *Palynology: principles and applications. American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation, 1*: 205-214.

BERNER, R.A.; RAISWELL, R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rock. *Geology*, v. 12, pp. 365–368. 1984.

BORDENAVE, M.L. ESPITALIÉ, J. 1993. Elemental composition of kerogens, In: BORDENAVE, M.L.(ed) *Applied Petroleum Geochemistry*, Editions Technip, Paris, p. 334-9.

BORDENAVE, M.L.; ESPITALIÉ, J.; LAPLAT, P.; OUDIN, J. L. & VANDENBROUKE, M. 1993. Screening techniques for source rock evaluation, In: BORDENAVE, M.L. (ed) *Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris*, p. 217-279.

BORREGO, A. G.; ARAUJO, C. V.; BALKE, A.; CARDOTT, B.; COOK, A. C.; DAVID, P.; FLORES, D.; HÁMOR-VIDÓ, M.; HILTMANN, W.; KALKREUTH, W.; KOCH, J.; KOMMEREN, C. J.; KUS, J.; LIGOUIS, B; MARQUES, M.; MENDONÇA FILHO, J. G.; MISZ, M.; OLIVEIRA, L.; PICKEL, W.; REIMER, K.; RANASINGHE, P.; SUÁREZ-RUIZ, I.; VIETH, A. 2006. Influence of particle and surface quality on the vitrinite reflectance of dispersed organic matter: Comparative exercise using data from the qualifying system for reflectance analysis working group of ICCP. *International Journal of Coal Geology*, v. 68, pp. 151-170.

BRASSELL, S. C.; ENGLINTON, G.; MAXWELL, J. R., 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochemical Society Transactions*. v.11, pp.575-586.

BRASSEL, S. C.; GUOYING, S.; FU JIAMO; EGLINTON, G. 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales. In: FLEET, A. J.; KELTS, K. & TALBOT, M. R. (eds), 1988, *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geological Society Special Publication, n. 40, pp. 299-308.

BUSTIN, R.M., 1988. Sedimentology and characteristics of dispersed organic matter in Tertiary Niger Delta: origin of source rocks in a deltaic environment. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 72, pp. 277-298. 1988.

CARROLL, A.R., BOHACS, K.M., 2001. Lake-type controls on petroleum source rock potential in nonmarine basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.85, 1033-1053.

CHAGAS, R. B. A., 2009. *Caracterização Palinofaciológica de uma Sucessão Sedimentar Oligocênica da Formação Tremembé, bacia de Taubaté*. Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Monografia de Conclusão de Curso. 24p.

CHAGAS, R. B. A.; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENDONÇA, J. O. & MENEZES, T. R., 2009. Caracterização Palinofaciológica de uma sucessão sedimentar oligocênica da Formação Tremembé, Bacia de Taubaté. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 12(3): 257-266.

CHANG, H. K.; APPI, C. J.; RICCOMINI, C.; CASTRO, J. C.; ARAI, M.; FREITAS, E. L. & SANTOS NETO, F. V., 1989. Geologia da Bacia de Taubaté. Simpósio de Geologia do Sudeste, Bol. Res., Rio de Janeiro, SBG, 10p.

CALVIN, M., 1969. *Chemical Evolution*. Oxford, Oxford Univ.

CLARK, J. P.; PHILP, R. P. Geochemical Characterization of Evaporate and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, v. 37, p. 401-416. 1989.

COMBAZ, A. 1964. Les Palynofacies. *Revue de Micropaléontologie*, 7:205-218.

DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 1039-1047. 1993.

DE LEEUW, J. W.; BAAS, M. Early-stage Diagenesis of Steroids. In: JOHNS, R. B. (ed.). *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Amsterdam: Elsevier. (Methods in Geochemistry and Geophysics), pp. 101-124. 1986.

DEL PAPA, C.; GARCÍA, V. QUATTROCCHIO, M. 2002. Sedimentary facies and palynofacies assemblages in an Eocene perennial lake, Lumbraera formation, northwest Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 15: 553–569.

DEMAISON, G. J. ; MOORE, G. T. Anoxic environments and oil source bed genesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 64, n.8, p.1179-1209. 1980.

DENISON, C. & FOWLER, R.M., 1980. Palynological identification of facies in a deltaic environment. *In: Proceedings of the Meeting on the Sedimentation of North Sea Reservoir Rocks, Geilo, 1980, Norwegian Petroleum Society, Oslo, paper XII, pp. 1-22.*

DURAND, B. 1980. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen, *In: B. DURAND (ed) Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions technip, Paris, pp. 13-34.

DURAND, B., ESPITALIÉ, J., 1973. Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *Compte rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* 276, 2253–2256.

EGLINTON G.; CALVIN M. Chemical Fossils. *Scientific American*, v. 261, p. 32-43. 1967.

ESTEVEZ, F.A. 1988. *Fundamentos de Limnologia*. Interciência, Rio de Janeiro, 575p.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. 1977. Methode Rapide de Caracterisation des Roches Meres de leur Potentiell Petrolier e de leur Degre d'Evolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 32:23-42.

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G. & MARQUIS, F. 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications : Troisième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, v. 41, p. 73-89.

EUGSTER, H.P.; Kelts, K. 1983. Lacustrine chemical sediments. *In: GOUDIE, A.; PYE, K. (Eds.) Chemical Sediments and Geomorphology*. Academic Press, London, p. 321-368.

FARRIMOND, P., TELNAES, N., 1996. Three series of rearranged hopanes in toarcian sediments (northern Italy), *Organic Geochemistry*, v.25, pp. 165-177.

FARRIMOND, P., BEVAN J. C., BISHOP, A. A. N., 1996, Hopanoid Hydrocarbon Maturation by an Igneous Intrusion. *Organic Geochemistry*, v.25, n. 3, pp. 149-164.

FARRIMOND, P., TAYLOR, A., TELNAES, N., 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation, *Organic Geochemistry*, v.29, pp. 1181-1197.

FERNANDES, F.L. 1993. *Arcabouço estrutural e evolução da bacia de Taubaté - SP*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 147 p.

FERNANDES, F. L. & CHANG, H. K. (2003). Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté - SP. In: SBG, 90 Simpósio Nacional Estudos Tectônicos; 3th International Symposium on Tectonics, Armação de Búzios - RJ. *Boletim de Resumos*. 367-370p.

FERNANDES, F. L. & KIANG, C. H. 1992. Gravimetric Mapping of the Taubaté Basin Structural Framework, Southeast Brazil. In: 40 Congresso Internacional de Geofísica - Rio de Janeiro. *Boletim de Resumos*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geofísica.

FU JIAMO, GUOYING, S., PINGAN, P., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., JINGANG, J., 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China, In: Leythaeuser, D., Rullkotter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1985, Pergamon Press, Oxford, pp. 119-127.

GAGLIANONE, P. C.; TRINDADE LAF. 1988. Caracterização Geoquímica dos Óleos da Bacia do Recôncavo. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 15-39.

GEHMAN Jr., H. M. Organic Matter in Limestone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 26, p. 885-897. 1962.

GONÇALVES, F. T. T. *Controles limnológicos sobre a formação de rochas geradoras de petróleo lacustres: o exemplo da Bacia de Camamu, NE do Brasil*. Geociências (São Paulo), Rio Claro, v. 20, n. 1-2, p. 5-23, 2001.

HASUI, Y. & PONÇANO, W. L. 1978. Organização Estrutural e Evolução da Bacia de Taubaté. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife – PE. *Anais*, v. 1, pp. 368-381.

HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R. COIMBRA, A. M. 1975. The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, 5(4):257-266.

HOFFMANN, C.F., MACKENZIE, A.S., LEWIS, C.A. 1984. A biological marker study of coals, shales and oils from the mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia, *Chemical Geology*, v. 42, pp.1-23.

HOLBA, A. G.; TEGELAAR, E.; ELLIS, L.; SINGLETARY, M. S. Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology*, v. 28, p. 251-254. 2000.

HOLBA, A. G.; DZOU, L. I.; WOOD, G. D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; ALBRECHT, P.; GREENE, T.; HUGHES, W. B. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 441-469. 2003.

HOLLANDER, D.; BEHAR, F.; VANDENBROUKE, M.; BERTRAND, P.; MCKENZIE J.A. Geochemical alteration of organic matter in eutrophic Lake Greifen: implications for the determination of organic facies and the origin of lacustrine source rocks. In: A.Y. HUC (Ed.), *Deposition of Organic Facies. American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology*, 1991, n. 30, p. 181-193.

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

HUGHES, N.F. & MOODY-STUART, J.C. 1967. Palynological facies and correlation in the English Wealden. *Review of Palaeobotany and Palynology*, v. 1, pp. 259-68.

HUNT, J. W. 1987. Relationship between microlithotype and maceral composition of coals and geological setting of coal measures in Permian Basins of Eastern Australia. *Australian Coal Geology*, v. 4(2). pp. 484-501.

HUNT, M. J. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2<sup>o</sup> ed. New York: W. H. Freedman, 743p.

JARVIE, D. M. 1991. Total Organic Carbon (TOC) analysis, In: MERRIL, R.K. (ed) *Source and Migration Processes and Evaluation techniques, Treatise of Petroleum Geology, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa*, pp. 113-118.

JONES, R. W. 1984. Comparison of carbonate shale source rocks, In: PALACAS, J.G. (ed) *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology*, v.18, pp. 163-80.

JONES, R.W. 1987. Organic Facies, In: BROOKS, J. & WELTE, D. (eds) *Advances in Petroleum Geochemistry 2*, Academic Press, London, pp. 1-90.

KATZ, B.J. 1990. Controls on Distribution of lacustrine source rocks through time and space. In: Katz, B.J. (Ed.) *Lacustrine basin exploration—Case studies and modern analogs. AAPG Memoir 50*, 61–76.

KATZ, B.J. 1995a. Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks- An update. *In: HUC, A.Y. (Ed.) Paleogeography, paleoclimate, and source rocks, AAPG, Studies in Geology 40, 61–79.*

KATZ, B.J. 1995b. A survey of rift basin source rocks. *In: Lambiase, J.J. (Ed.) Hydrocarbon Habitat in Rift Basins, Geological Society Special Publications, n.80, 213-242.*

KELTS, K. Environments of deposition of lacustrine source rocks: an introduction. *In: FLEET, A. J.; KELTS, K; TALBOT, M. R. (eds.). Lacustrine petroleum source rocks. Geological Society Special Publication, n. 40. 1988. p. 3-26.*

KILLOPS, S. & KILLOPS, V. 2005. Introduction to Organic Geochemistry. Malden, MA: Blackwell. 393 p.

LEVENTHAL, J.S. 1995. Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(6):1207-1211.*

LICHTFOUSE, E.; ELBISSER, B.; BALESIDENT, J.; MARIOTTI, A.; BARDOUX, G. 1994. Isotope and molecular evidence for direct input of maize leaf wax n-alkanes into crop soils. *Organic Geochemistry, v.22, pp.349-351.*

MACKENZIE A. S., 1984. Application of Biological Markers in Petroleum Geochemistry. *In: Advances in Petroleum Geochemistry (Edited by Brooks J. and Welte D.), v. 1, pp 115-215. Academic Press, London.*

MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes, *Geochimica et Cosmochimica Acta, v.44, pp. 1709-1721.*

MARQUES, A. 1990. Evolução Tectono-Sedimentar e Perspectivas Exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. *Boletim de Geociências Petrobras, Rio de Janeiro 4 (3): 253-262p. jul/set.*

MELLO, M. R. *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and Their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins.* Ph.D. Thesis . University of Bristol, Bristol, England. 1988.

MELO, M. S., RICCOMINI, C., HASUI, Y., ALMEIDA, F. F. M. & COIMBRA, A. M. 1985. Geologia e Evolução do Sistema de Bacias Tafrogênicas Continentais do Sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 15(3): 193-201p.

MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSEL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and Biological Marker Assessment of Depositional Environments Using Brazilian Offshore Oils. *Marine and Petroleum Geology*. 1988a.

MELLO, M. R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P. C.; CHICARELLI, M. I.; BRASSEL, S. C.; MAXWELL, J. R. Organic Geochemical Characterization of Depositional Palaeoenvironments of Source Rocks and Oil in Brazilian Marginal Basins, *Organic Geochemistry*, v.13, p. 31-45. 1988b.

MELLO, M. R.; MAXWELL, J. R. Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin. In: KATZ, B. J. (ed.). Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs. *American Association of Petroleum Geologists, Memoir*. n. 50, pp. 77-98, 1990.

MELLO M. R.; KOUTISOUKOS, E. A. M.; SANTOS NETO, E. V.; SILVA-TELLES JR. A.C. Geochemical and paleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: KATZ, B. J.; PRATT, L. M. (eds.) Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework. *American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology*, n. 37, p. 17-34. 1993.

MELLO, M.R.; TELNAES, N.; MAXWELL, J.R. 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: A geochemical and paleoenvironmental assessment. In: Huc, A.Y. (Ed.) Paleogeography, paleoclimate, and source rocks. *American Association of Petroleum Geologists - Studies in Geology*, n. 40, 233-272.

MENDONÇA FILHO J. G. 1994. *Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de Amostras de Folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná no Estado do Rio Grande do Sul*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação de Mestrado, 185 p.

MENDONÇA FILHO, J.G. 1999. *Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 338 p.

MENDONÇA FILHO J.G., MENEZES T.R., MENDONÇA, J.O., OLIVEIRA, A.D., CARVALHO, M.A., SANT'ANNA A.J., SOUZA J.T., (2010a) Palinofácies. In: CARVALHO, I.S. (Ed.), *Paleontologia 3, Interciência*, Rio de Janeiro, vol. 2, 379-413.

MENDONÇA FILHO, J.G., CHAGAS, R.B.A., MENEZES, T.R., MENDONÇA, J.O., DA SILVA, F.S., SABADINI-SANTOS, E., Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté Basin, Southern Brazil, *International Journal of Coal Geology*. 2010b.

MENEZES, T.R., MENDONÇA FILHO, J.G., ARAÚJO, C., SOUZA, I.V.A.F., MENDONÇA, J.O., 2008. Fácies Orgânica: conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, v.38, 80-96.

MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K; GALLEGOS, E. J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, pp. 1531-1534.

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

MOLINARI, L. 2003. *Interpretação sismoestratigráfica da Bacia de Taubaté- SP*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Monografia Final de Conclusão de Curso, 68 p.

MUKHOPADHYAY, P. K. Vitrinite reflectance as a maturity parameter: Petrographic and molecular characterization and its applications to basin modelling. In: MUKHOPADHYAY, P. K.; DOW, W. G. (eds). *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter- Applications and Limitations ACS Symposium*. v. 570, p. 1–24. 1994.

NEUMANN, V. H.; ARAGÃO, M. A. N. F.; VALENÇA, L. M. M. V.; LEAL, J. P. Ambientes lacustres. In: SILVA, A. J. C. L P. S; ARAGÃO, M. A. N. F.; MAGALHÃES, A. J. C. (eds). *Ambientes de Sedimentação Siliciclástica do Brasil*. São Paulo: Beca-BALL Edições. 2008. pp. 133-169.

OLIVEIRA, A.D.; MENDONÇA FILHO, J.G.; SANT'ANNA, A.J.; SOUZA, J.T.; FREITAS, A.G. & MENEZES, T.R. 2006. Inovação no processamento químico para isolamento da Matéria Orgânica Sedimentar. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 43°. Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia-Sergipe Aracaju, SE. *Anais*, p. 324.

ORR, W.L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulphur-rich Monterey oils. In: Leythauser, D., Rullkoetter, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry*, vol. 10. Pergamon Press, Oxford, pp. 499–516.

OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, v. 51, p. 709-729. 1979.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to prokaryotic membranes, *Trends in Biol Sciences*, v.7, pp. 236-239.

PALACAS, J. G.; ANDERS, D. E.; KING, J. D. South Florida basin - a prime example of carbonate source rocks in petroleum. In: PALACAS, J.G. (eds.). *Petroleum Geochemistry and Source Rocks Potential of Carbonate Rocks*. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists. 1984. p. 71-96.

PASLEY, M.A., 1991. Organic matter variation within depositional sequences stratigraphic significance of implication to petroleum source rock prediction. The Louisiana State University and Agricultural and Mechanical Col. Louisiana (USA). PhD. Thesis, 150p.

PEAKMAN, T.M., TEN HAVEN, H.L., RECHKA, J.R., et al., 1989. Occurrence of (20R)- and (20S)- 14 $\alpha$ (H)- sterenes and the origin of 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-steranes in an immature sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 53, pp. 2001-2009.

PETERS K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 70, p. 318-29. 1986.

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

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; McCAFFREY, M. A.; FAGO, F. J. Selective biodegradation of extended hopanoids to 25-norhopanoids in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry*, v.24, p. 765-783. 1996.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2<sup>o</sup> ed. v. 2, Cambridge University Press. 2005.

PHILIP, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*, Elsevier, New York, 1985.

PHILP, R.P., & GILBERT, T.D., 1986. Biomarker Distributions in Oils Predominantly Derived from Terrigenous Source Material. In: *Advances in Organic Geochemistry 1985* (D. Leythaeuser and J. Rullkotter, eds.) Pergamon Press, pp. 73-84.

PHILP, R. P.; LEWIS, C. A. Organic geochemistry of biomarkers. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, v.15, p.363-395. 1987.

QUADROS, L.P.1975. Organopalinologia na prospecção de petróleo. Rio de Janeiro, *Boletim Técnico da Petrobras*, 18 nº 1, pp. 3-11.

RICCOMINI, C.; APPI, C. J.; FREITAS, E. L. & MITSURU, A. (1987). Tectônica e sedimentação no Sistema de *Rifts* continentais da Serra do Mar (Bacias de Volta Redonda, Resende, Taubaté e São Paulo). In: SBG/Núcleo Rio de Janeiro e Espírito Santo. Simpósio de Geologia RJ-ES 1, Rio de Janeiro-RJ. *Anais*. 253-298p.

RICCOMINI, C. (1989). *O Rift Continental da Serra do Mar*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 256p.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L.G.; FERRARI, A. L. (2004). Evolução Geológica do Rift Continental do Sudeste do Brasil. In: MANTESSE-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (org). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Editora Beca. 386-405p.

ROHMER, M.; BISSERT, P.; NEUNLIST, S. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: MOLDOWAN, J. M.; ALBRECHT, P.; PHILP, R. P. (eds.). *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992. pp. 1-17.

ROGERS, M.A. 1980. Application of organic facies concepts to hydrocarbon source rocks evaluation. In: WORLD PETROLEUM, 10, *Congress, Proceedings*, Bucharest 1979, Heyden, London, 2: 23-30.

RONOV, A. B. 1958. Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to presence of petroleum). *Translation in Geochemistry*, 5: 510-536.

ROWLAND, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria, *Organic geochemistry*, v.15, pp. 9-16.

RULLKOTTER, J., MARZI, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany, In: Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds), *Advances in Organic Geochemistry 1987*, Pergamon Press, Oxford, pp. 639-645.

RULLKOTTER, J., SPIRO, B., NISSENBAUM, A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate sources in a rapidly subsiding graben, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.49, pp. 1357-1370.

SANT'ANNA, L. G. 1999. *Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 293p.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.; Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 77–95. 1978.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry, *Phys. Chem. Earth*, v.12, p. 229-237. 1980.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J.M. Palaeoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 783-794. 1981.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: JONHS, R. B. (eds.). *Methods in Geochemistry and Geophysics*. v. 24, Amsterdam: Elsevier. 1986. p. 261-290.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., DE LAS HERAS, F.X.C., VAN BERGEN, P.F., DE LEEUW, J.W. 1993a. Characterization of tertiary Catalan lacustrine oil shale: Discovery of extremely organic sulphur-rich type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 389–415.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., KENING, F., KOOPMANS, M.P., KÖSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M., DE LEEUW, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, pp. 1895-1900.

SOREGHAN, M. J.; COHEN, A. S. Textural and compositional variability across littoral segments of Lake Tanganyika: the effect of asymmetric basin structure on sedimentation in large rift lakes. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 80, n. 3, p. 382-409, 1996.

SPEERS, G.C., WHITEHEAD, E.V., 1969. Crude Petroleum. In: EGLINTON, G., & MURPHY, M.T.J. *Organic Geochemistry*. Methods and Results. Berlin, Springer – Verlag. pp. 638-675.

STACH, E.; MACKOWSKY, M. T. H.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G. H. ;  
CHANDRA, D. ; TEICHMÜLLER, R. 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology. Berlin:  
Gebruder Borntraeger, 535p.

TEICHMÜLLER, M. *Rekonstruktion verschiedener Moortypen des Hauptflözes der  
niederrheinischen Braunkohle*. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 2, 599-612. 1958.

TEN HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W.; SCHENK, P. A. 1985, Organic Geochemical Studies of  
a Messinian Evaporitic Basin, Northern Apennines (Itália). *In: Hydrocarbon Biological  
Markers for a Hypersaline Enviroment. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 356-367.

TEN HAVEN, H.L.; DE LEEUW, J.W.; RULLKOTTER, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.,  
1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator,  
*Nature*, v.330, pp. 641-643.

TEN HAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHENCK, P. A.;  
PALMER, S. E.; ZUMBERGE, J. E. *Application of biological markers in the recognition of  
palaeohypersaline environments*. Geological society of London. Special Publications 1988; v.  
40; p. 123-130

TEN HAVEN, H. L.; ROHMER, M.; RULLKOTTER, J.; BISSERET, P. Tetrahymanol, the  
most Likely Precursor of Gammacerane Occurs Ubiquitously in Marine Sediments.  
*Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 3073-3079. 1989.

TISSOT, B.P.; DURAND, B.; ESPITALIÉ, J. COMBAZ, A. 1974. Influence of nature and  
diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum  
Geologists Bulletin*, v. 58, p. 499-506.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2 ed. Berlin,  
Springer-Verlag. 699p.

TORRES-RIBEIRO, M. 2004. *Fácies Microclásticas de um Sistema Lacustre oligocênico do  
Sudeste do Brasil (Formação Tremembé, Bacia de Taubaté)*. Dissertação de Mestrado em  
Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 122p.

TRENDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1982. Identification of a  
novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C24-C27) in sediments and petroleums.,  
*Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 304-306.

TUWENI, A.O. & TYSON, R.V. 1994. Organic facies variations in the Westbury Formation (Rhaetic, Bristol Channel, SW England). *Organic Geochemistry*, **21**, 1001-1014.

TYSON, R. V. 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic facies and palynofacies*. Chapman & Hall, Londres. 615p.

VAN KREVELEN, D.W. 1961. Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution. Elsevier, Amsterdam, 514p.

VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C. 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, v.38, pp.719–833.

VOLKMAN, L. K. *Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways*, v. 36, pp. 139-159. 2005.

VOLKMAN, J.K., 1988, Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, *In*: Fleet, A.J.; Kelts, K.; Talbot, M.R. (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Oxford, Blackwell, pp.103-122.

WALDO, G.S., CARLSON, R.M., MOLDOWAN, J.M., PETERS, K.E., PENNER-HAHN, J.E. 1991. Sulfur speciation in heavy petroleums: information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 801–814.

WANG, G.; LI, S.; WANG, T.; ZHANG, L. 2010. Applications of molecular fossils in lacustrine stratigraphy. *Chinese Journal of Geochemistry*, v.29, pp.015-020.

WAPLES, D. W.; MACHIARA T. Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists methods in exploration series*, v. 9, pp.1-76. 1991.

WETZEL, R.G. Limnology. Philadelphia: Saunders College, 1983, 767 p.

WHITEHEAD, E. V., 1974. The structure of petroleum pentacyclanes. *In*: TISSOT, B., BIENNER, F. (eds), *Advances in organic geochemistry*, Edições Technip, Paris, 225.

ZALÁN, P. V. & OLIVEIRA, J. A. B. (2005). Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. *Boletim Geociências Petrobras*, 13, maio/nov, Rio de Janeiro-RJ.

## 10 ANEXO

Anexo I - Estampas Palinofácies: Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

Anexo II - Gráficos binários Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

Anexo III - Estampas Reflectância da Vitrinita e Índice de Coloração de Esporo: Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

Anexo IV - Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  85.

Anexo V - Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  191.

Anexo VI - Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  217.

Anexo VII - Sumário Geoquímico: Pinda 1-SP e Pinda 2-SP.

# **Anexo I**

## **ESTAMPAS**

**Pinda 1-SP e Pinda 2-SP**

# **Anexo II**

## **Gráficos Binários**

**Pinda 1-SP e Pinda 2-SP**

# **Anexo III**

**ESTAMPA %Ro e ICE**

**Pinda 1-SP e Pinda 2-SP**

**Anexo IV** – Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  85.

<b>BIOMARCADOR</b>	<b>ABREVIÇÃO</b>	<b>FÓRMULA MOLECULAR</b>
tetradecano	$nC_{14}$	$C_{14}H_{30}$
pentadecano	$nC_{15}$	$C_{15}H_{32}$
hexadecano	$nC_{16}$	$C_{16}H_{34}$
heptadecano	$nC_{17}$	$C_{17}H_{36}$
2,6,10,14-tetrametilpentadecano	<b>Pr</b>	$C_{19}H_{40}$
octadecano	$nC_{18}$	$C_{18}H_{38}$
2,6,10,14-tetrametilhexadecano	<b>Fi</b>	$C_{20}H_{42}$
nonadecano	$nC_{19}$	$C_{19}H_{40}$
eicosano	$nC_{20}$	$C_{20}H_{42}$
heneicosano	$nC_{21}$	$C_{21}H_{44}$
docosano	$nC_{22}$	$C_{22}H_{46}$
tricosano	$nC_{23}$	$C_{23}H_{48}$
tetracosano	$nC_{24}$	$C_{24}H_{50}$
pentacosano	$nC_{25}$	$C_{25}H_{52}$
hexacosano	$nC_{26}$	$C_{26}H_{54}$
heptacosano	$nC_{27}$	$C_{27}H_{56}$
octacosano	$nC_{28}$	$C_{28}H_{58}$
nonacosano	$nC_{29}$	$C_{29}H_{60}$
triacontano	$nC_{30}$	$C_{30}H_{62}$
hentriacontano	$nC_{31}$	$C_{31}H_{64}$
dotriacontano	$nC_{32}$	$C_{32}H_{66}$
tritriacontano	$nC_{33}$	$C_{33}H_{68}$
tetratriacontano	$nC_{34}$	$C_{34}H_{70}$
pentatriacontano	$nC_{35}$	$C_{35}H_{72}$

Anexo V - Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  191.

BIOMARCADOR	ABREVIACÃO	FÓRMULA MOLECULAR
Terpano Tricíclico C <sub>20</sub>	Tr20	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub>
Terpano Tricíclico C <sub>21</sub>	Tr21	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub>
Terpano Tricíclico C <sub>23</sub>	Tr23	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub>
Terpano Tricíclico C <sub>24</sub>	Tr24	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub>
Terpano Tricíclico C <sub>25</sub>	Tr25	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub>
Terpano Tricíclico C <sub>24</sub>	Tetr24	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>
18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano	Ts	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano	Tm	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
17 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano	17 $\beta$ TNH	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
22,29,30-Trisnorhop-13(18)-eno	C <sub>27</sub> hop-13(18)-eno	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub>
22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno	C <sub>27</sub> hop-17(21)-eno	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub>
30-Norneohop-13(18)-eno	C <sub>30</sub> hop-13(18)-eno	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>
30-Norhop-17(21)-eno	C <sub>30</sub> hop-17(21)-eno	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopano	H <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
18 $\alpha$ (H)-30-norneohopano	C <sub>29</sub> Ts	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano	H <sub>30</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
Gamacerano	Gam	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopano	C <sub>29</sub> $\beta\beta$	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-29-hopano	C <sub>30</sub> $\beta\beta$	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-29-homohopano	C <sub>31</sub> $\beta\beta$	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-29-bishomohopano	C <sub>32</sub> $\beta\beta$	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-29-trishomohopano	C <sub>33</sub> $\beta\beta$	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-30-norhopano (Moretano)	M <sub>29</sub> $\beta\alpha$	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-29-hopano (Moretano)	M <sub>30</sub> $\beta\alpha$	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-29-homohopano (Moretano)	M <sub>31</sub> $\beta\alpha$	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-29-bishomohopano (Moretano)	M <sub>32</sub> $\beta\alpha$	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-29-trishomohopano (Moretano)	M <sub>33</sub> $\beta\alpha$	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-29-homohopano (22S/22R)	H <sub>31</sub> $\alpha\beta$	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-29-bishomohopano (22S/22R)	H <sub>32</sub> $\alpha\beta$	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-29-trishomohopano (22S/22R)	H <sub>33</sub> $\alpha\beta$	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-29-tetrakishomohopano (22S/22R)	H <sub>34</sub> $\alpha\beta$	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-29-pentakishomohopano (22S/22R)	H <sub>35</sub> $\alpha\beta$	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub>

**Anexo VI** - Identificação dos picos exibidos no cromatograma de massas  $m/z$  217

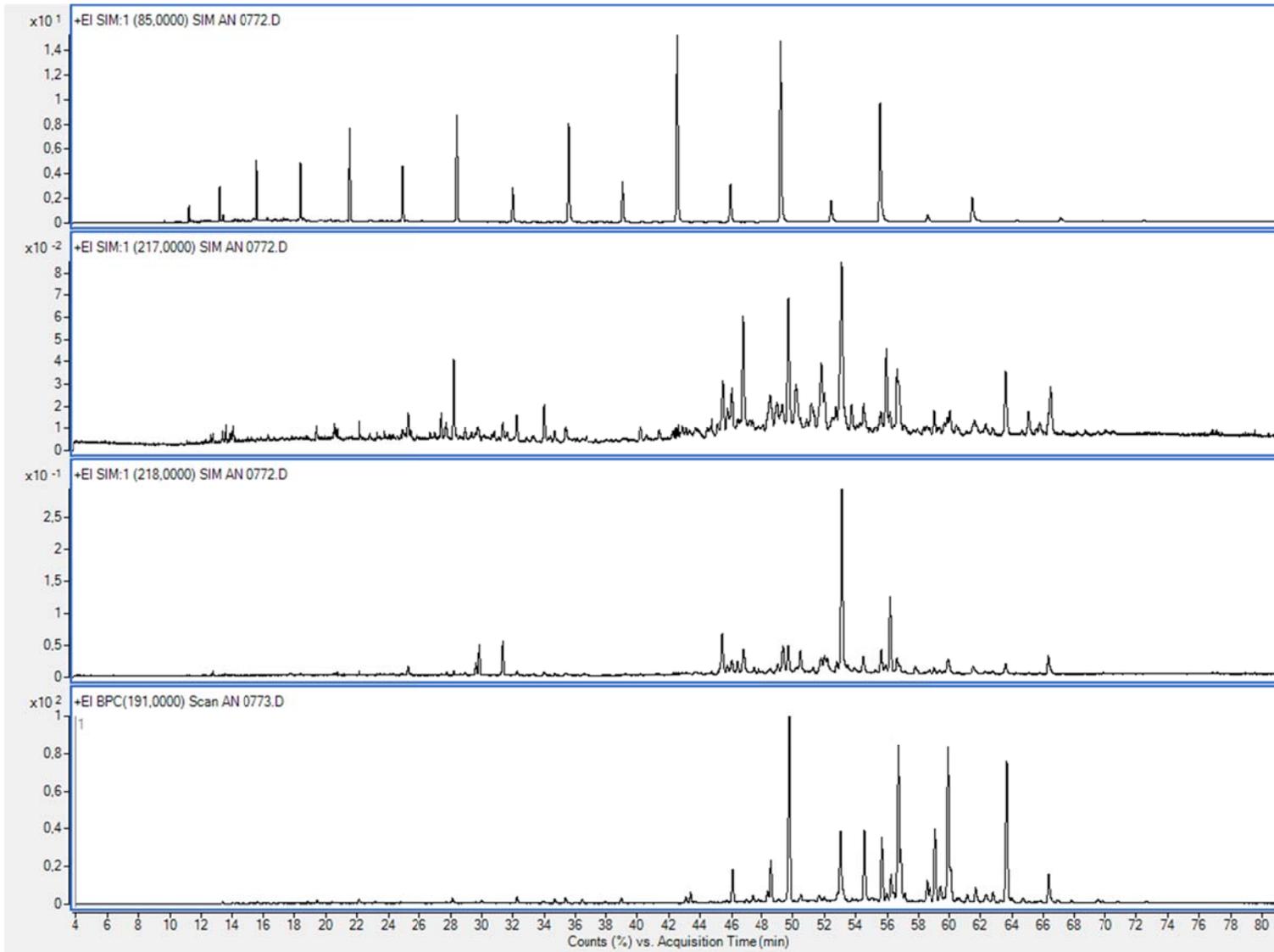
BIOMARCADOR	ABREVIACÃO	FÓRMULA MOLECULAR
13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20R)	DIAC <sub>27</sub> R	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20S)	DIAC <sub>27</sub> S	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-colestano (20S)	C <sub>27</sub> $\alpha\alpha$ S	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano (20R)	C <sub>27</sub> $\beta\beta$ R	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano (20S)	C <sub>27</sub> $\beta\beta$ S	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-colestano (20R)	C <sub>27</sub> $\alpha\alpha$ R	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-metilcolestano (20S)	C <sub>28</sub> $\alpha\alpha$ S	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-metilcolestano (20R)	C <sub>28</sub> $\beta\beta$ R	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-metilcolestano (20S)	C <sub>28</sub> $\beta\beta$ S	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-metilcolestano (20R)	C <sub>28</sub> $\alpha\alpha$ R	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-etilcolestano (20S)	C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ S	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20R)	C <sub>29</sub> $\beta\beta$ R	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20S)	C <sub>29</sub> $\beta\beta$ S	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-etilcolestano (20R)	C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>

# **Anexo VII**

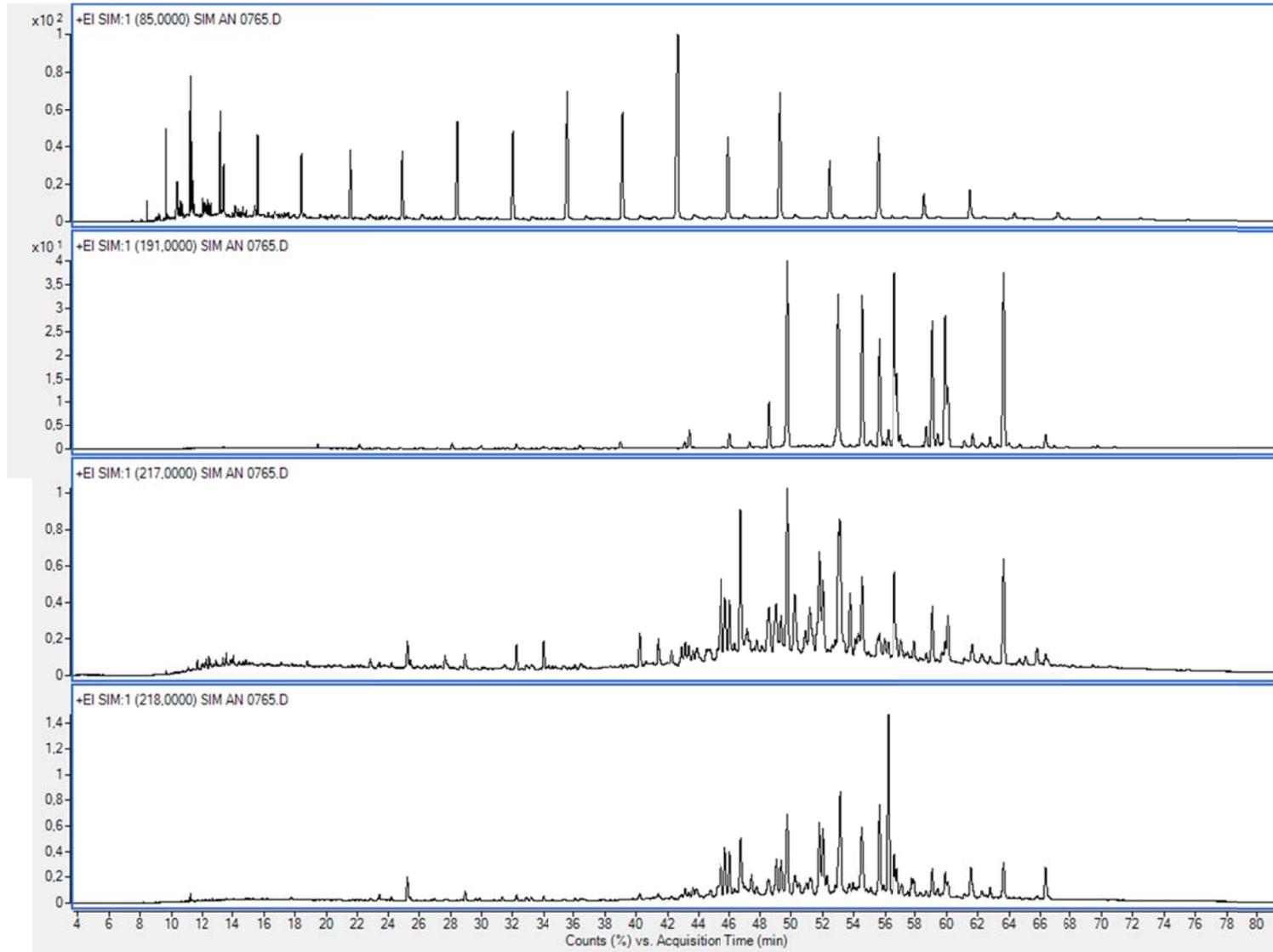
## **Sumário Geoquímico**

**Pinda 1-SP e Pinda 2-SP**

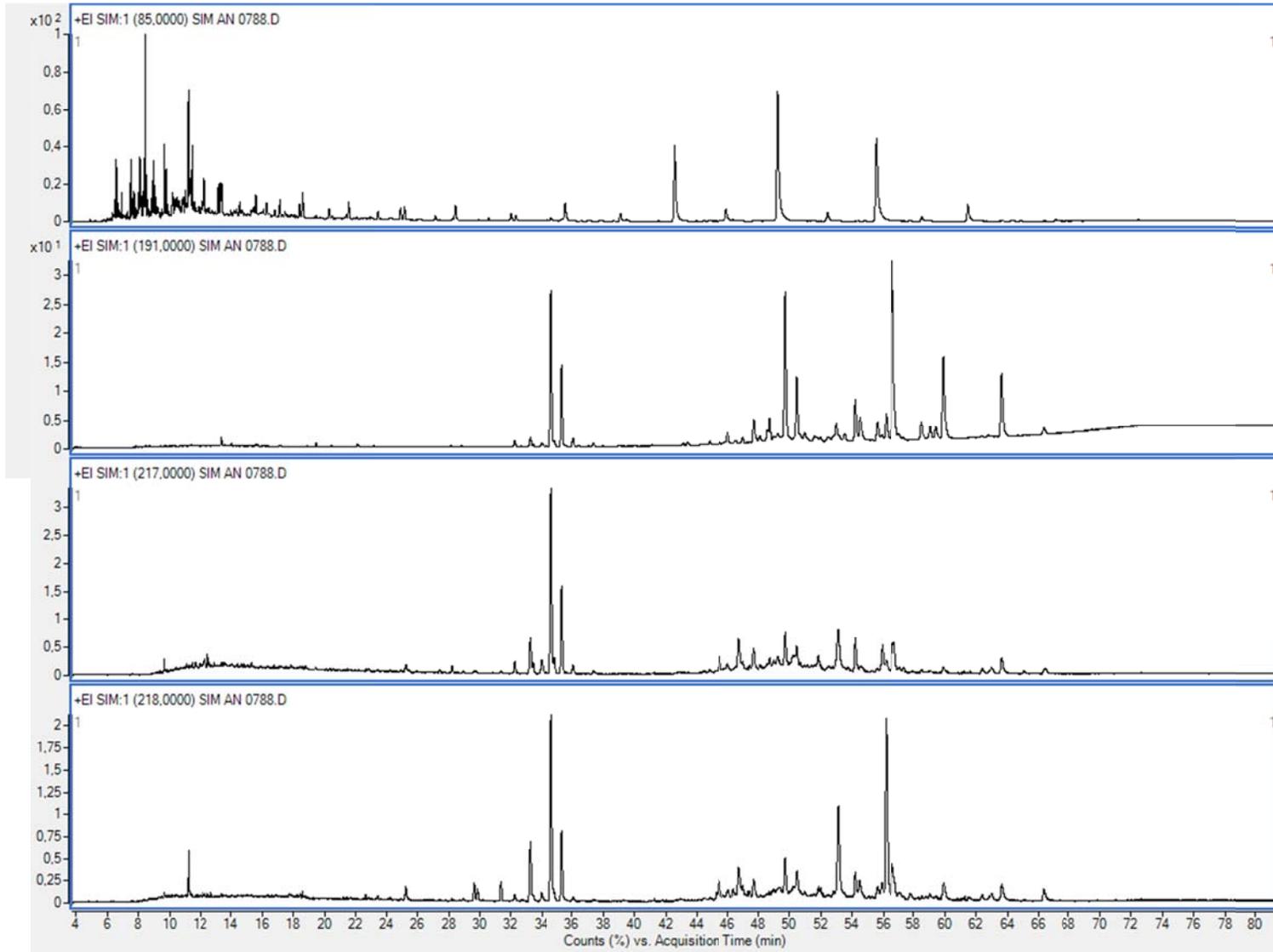
❖ P97 (50,60m) / Pinda 1-SP



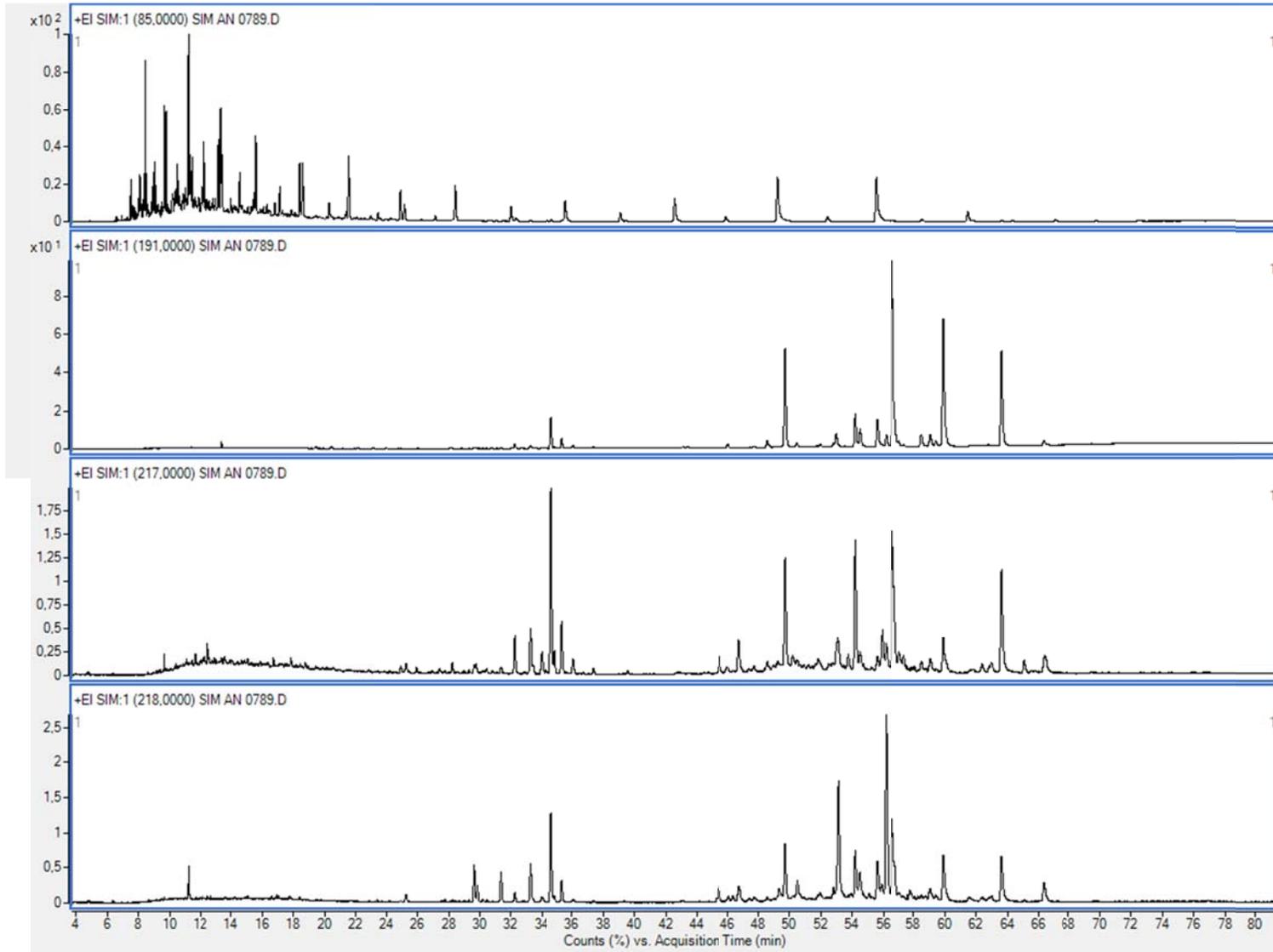
❖ P137 (76,30m) / Pinda 1-SP



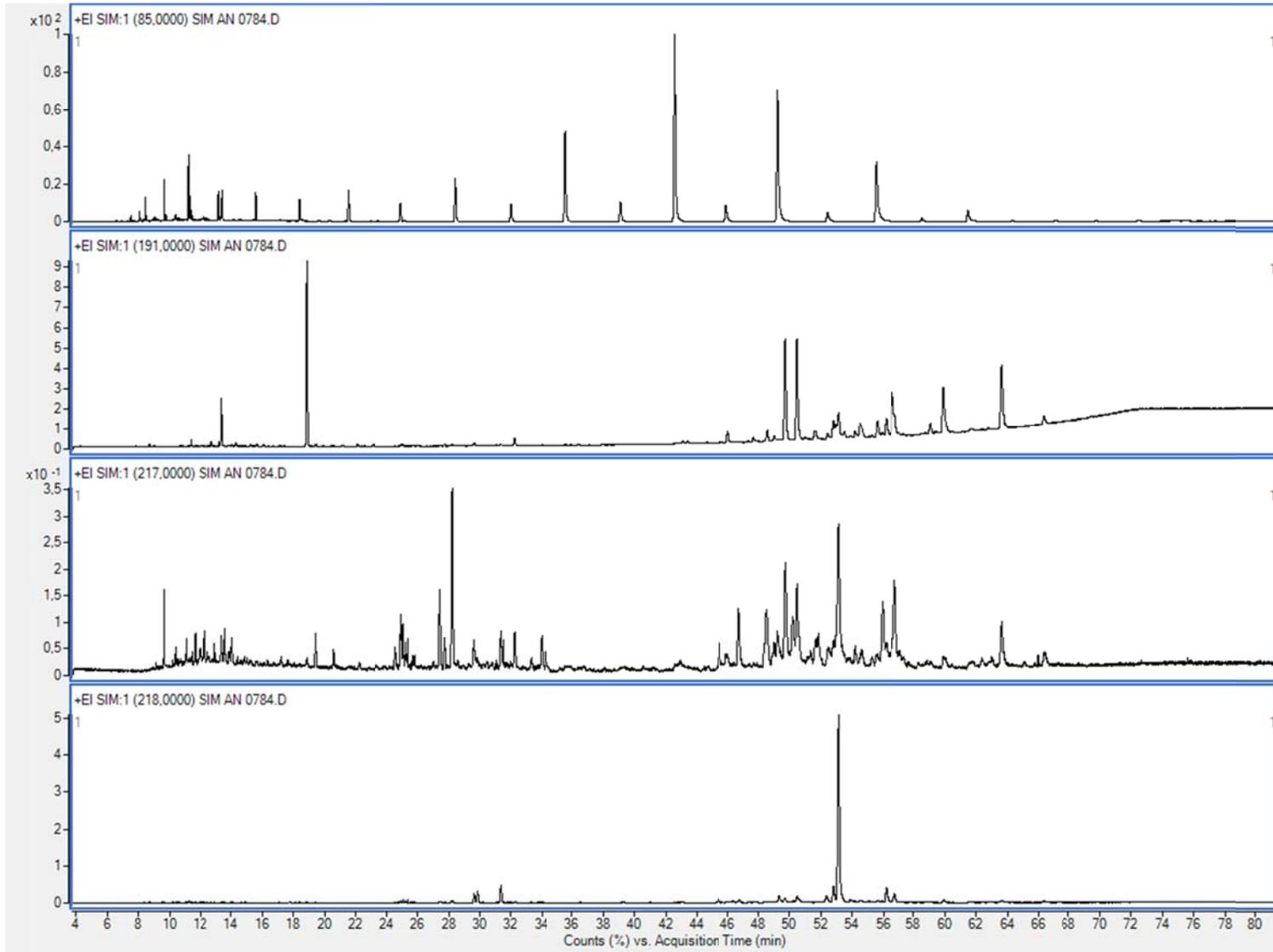
❖ P170 (101,65m) / Pinda 1-SP



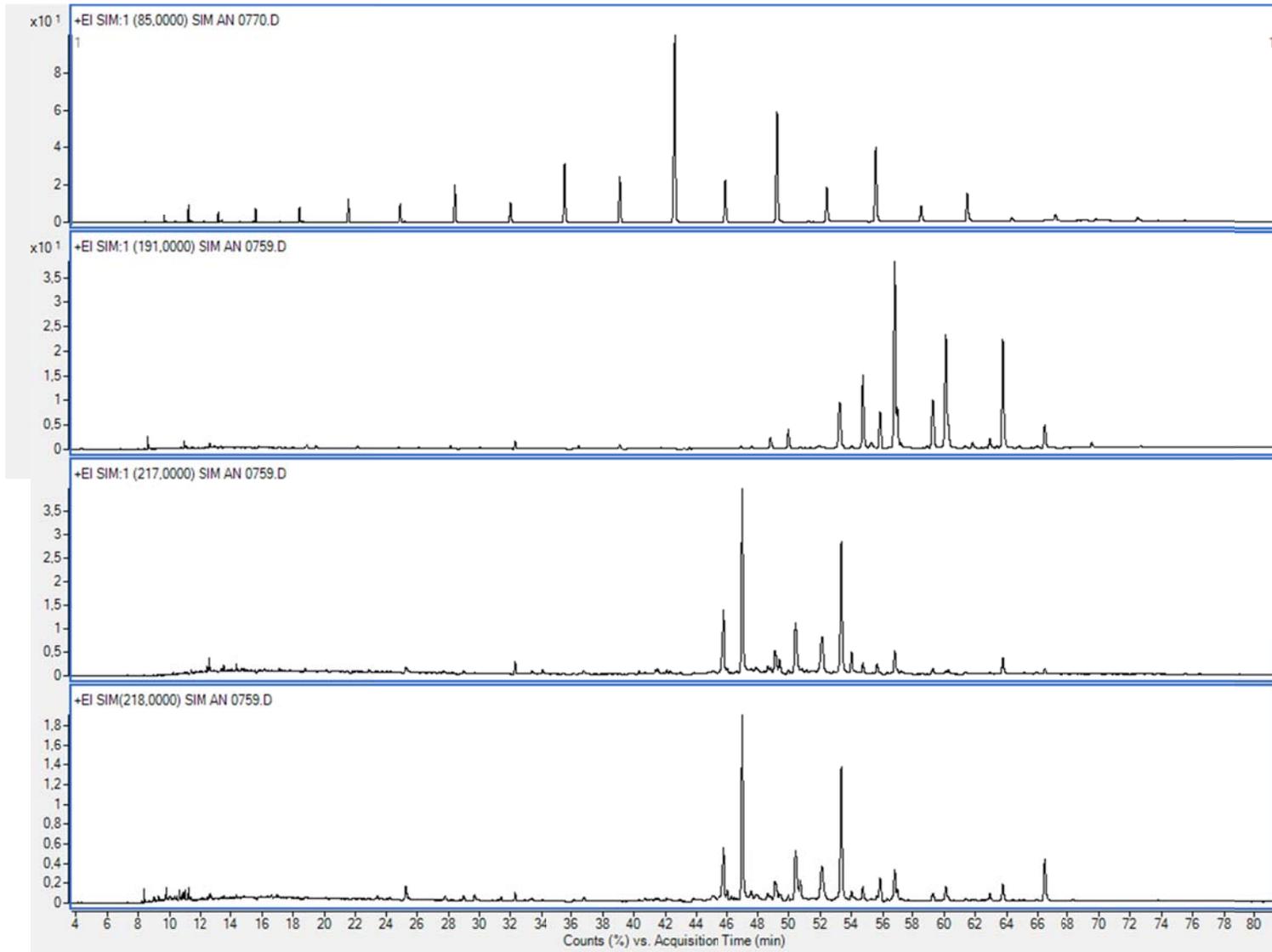
❖ P195 (123,88m) / pinda 1-SP



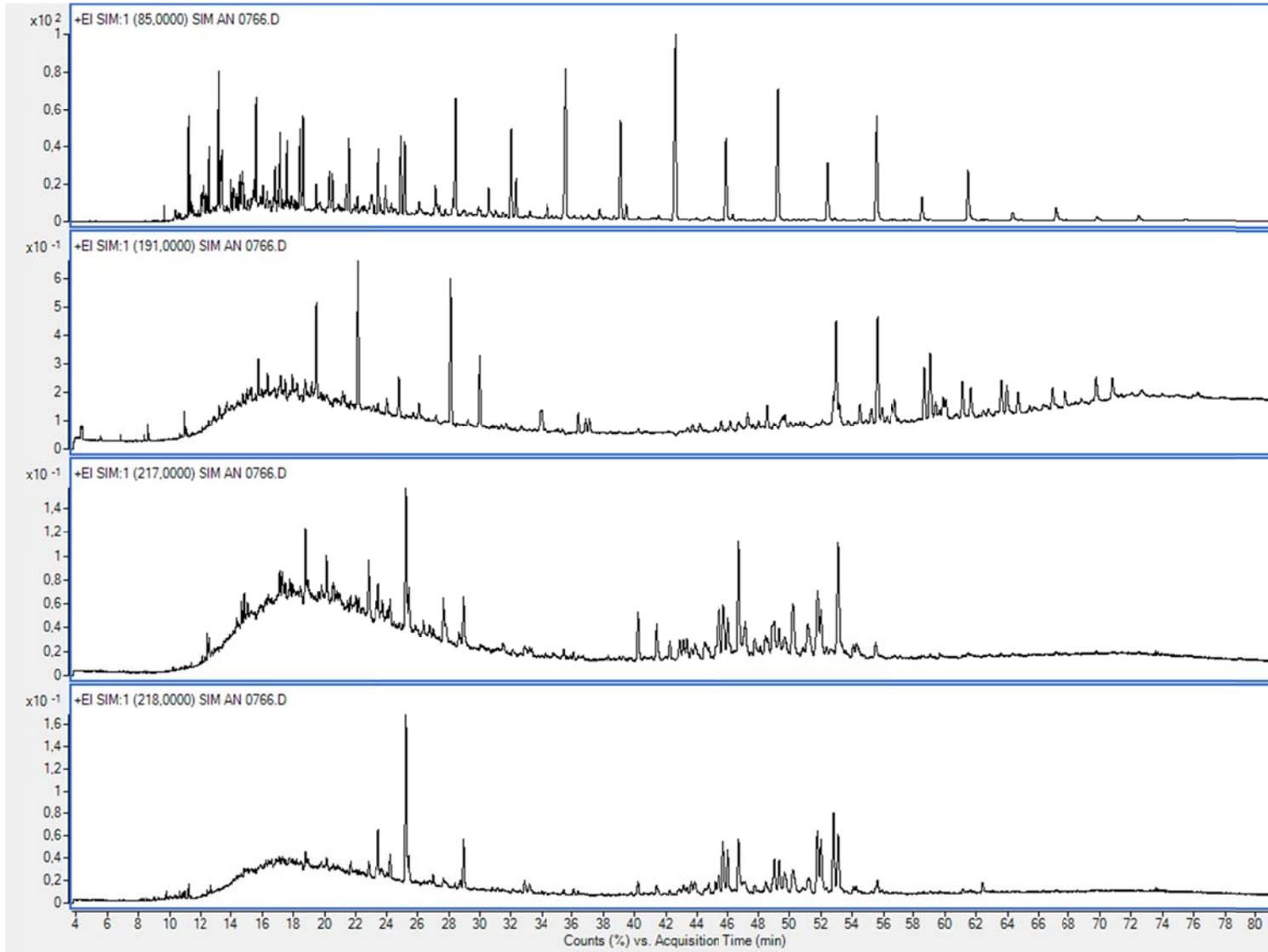
❖ P224 (150,60m) / Pinda 1-SP



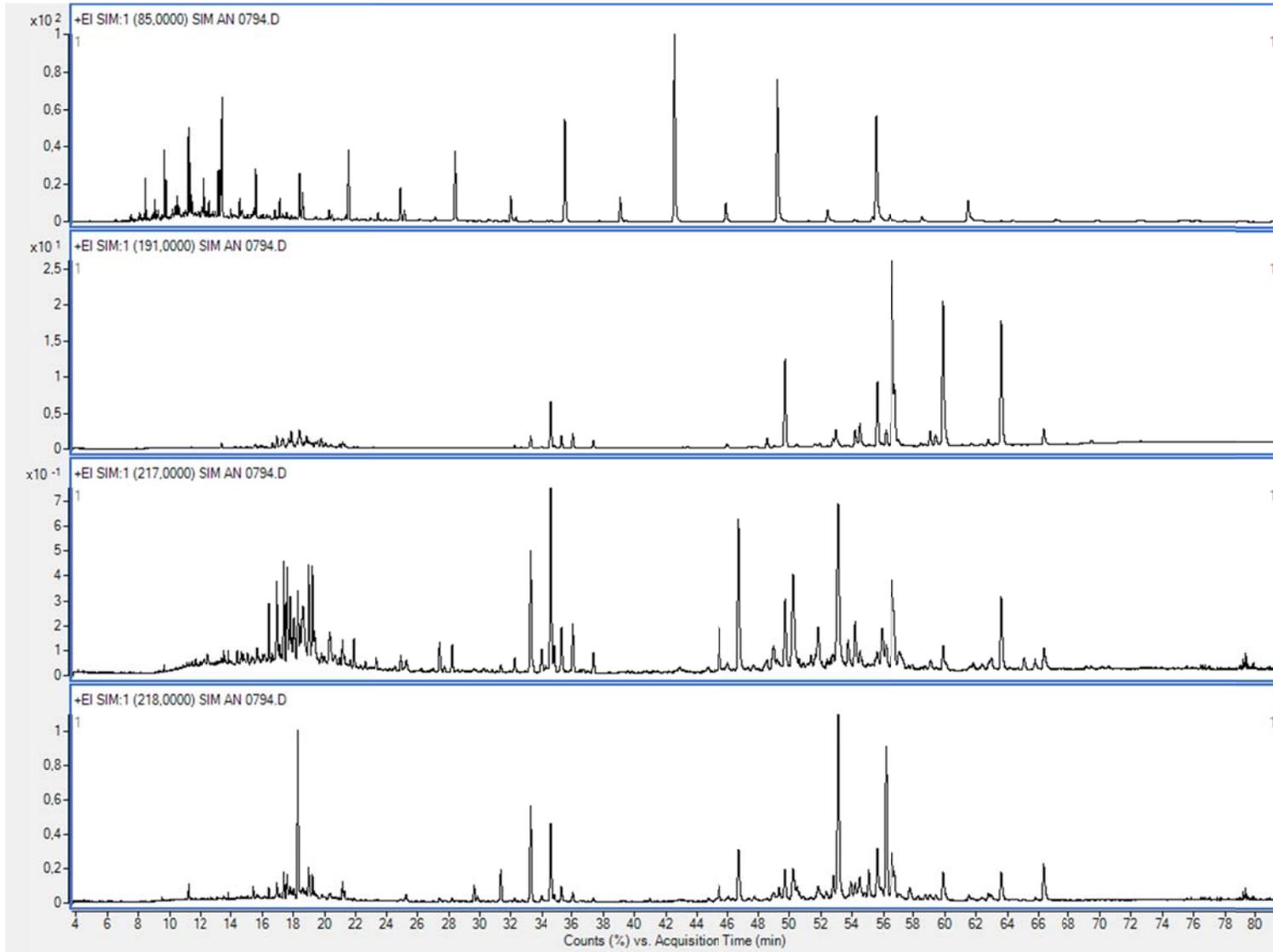
❖ P251A (183,50m) / Pinda 1-SP



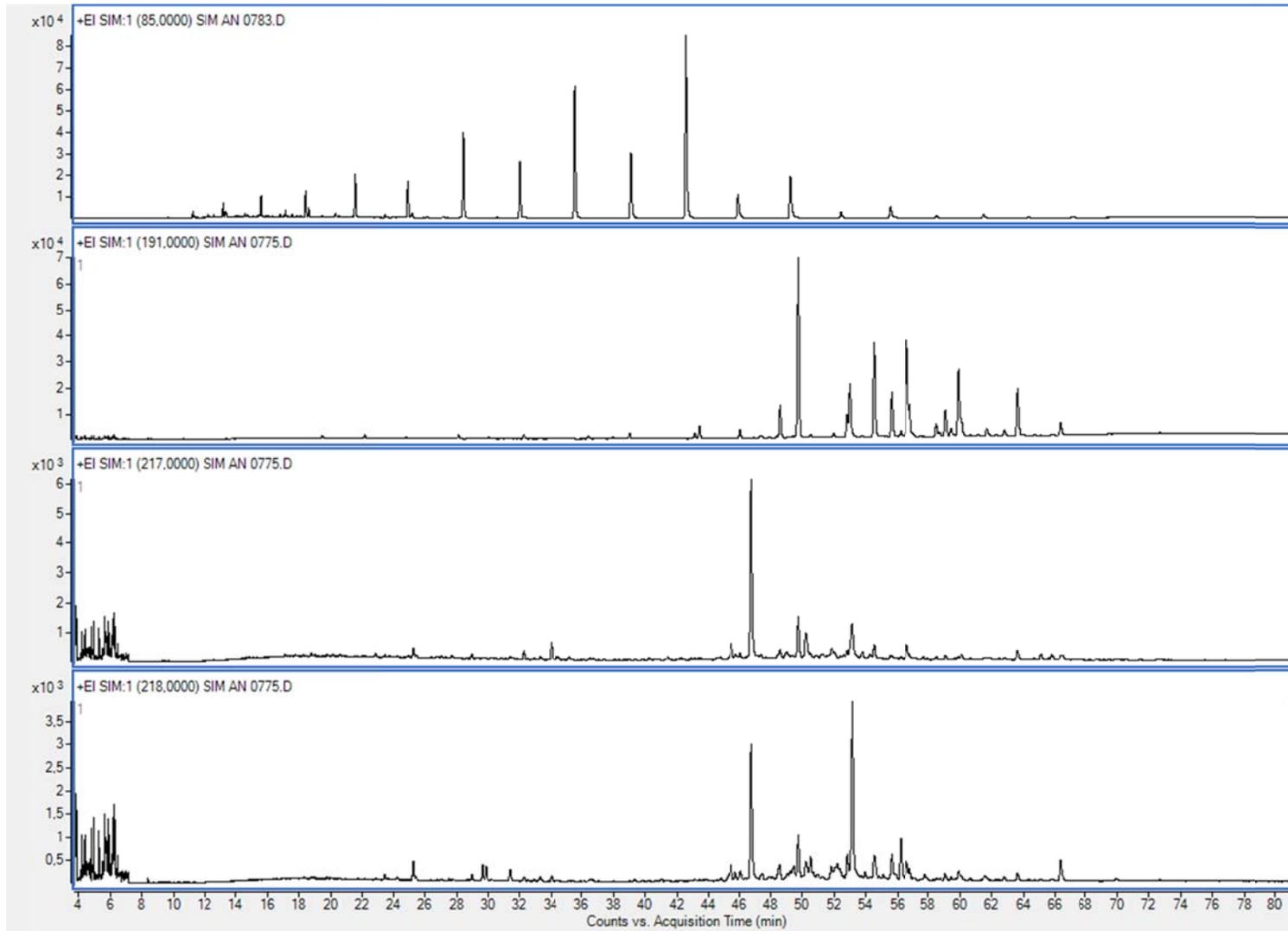
❖ P277 (228,15m) / Pinda 1-SP



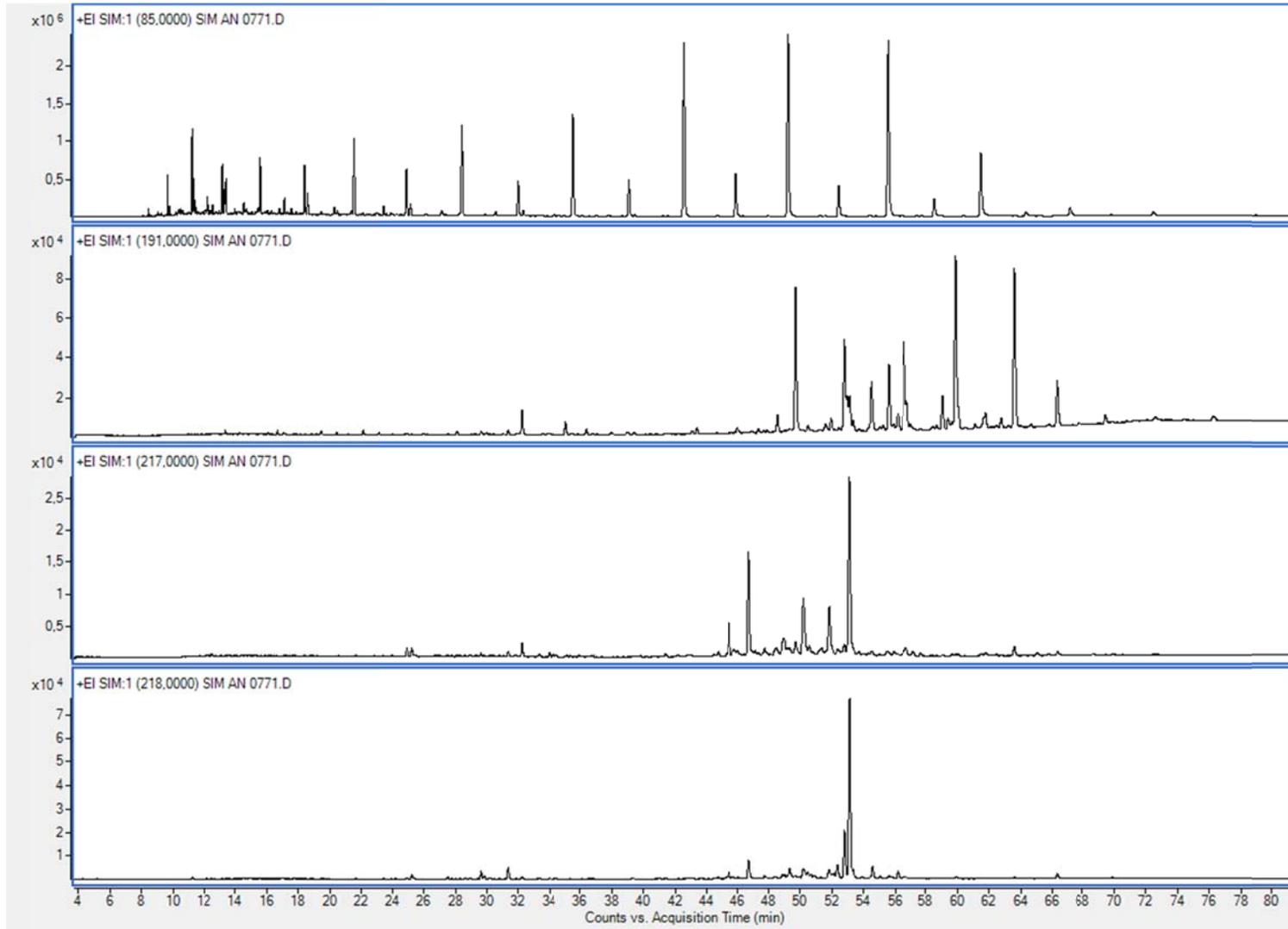
❖ P294 (249,30m) / Pinda 1-SP



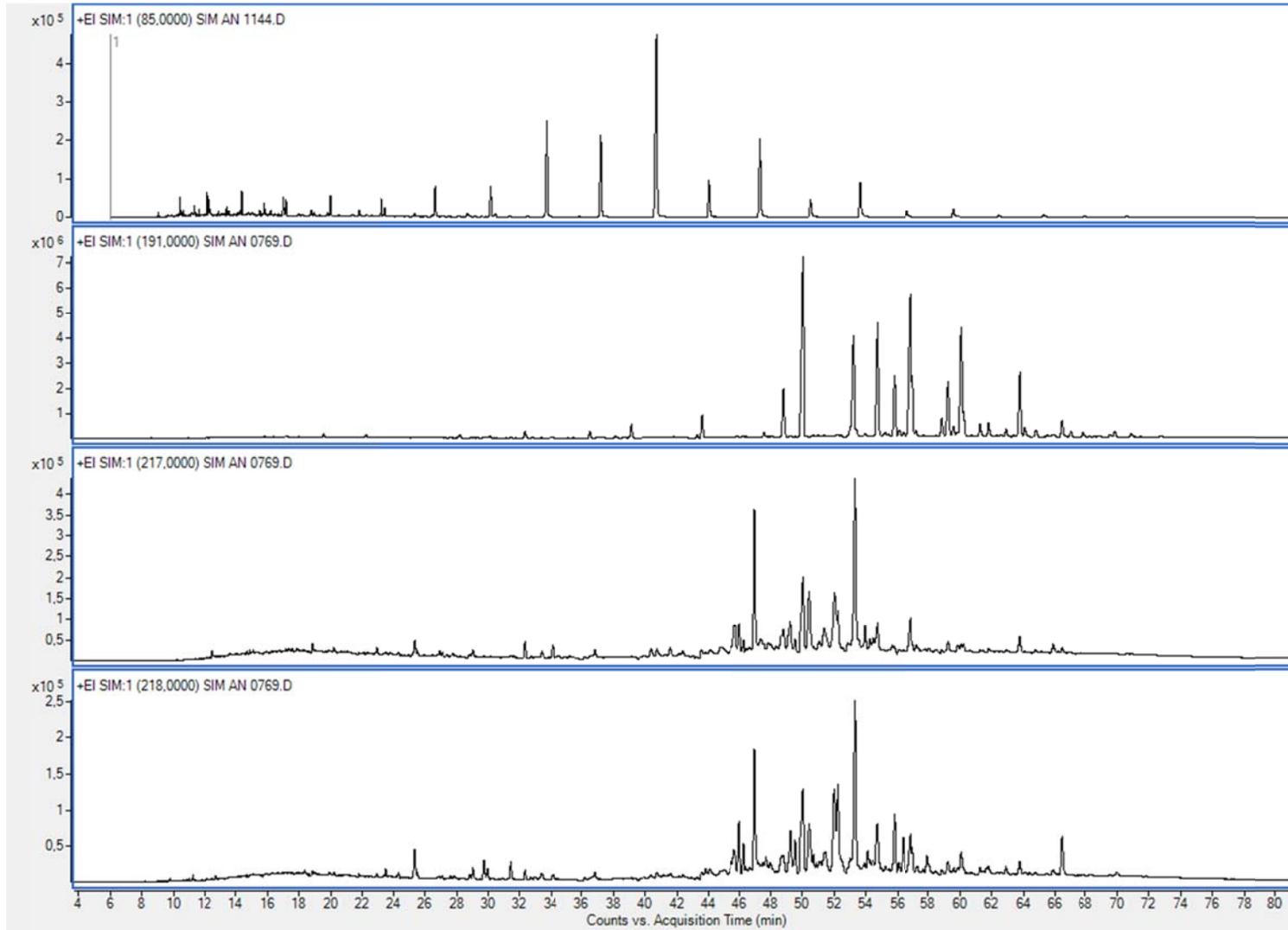
❖ P316 (270,70m) / Pinda 1-SP



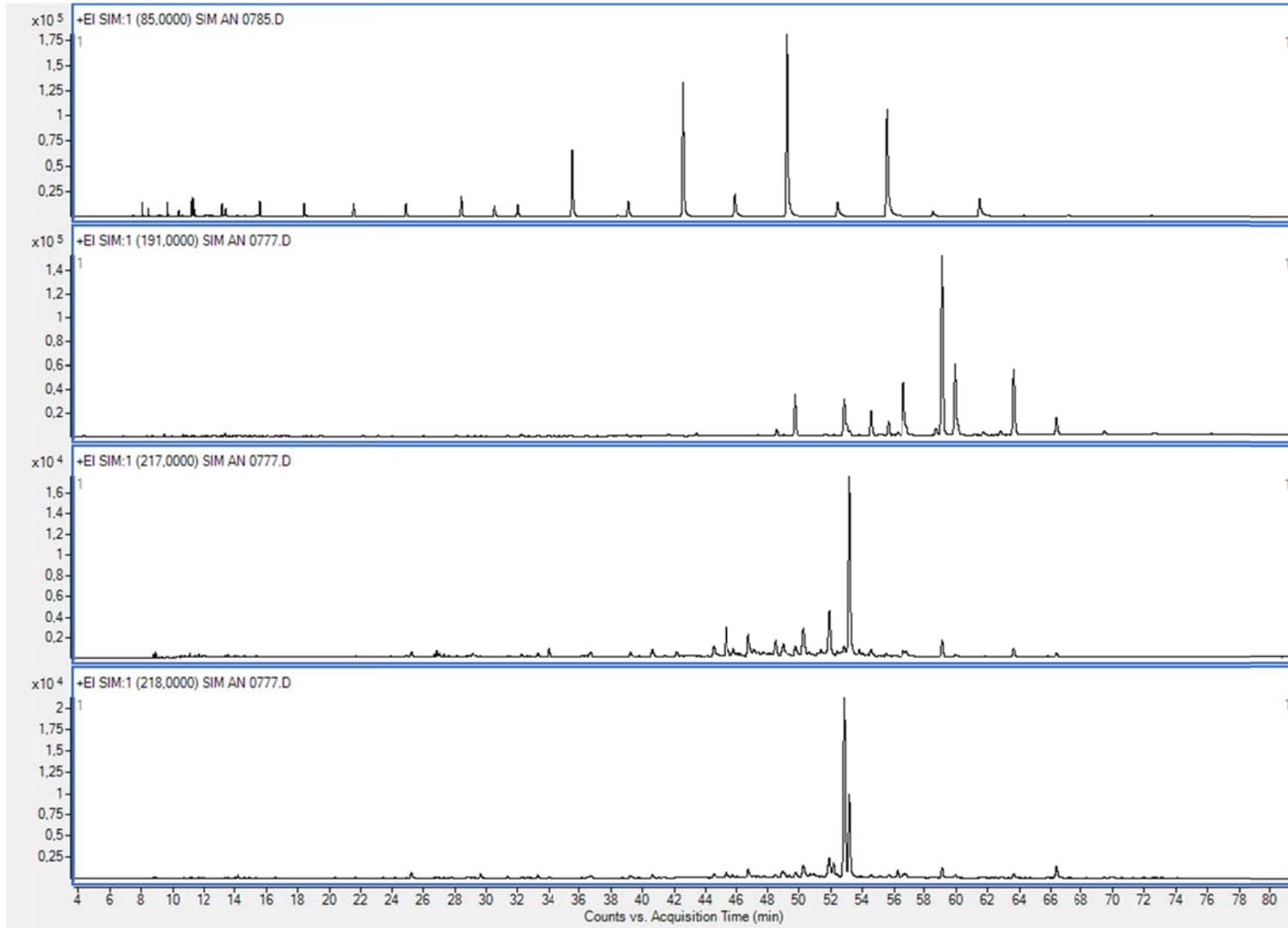
❖ P352 (306,60m) / Pinda 1-SP



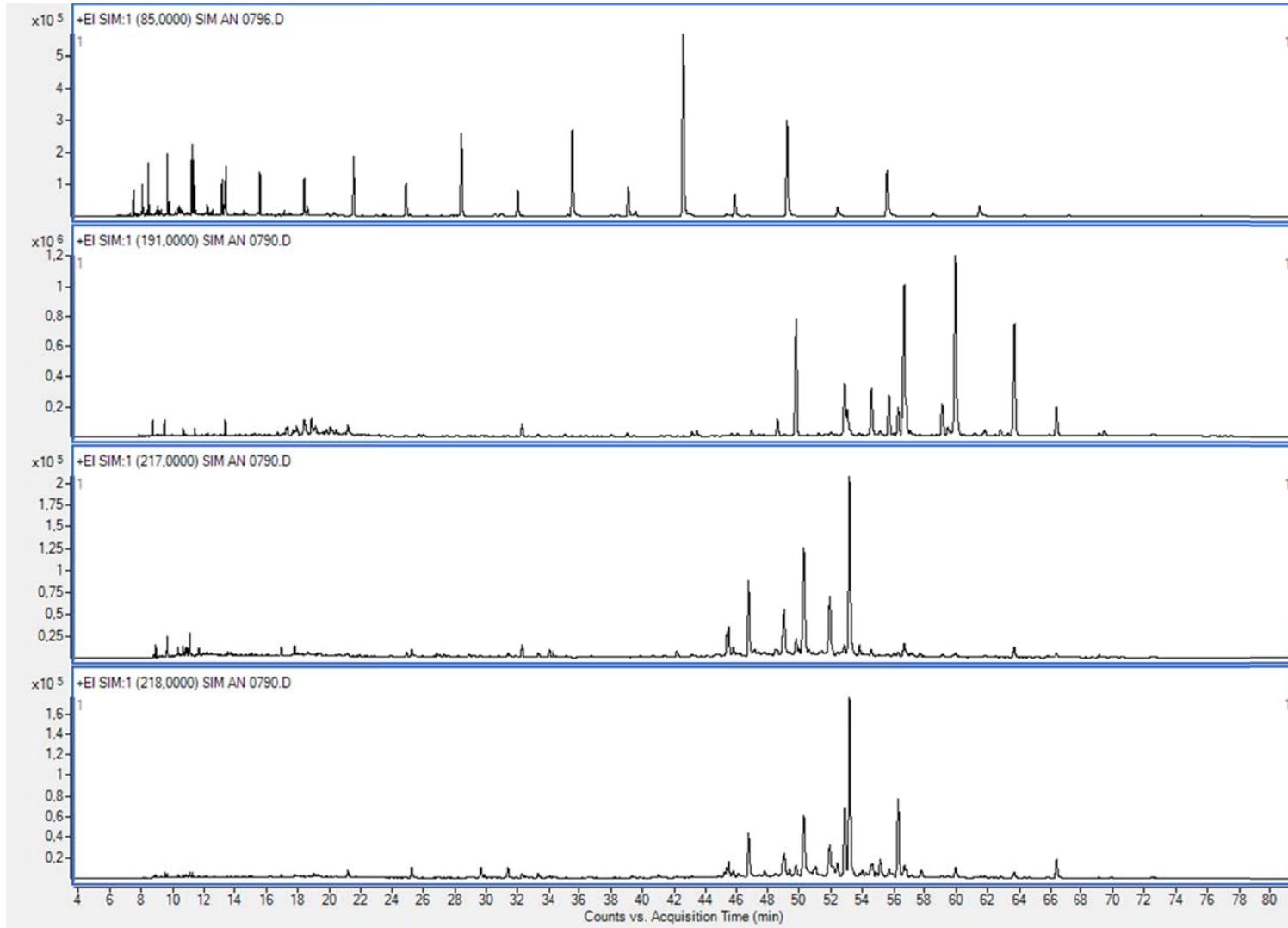
❖ P368 (322,80m) / Pinda 1-SP



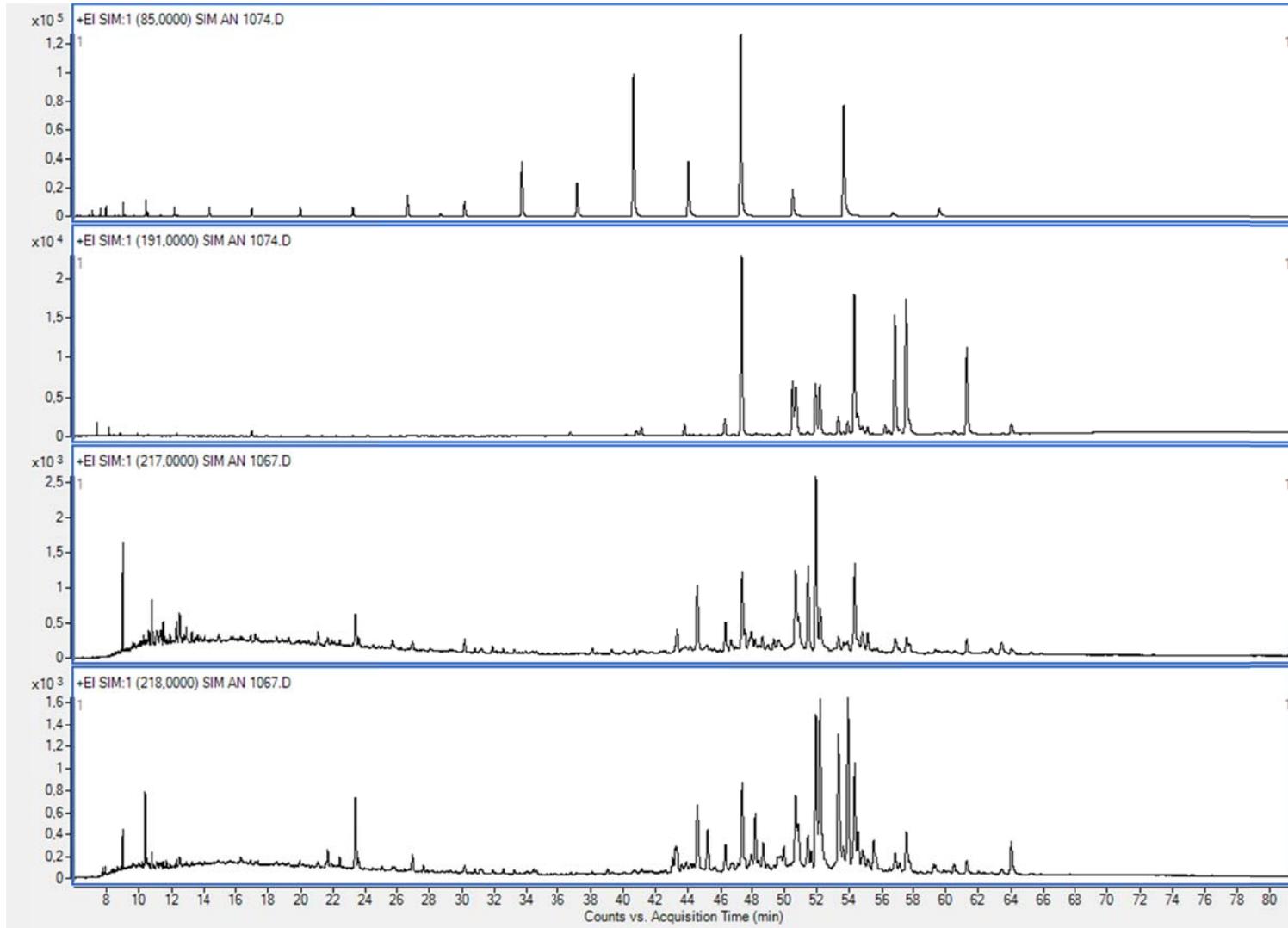
❖ P402 (356,90m) / Pinda 1-SP



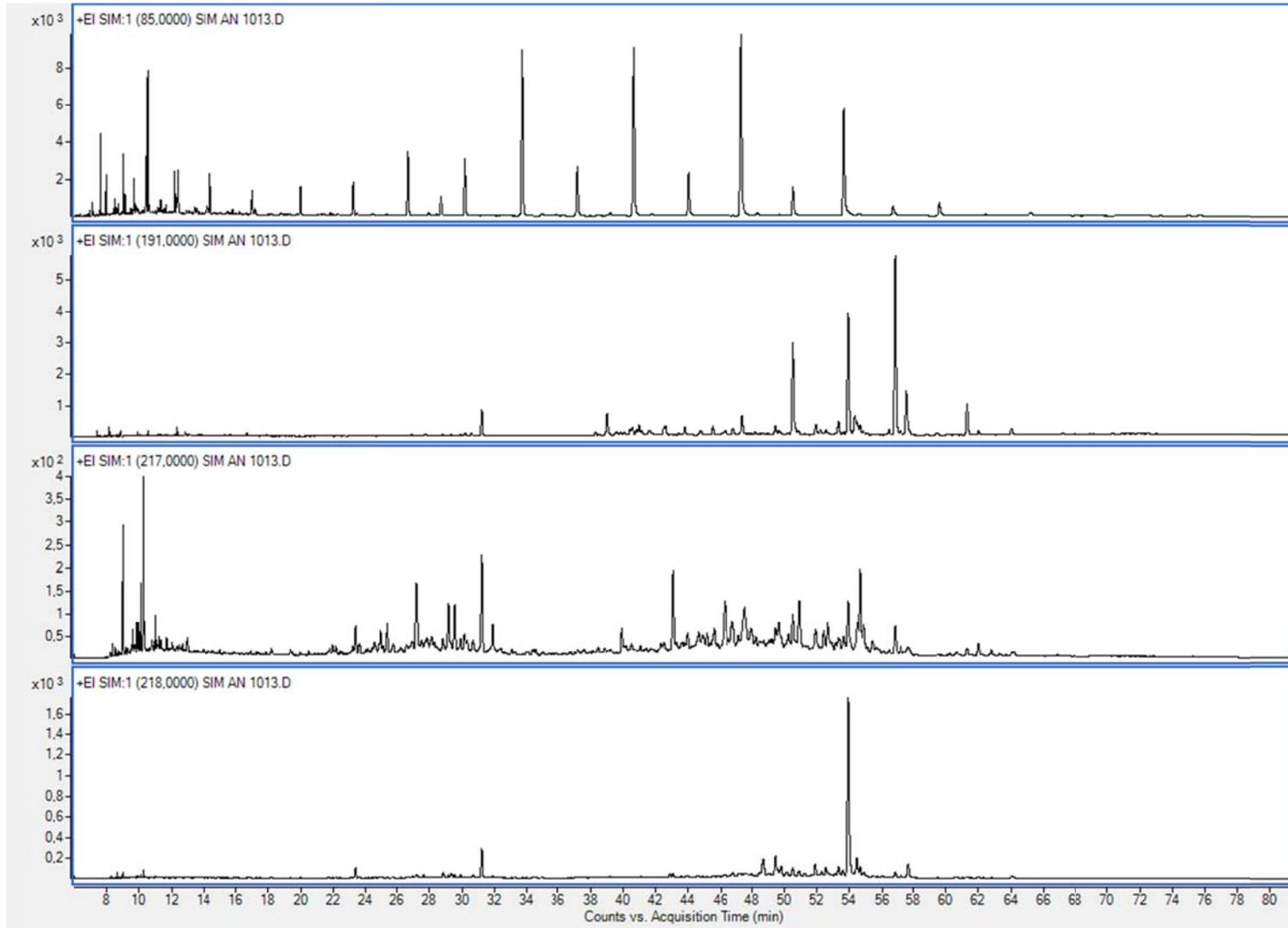
❖ P427 (381,75m) / Pinda 1-SP



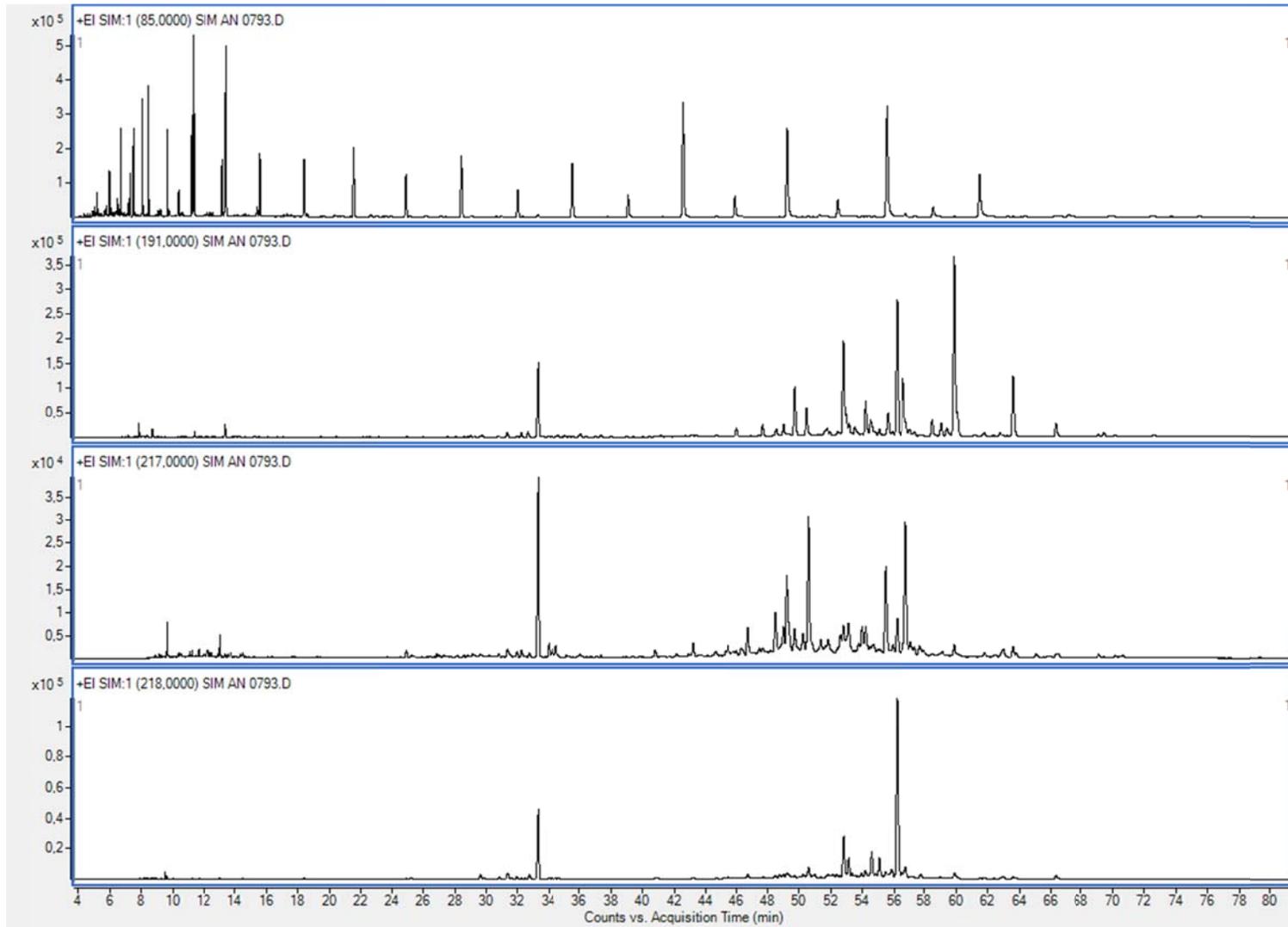
❖ P452 (419,75m) / Pinda 1-SP



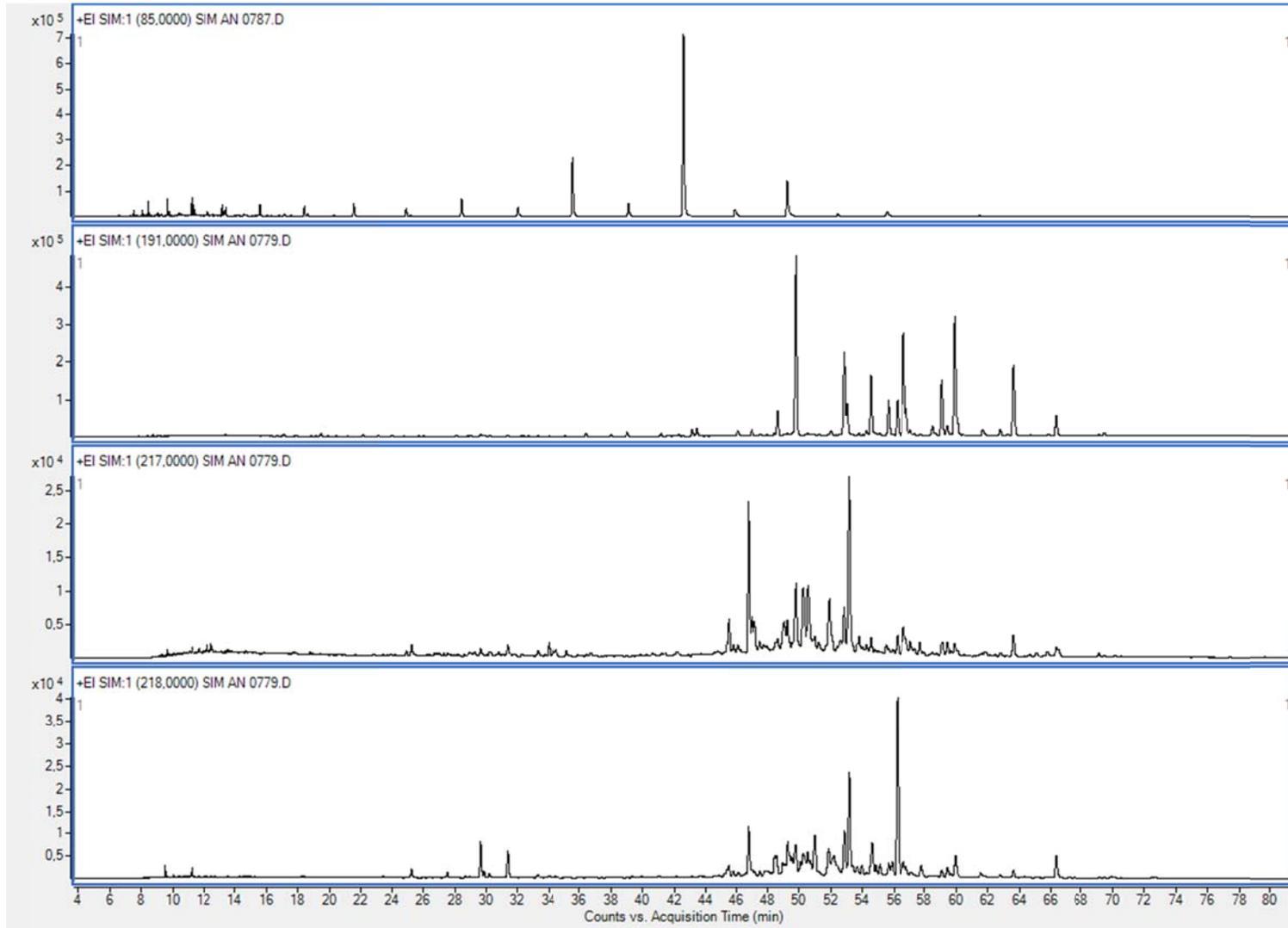
❖ P453A (431,40m) / Pinda 1-SP



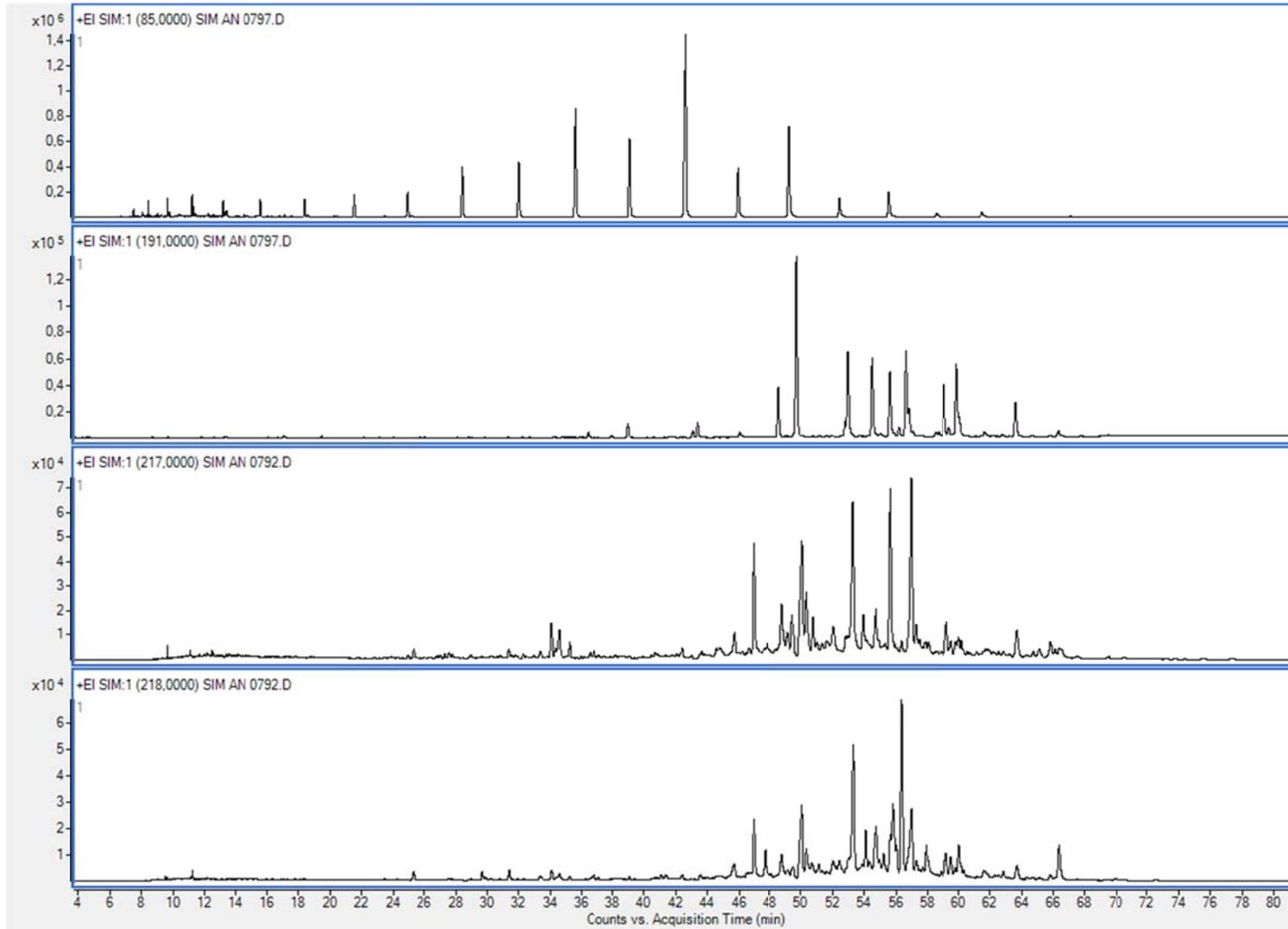
❖ P474 (453,60m) / Pinda 1-SP



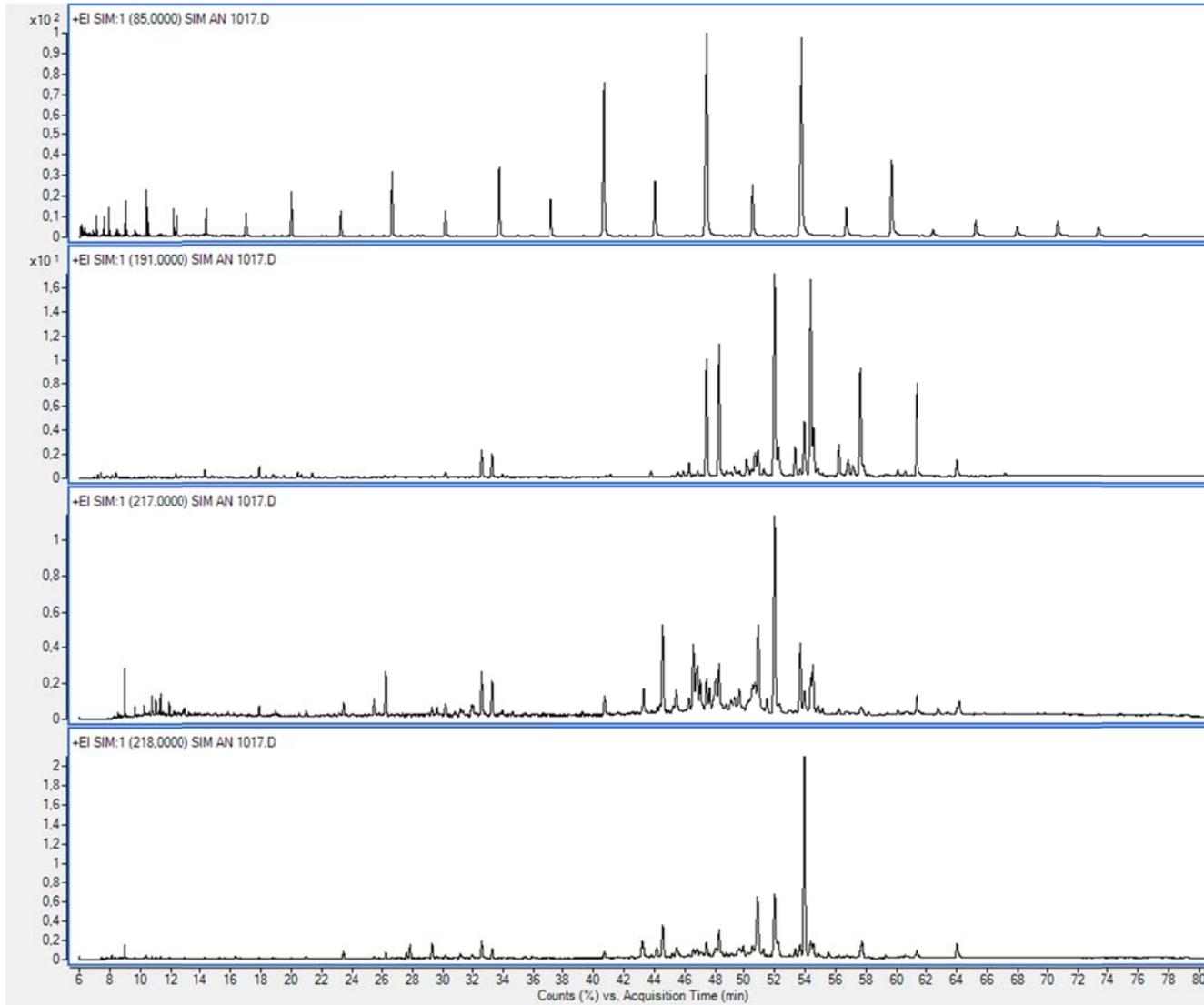
❖ P497 (476,20m) / Pinda 1-SP



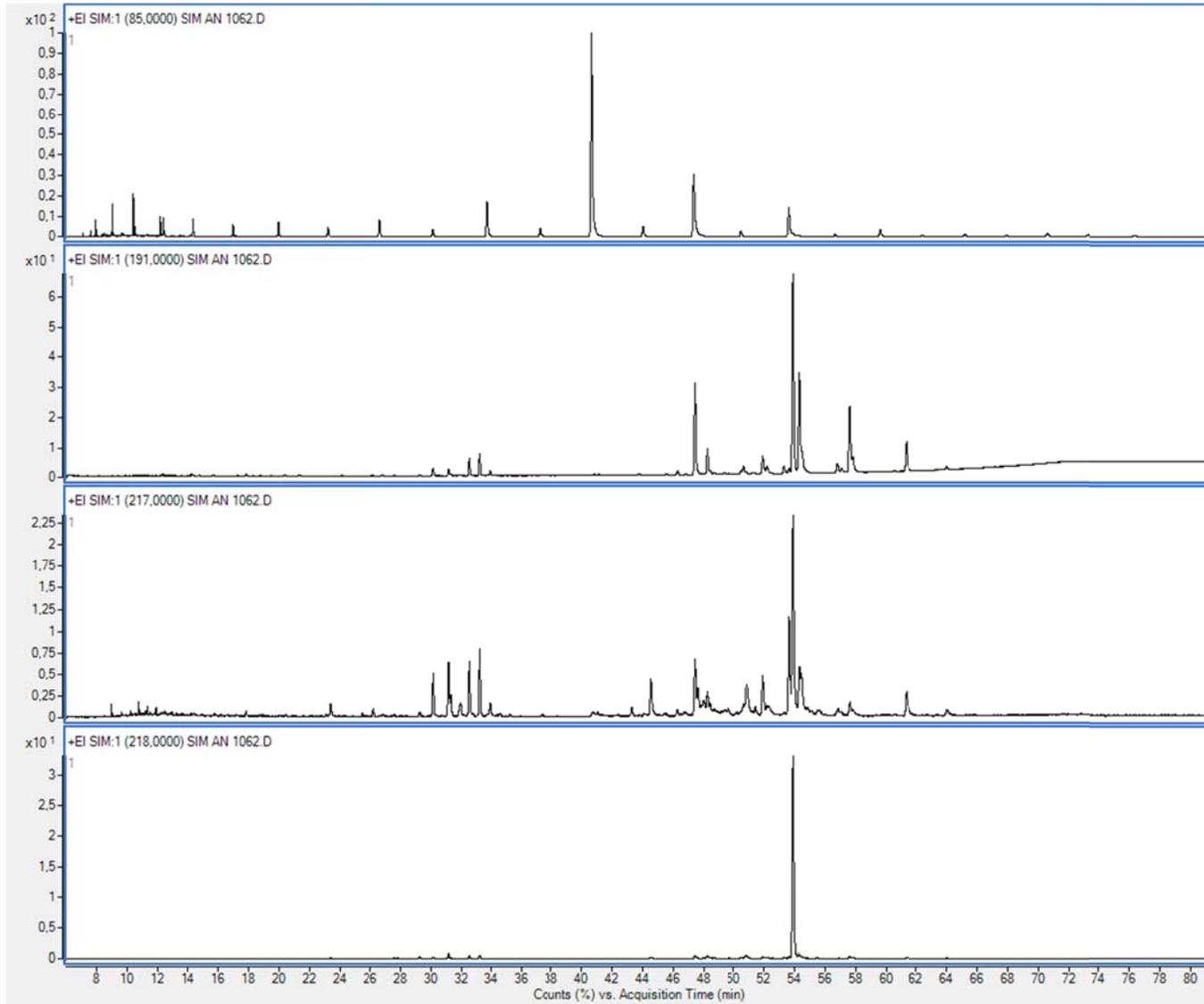
❖ P521 (499,90m) / Pinda 1-SP



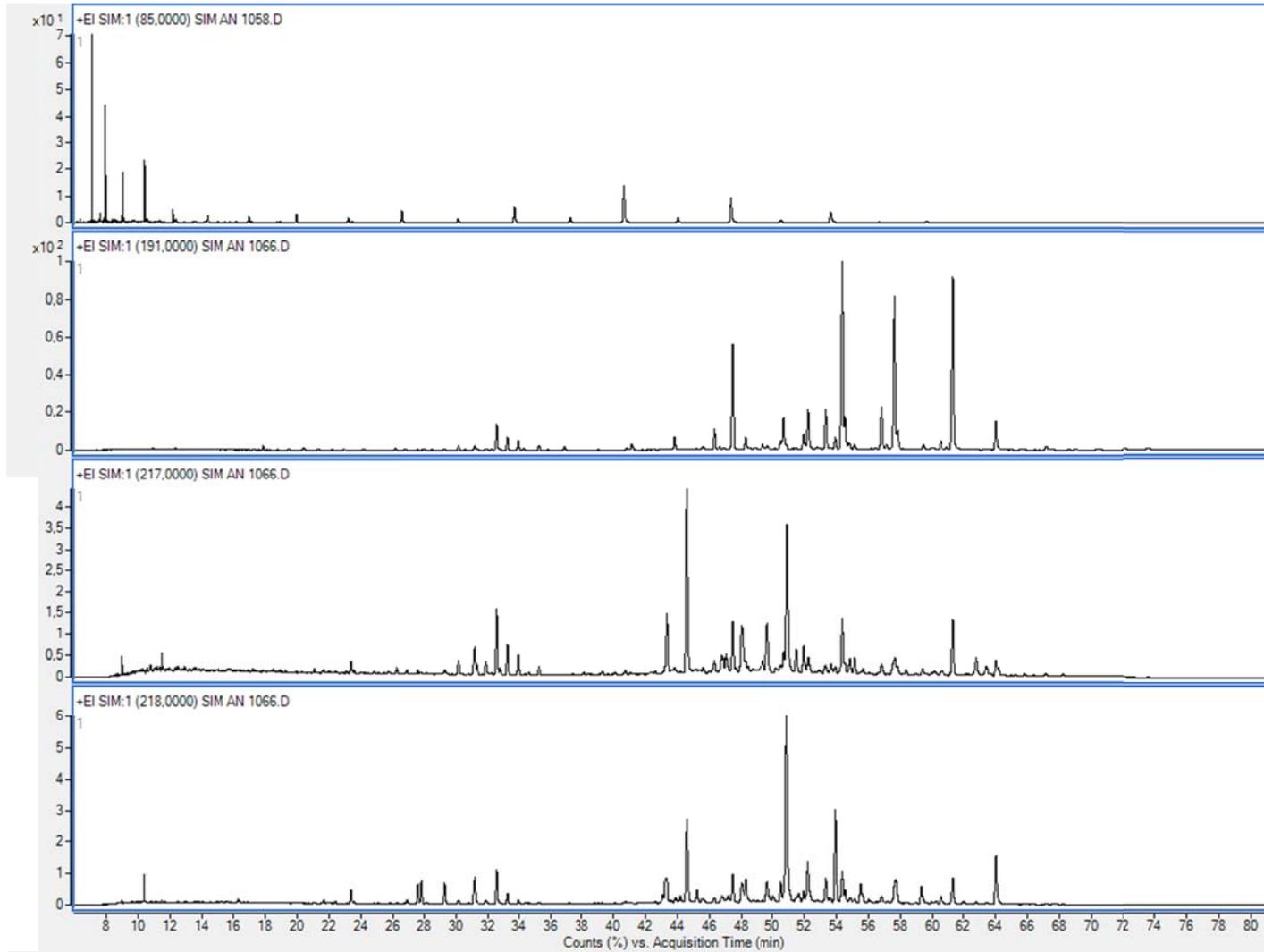
❖ P3 (37,20m) / Pinda 2-SP



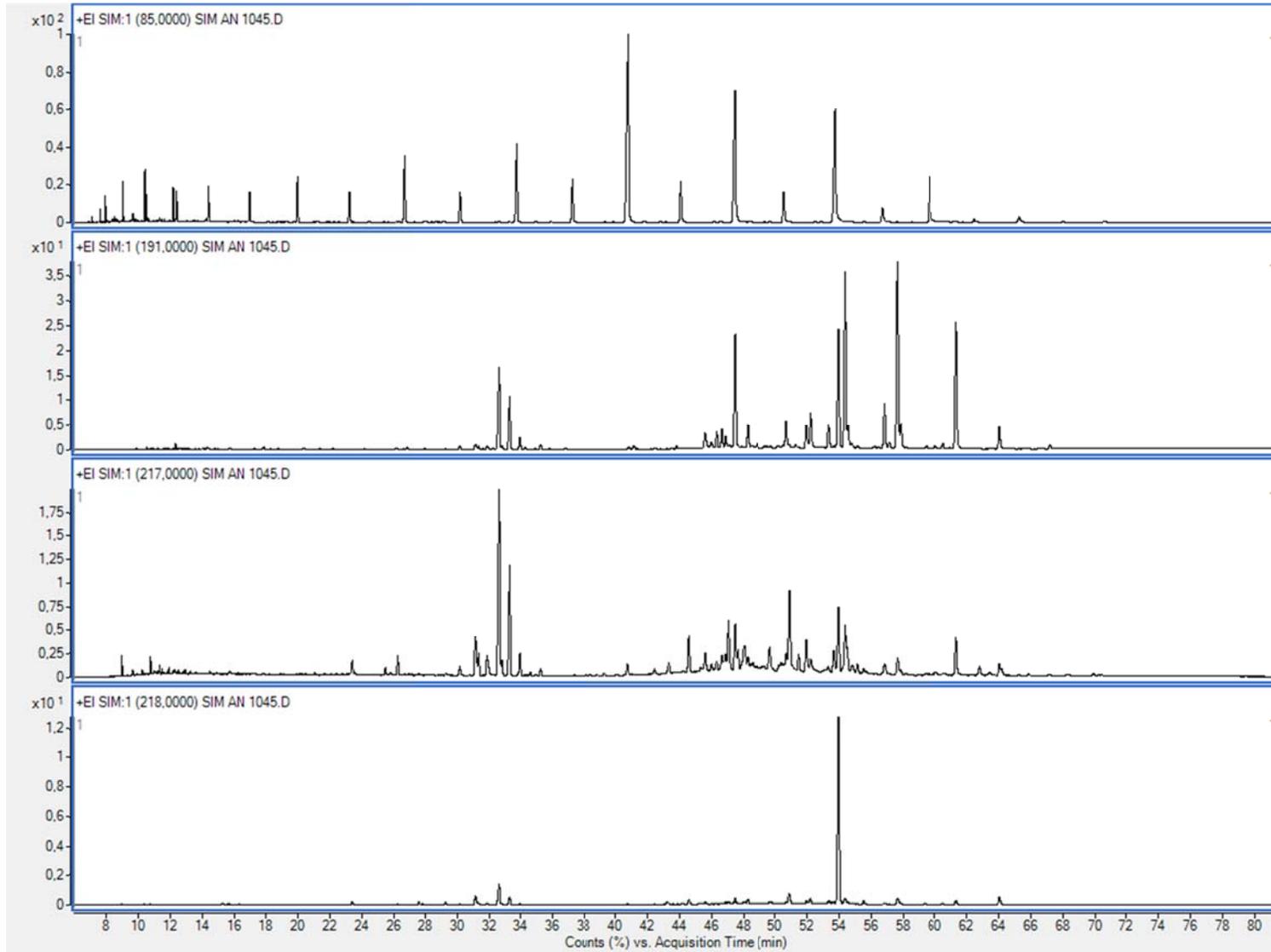
❖ P18 (52,35m) / Pinda 2-SP



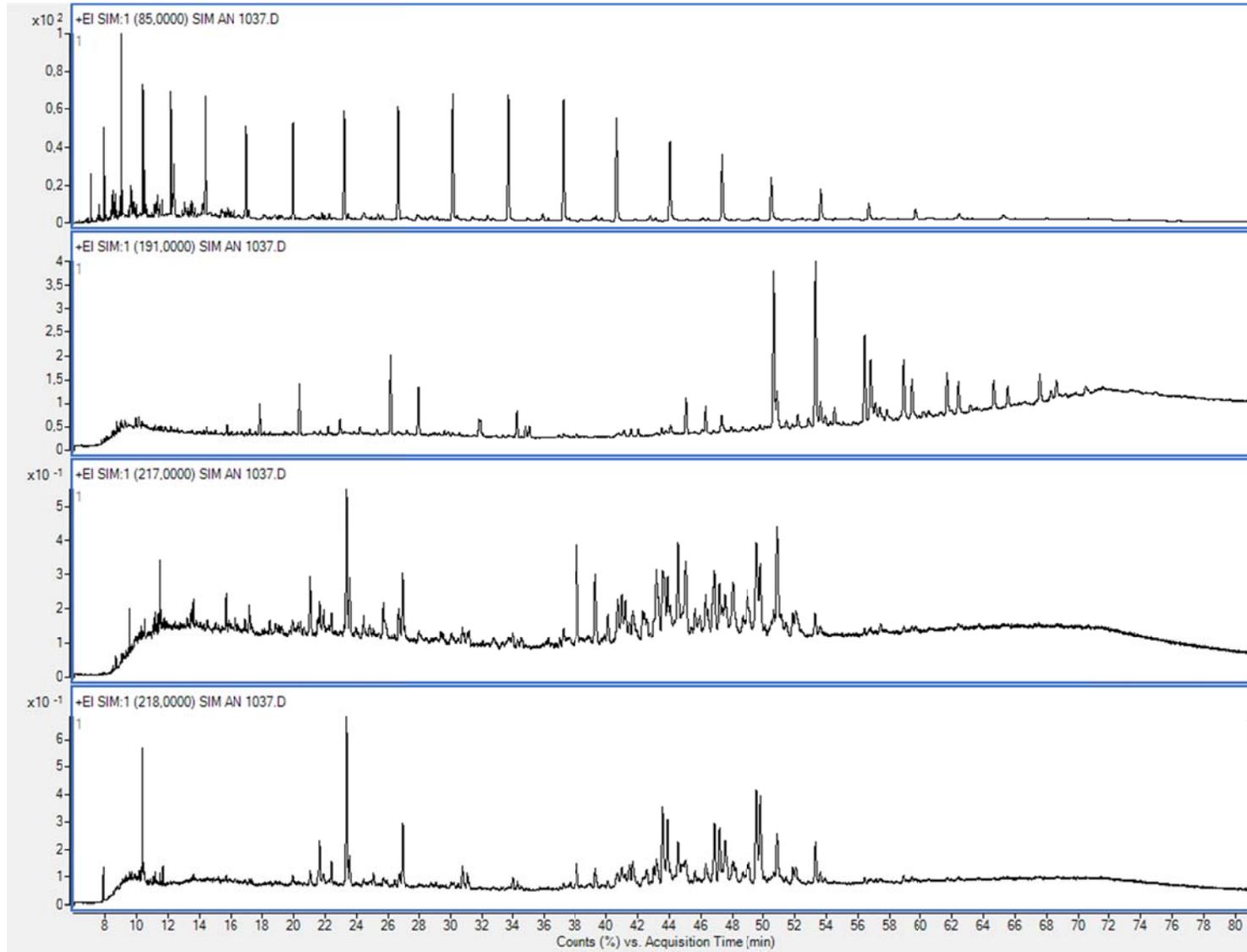
❖ P42 (76,90m) / Pinda 2-SP



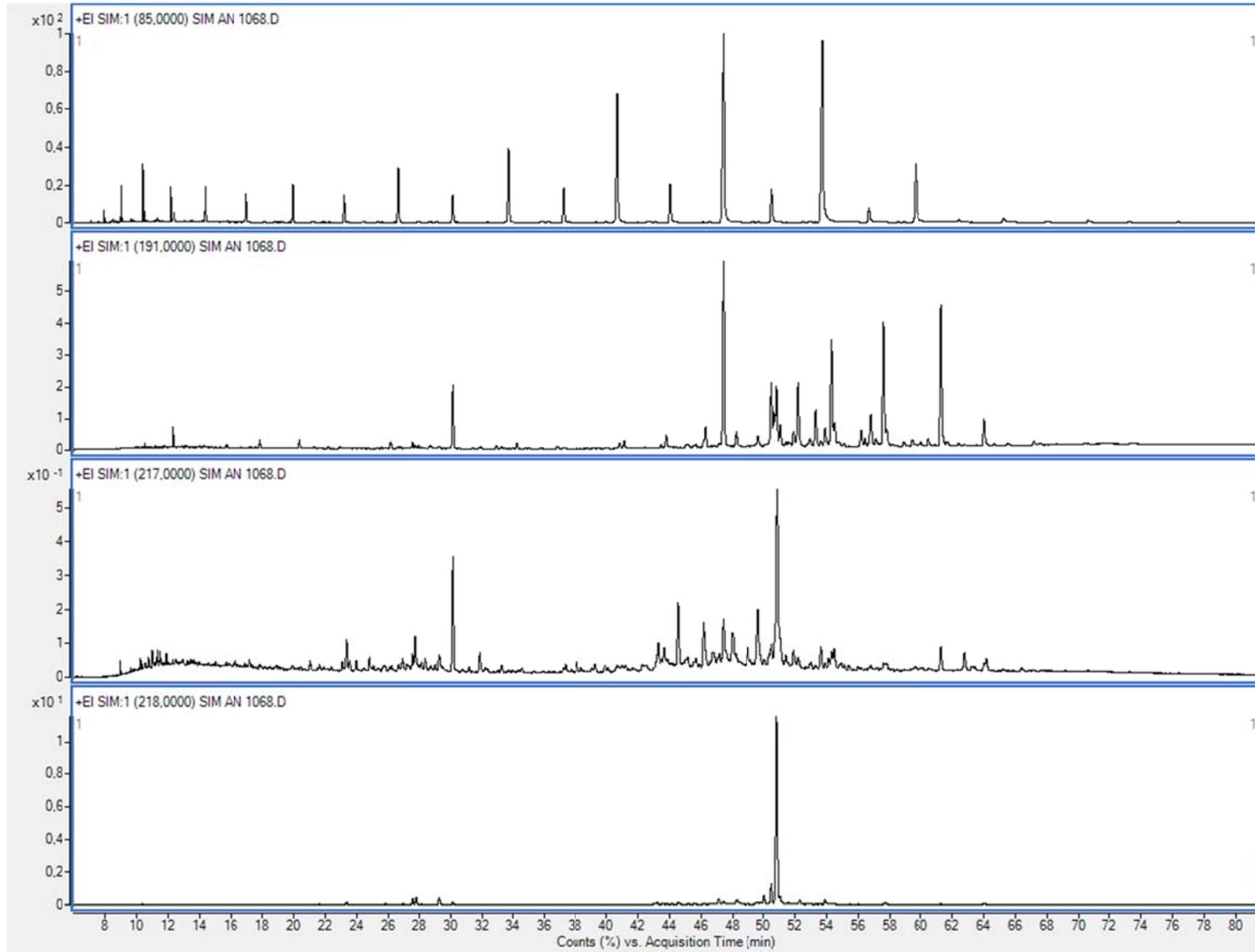
❖ P65 (101,00m) / Pinda 2-SP



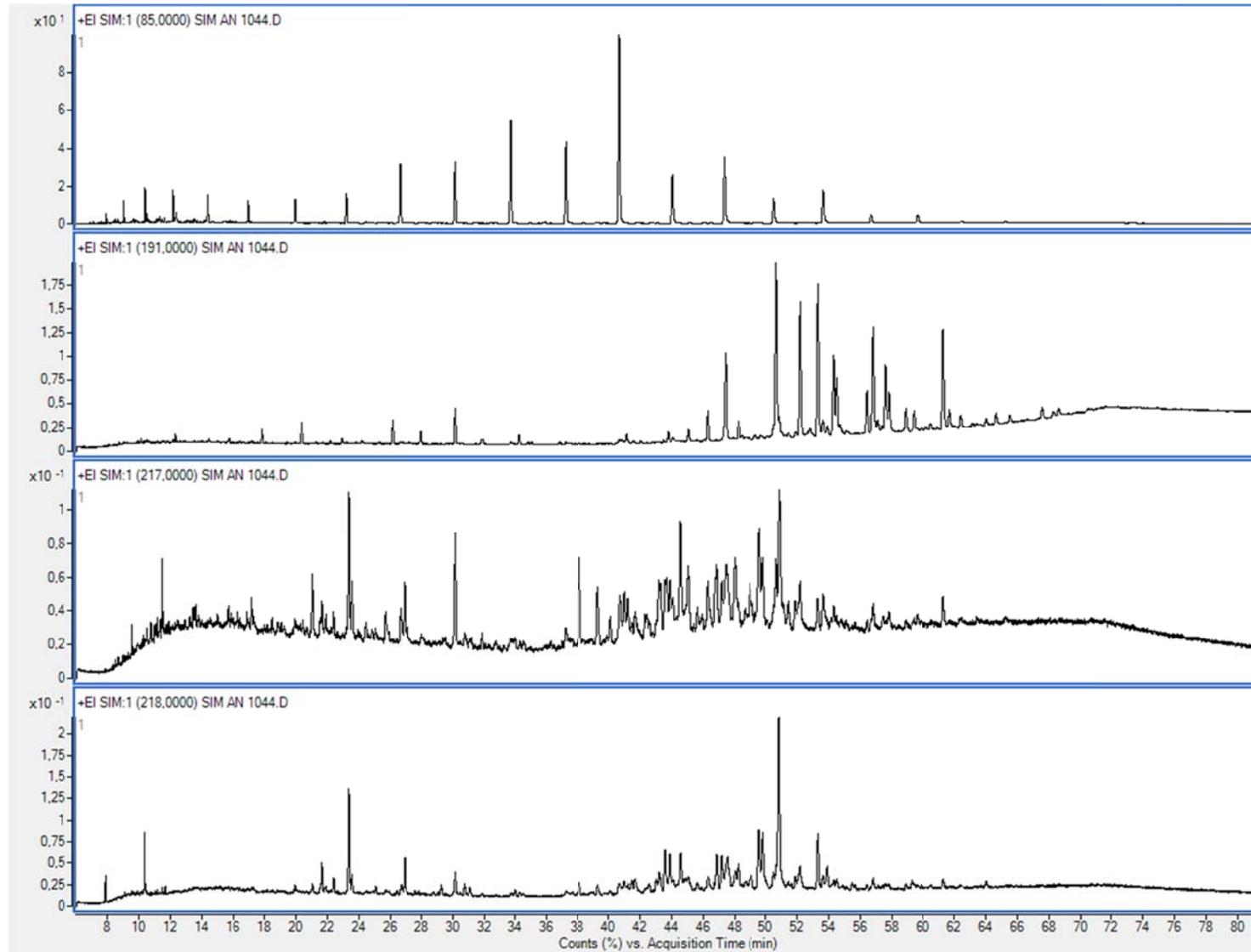
❖ P90 (130,00m) / Pinda 2-SP



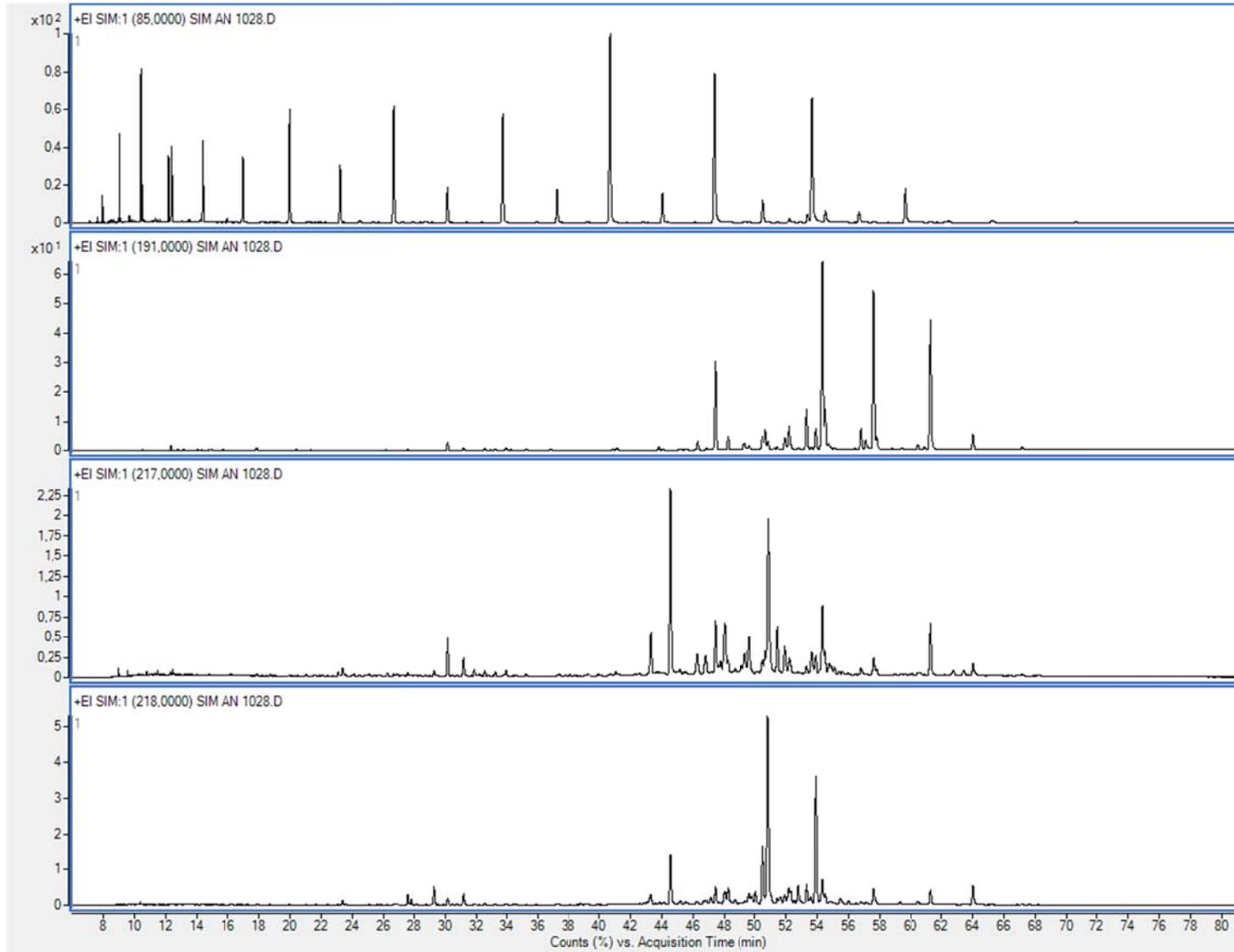
❖ P128 (175,25m) / Pinda 2-SP



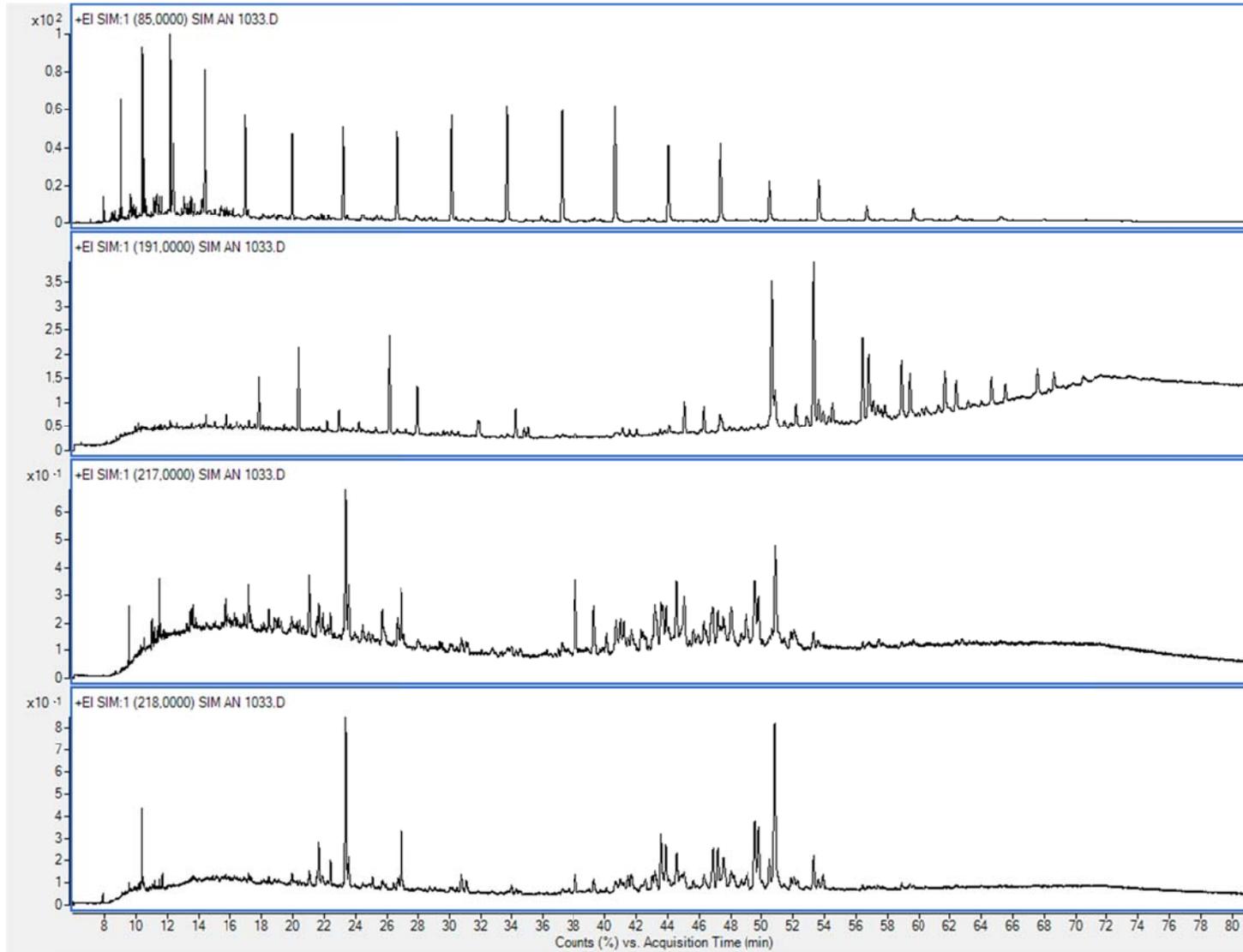
❖ P134 (199,10m) / Pinda 2-SP



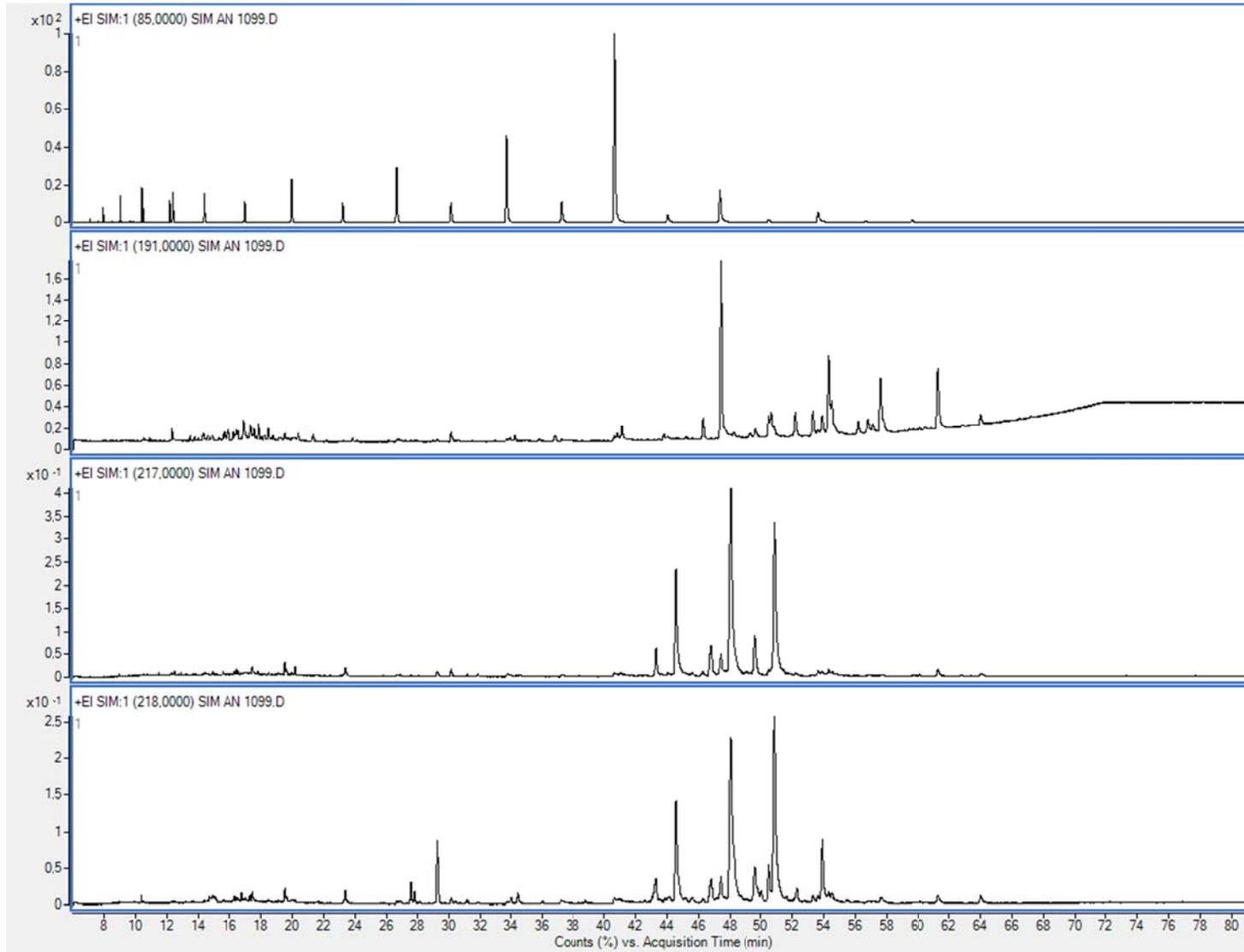
❖ P142 (226,60m) / Pinda 2-SP



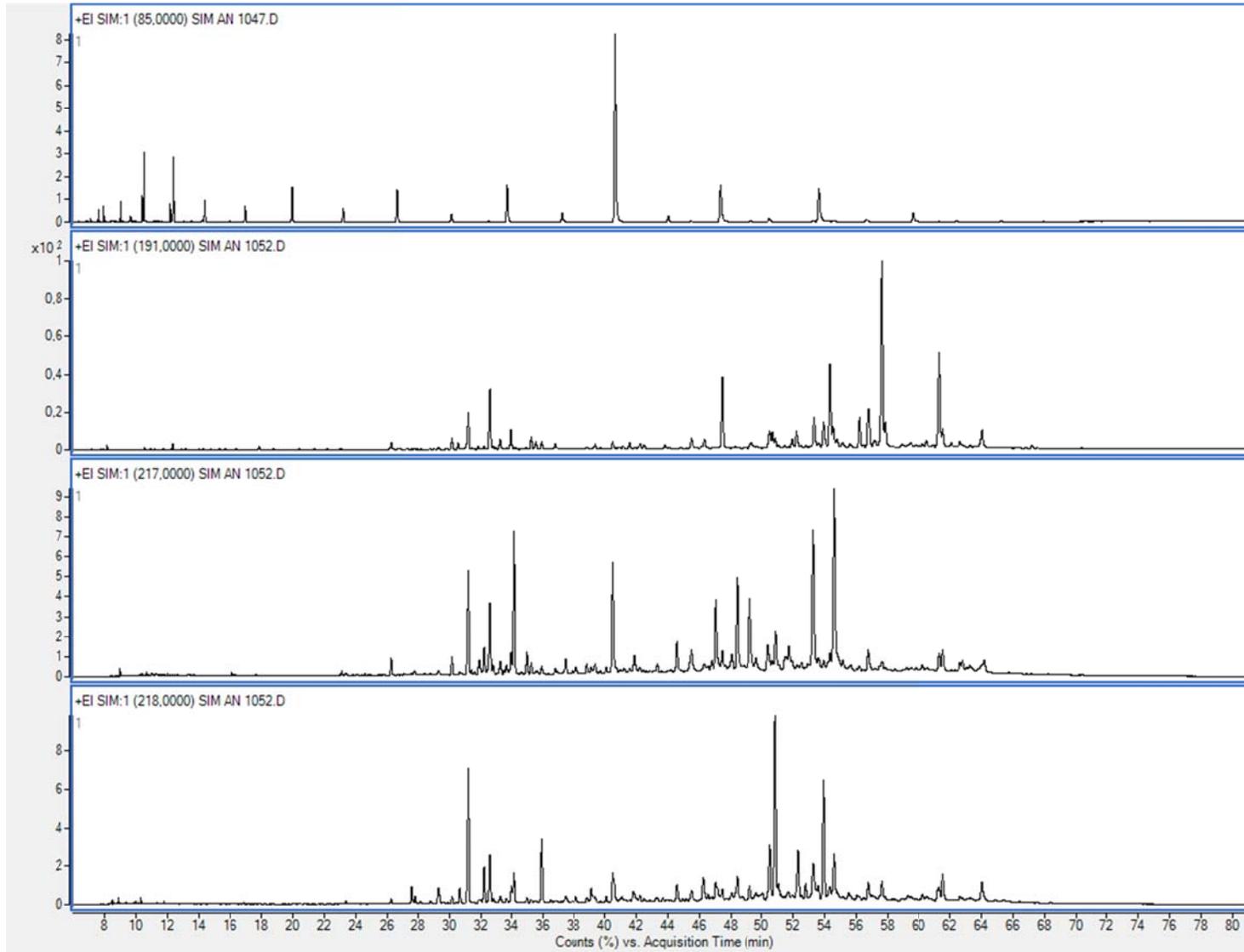
❖ P151 (255,70m) / Pinda 2-SP



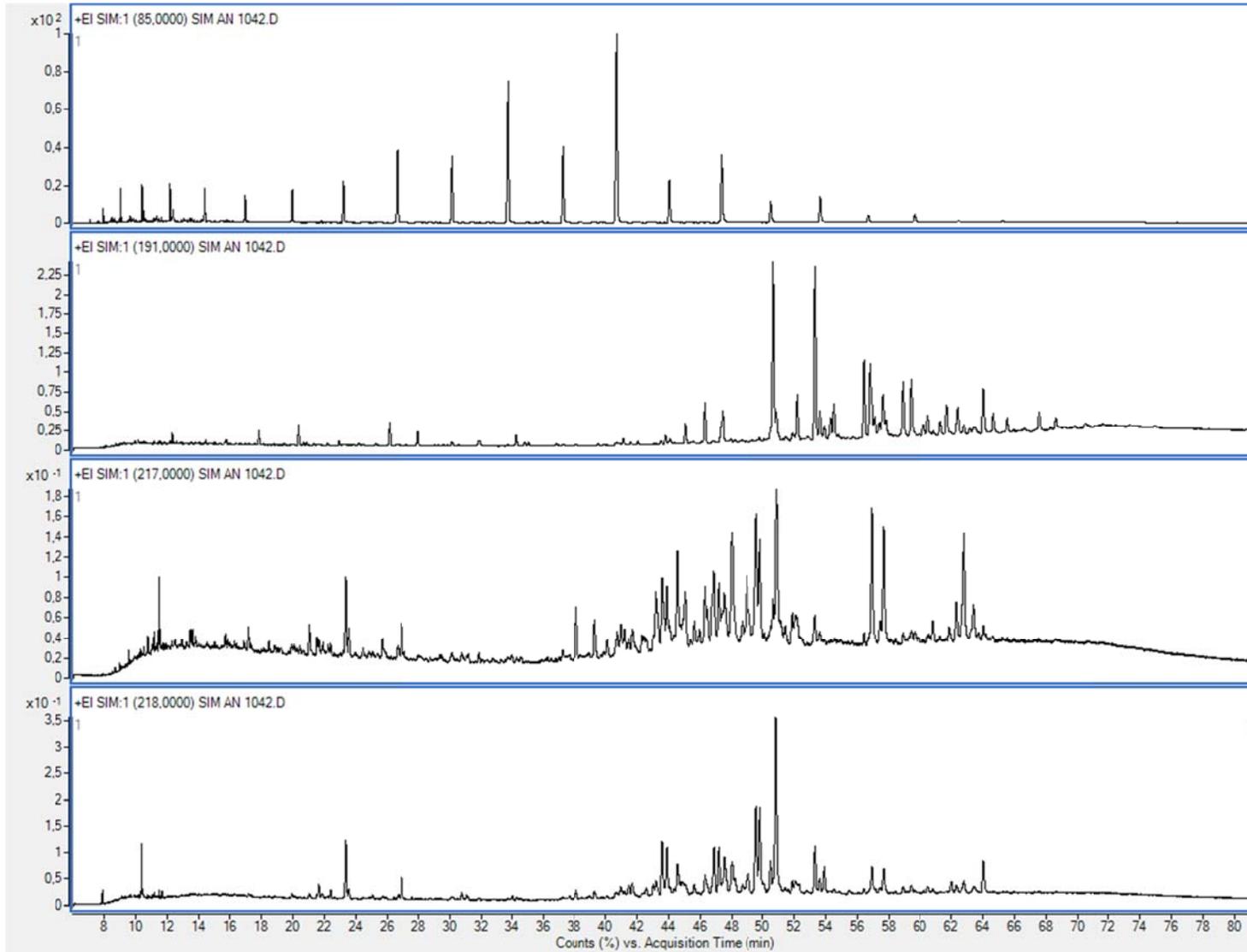
❖ P164 (299,60m) / Pinda 2-SP



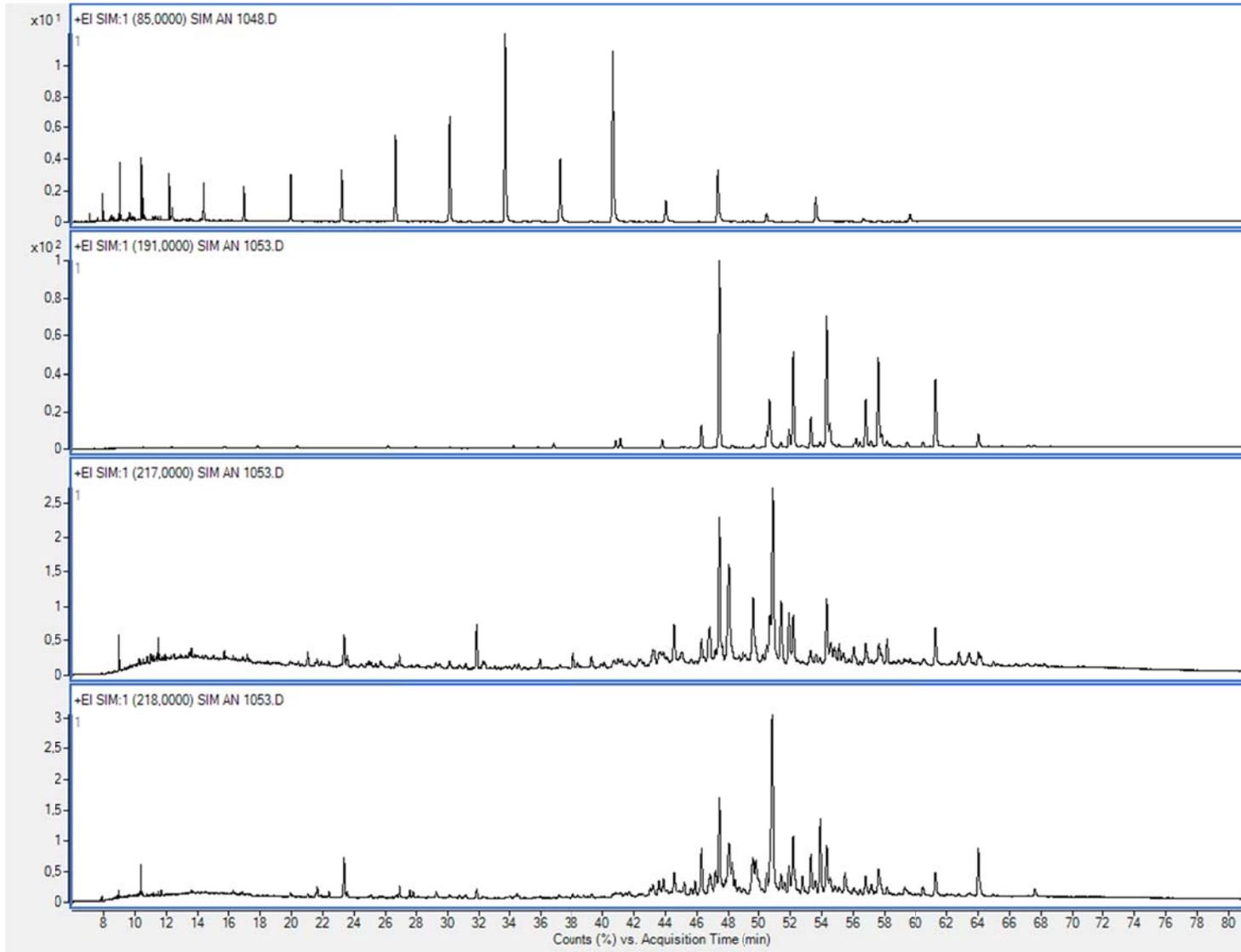
❖ P170 (437,95m) / Pinda 2-SP



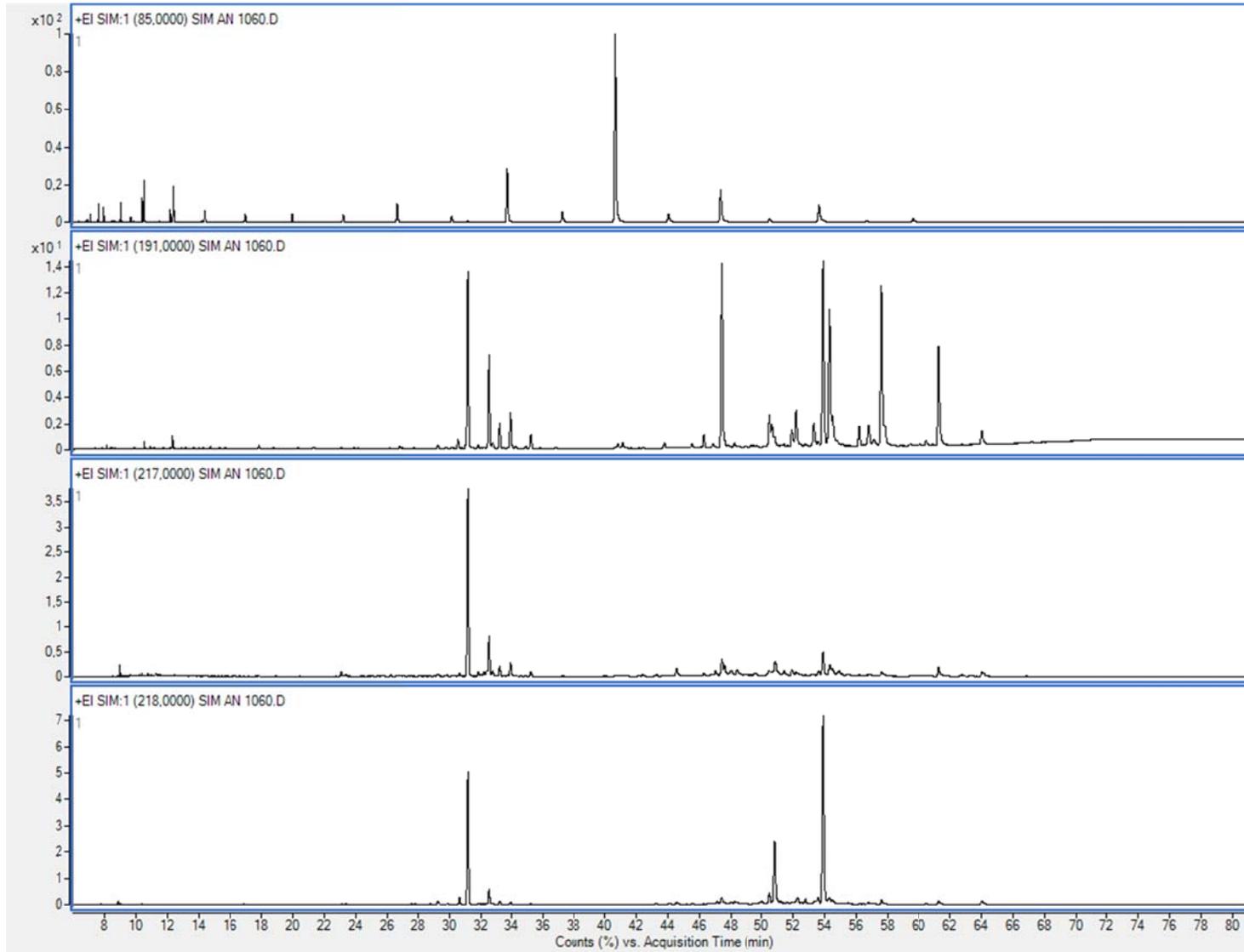
❖ P172A (486,15m) / Pinda 2-SP



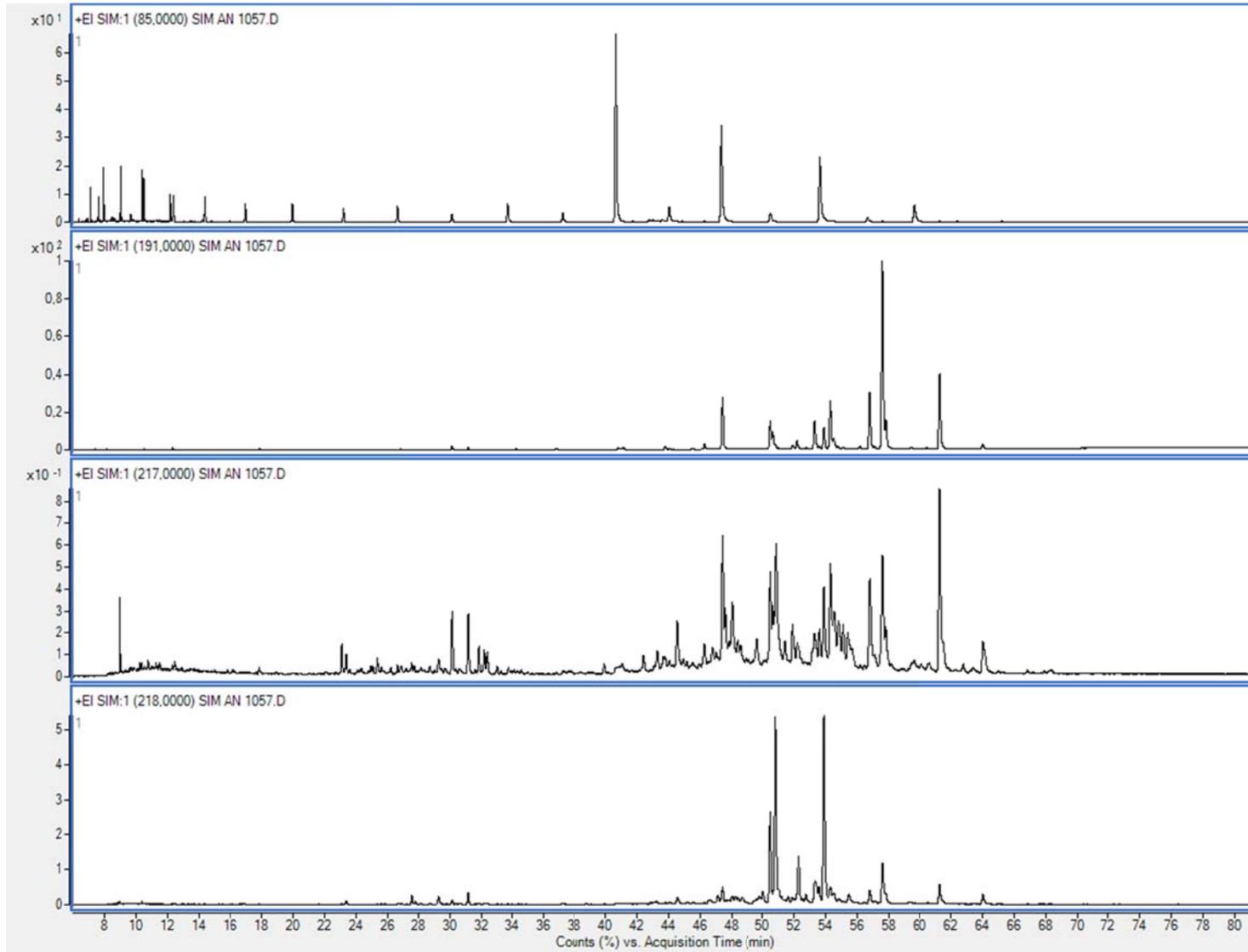
❖ P173A (486,75m) / Pinda 2-SP



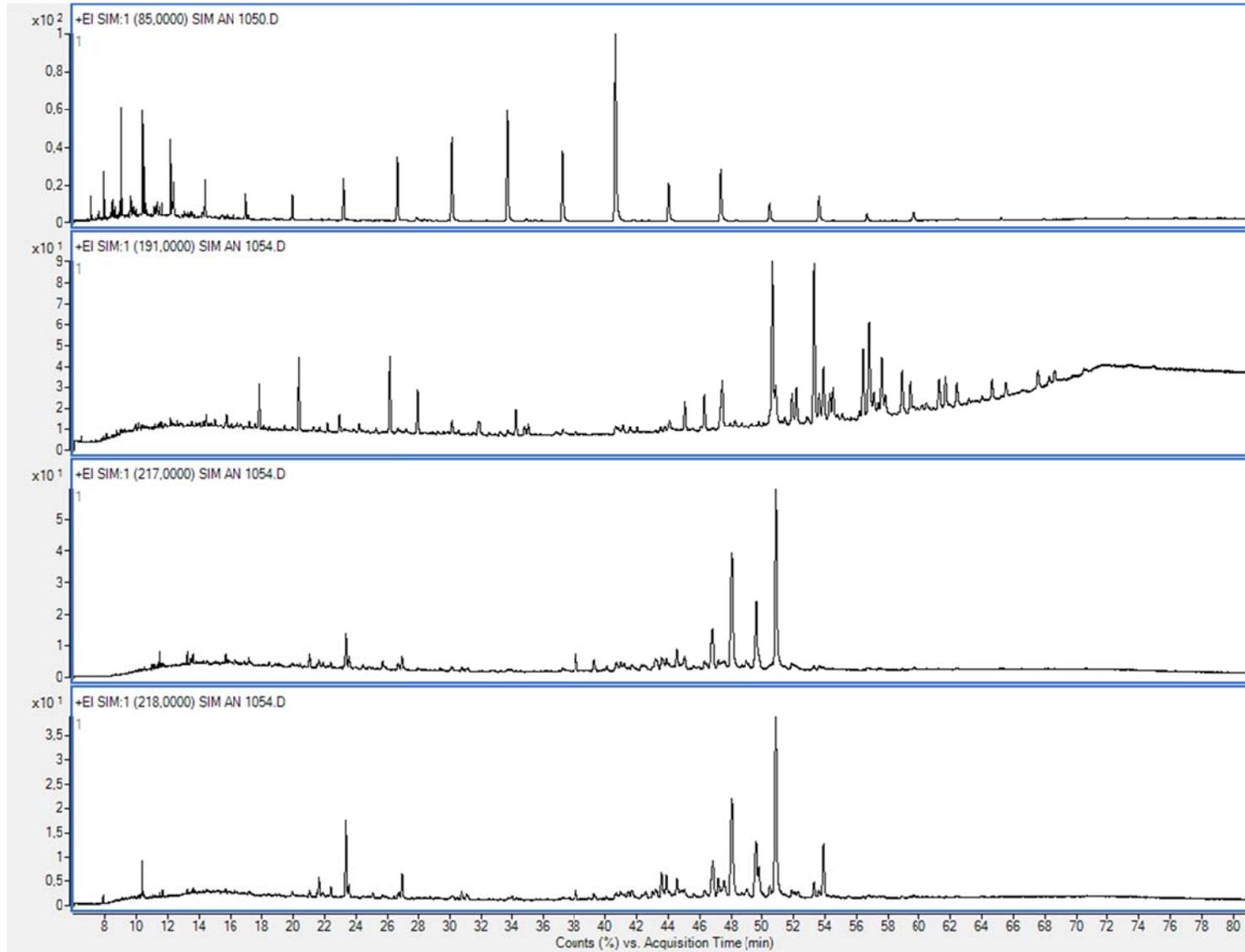
❖ P175 (503,30m) / Pinda 2-SP



❖ P175A (504,30m) / Pinda 2-SP



❖ P176 (528,90m) / Pinda 2-SP



❖ P189 (596,55m) / Pinda 2-SP

