

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**



**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS NA BACIA DE SANTOS INTEGRANDO
PARÂMETROS GEOQUÍMICOS E PETROLÓGICOS**

MARIANA BALBINOT

ORIENTADOR

Prof. Dr. Wolfgang D. Kalkreuth

SUPERVISORA

MSc. Marleny Blanco González

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dra. Margot Guerra Sommer

Prof. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

COMISSÃO DOS PROJETOS TEMÁTICOS

Prof. Dra. Andrea Ritter Jelinek

Prof. Dr. Rualdo Menegat

Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Porto Alegre, novembro de 2008

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande Sul, aos professores e motoristas do Instituto de Geociências.

À supervisora e amiga Marleny Blanco González pelo carinho e pela preciosa ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth pela orientação e oportunidade.

Ao Instituto de Química, nas pessoas da Prof. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba, Simone Barrionuevo e Bianca Zell pelo auxílio na realização e interpretação das análises cromatográficas.

Aos colegas e ex-colegas de laboratório Adriano Reis, Caroline Flores, Késia Freire, Janaina Levandowski, Maiquel Lunkes, Rodrigo Malikovski e Tânia Delgado, Daniela Bongioiolo, Luciana Castro, Marcio Kern e Noelia Franco Rondon pelo auxílio e pelos momentos felizes dentro e fora da sala 201!

Aos formandos do curso de Geologia de 2008/2, sem dúvida a turma mais feliz de todos os tempos!

Às amigas e colegas Andréa Bahlis, Joseane Oliveira e Lílian Albarello, pela amizade e companheirismo em trabalhos de campo, viagens, festas, infindáveis conversas na “escada da Geo” e outros momentos felizes ao longo de todo o curso.

Aos amigos desde sempre Lisiane Soares, Kátia Lima, Luana e Vanessa Evaldt, Silmara Correia, Caroline Rosa, Julio Alves e Jeruza Serafim pelo carinho e pela compreensão das muitas ausências nos últimos 5 anos.

À minha família, especialmente meus pais Gregório e Ivanilde e meus irmãos Josiane e Jovani por todo o amor, carinho e incentivo durante toda a vida.

RESUMO

A Bacia de Santos é uma das principais bacias brasileiras para exploração e produção de hidrocarbonetos. A bacia é bastante estudada do ponto de vista estratigráfico, porém, os estudos sobre o tipo e o nível de maturação da matéria orgânica das suas rochas geradoras são raramente publicados. O principal objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos na Bacia de Santos através da caracterização geoquímica e petrológica da matéria orgânica de quatro poços, que formam um perfil SW-NE na porção centro-Norte da bacia. Amostras de calha destes poços foram analisadas por métodos geoquímicos (Carbono Orgânico Total, Pirólise *Rock Eval* e Cromatografia) e petrológicos (Reflectância da Vitrinita e Palinofácies) para a definição do tipo, da quantidade e da qualidade da matéria orgânica disseminada nos sedimentos das formações Marambaia (Terciário), Santos e Itajaí-Açu (Cenomaniano ao Maastrichtiano) e Guarujá (Albiano). Os resultados obtidos sobre os folhelhos da Formação Marambaia indicam regular a bom conteúdo de carbono orgânico, formados por querogênio imaturo do tipo III e II/III e depositados em ambiente transicional levemente oxidante. Os folhelhos da Formação Santos apresentam características similares, porém com menor conteúdo de carbono orgânico (pobre a regular). Os folhelhos da Formação Itajaí-Açu possuem regular a bom conteúdo de carbono orgânico, sendo compostos por querogênio imaturo do tipo III, próximo ao início da janela de geração de óleo e depositados em ambiente transicional oxidante. Os folhelhos da Formação Guarujá apresentam conteúdo de carbono orgânico regular, formados por querogênio tipo III próximo ao início da janela de geração de óleo, depositados em ambiente transicional levemente mais redutor que as outras formações. Baseado nos resultados de geoquímica e petrologia, a matéria orgânica de todas as formações é imatura e apresenta baixo potencial de geração de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Bacia de Santos, hidrocarbonetos, rochas geradoras, potencial de geração, geoquímica orgânica.

ABSTRACT

The Santos Basin is one of the main Brazilian sedimentary basin for hydrocarbon exploration and production. The geological setting of the basin has been documented intensely, however, studies about the type, the content and the level of maturation of organic matter in its source rocks have been scarce. The main objective of this study is the evaluation of hydrocarbon generation potential in the Santos Basin based on the geochemistry and petrology characterization of organic matter of four wells, which form a SW-NE profile in the center-north part of the basin. Samples of cuttings of these wells were analyzed for geochemistry (Total Organic Carbon, Rock Eval Pyrolysis and Chromatography) and organic petrology (Vitrinite Reflectance and Palynofacies) for determination of type, content and quality of disseminated organic matter in the sediments of Marambaia (Tertiary), Santos and Itajaí-Açu (Cenomanian – Maastrichtian) and Guarujá (Albian) formations. The results for the shales of the Marambaia Formation indicate fair to good organic carbon contents, formed by immature kerogen type III and II/III, deposited in a slightly oxygenated transitional environment. Shales of the Santos Formation show similar characteristics, however with minor organic carbon content (poor to fair). Shales of the Itajaí-Açu Formation show fair to good organic carbon contents, and are composed of immature kerogen type III, near the beginning of the oil generation window, deposited in an oxygenated transitional environment. The shales of the Guarujá Formation show fair organic carbon content, and are composed of immature kerogen type III, near the beginning of the oil generation window, deposited in a transitional environment, although slightly more reduced when compared to the other formations. Based on the geochemical and petrological data, the organic matter in all formations is immature and show low hydrocarbon generation potential.

Keywords: Santos Basin, hydrocarbons, source rock, generation potential, organic geochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução térmica da matéria orgânica e a geração de petróleo e gás. CH: carboidratos, AA: amino-ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N,S,O: compostos N,S,O (polares), Ro%: reflectância da vitrinita (modificada por Franco, 2007).	15
Figura 2: Evolução térmica (maturação) da matéria orgânica em função dos percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (Rohrback, 1983, <i>apud</i> Silva, 2007).	17
Figura 3: Localização da Bacia de Santos e dos poços estudados (1-KMGB-2-SPS, 1-AGIP-2-RJS, 1-SHELL-10-RJS e 1-HESS-1-RJS).....	21
Figura 4: Carta estratigráfica da Bacia de Santos, com destaque, em rosa, para as formações estudadas (Marambaia, Santos, Itajaí-Açu e Guarujá) (Mohriak, 2003).23	
Figura 5: Fluxograma dos métodos analíticos. (COT=Carbono Orgânico Total; CG=Cromatografia Gasosa; CG-EM=Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa; NSO=Heterocomponentes).	26
Figura 6: Ciclo de análise e exemplo de registro obtido pela Pirólise <i>Rock Eval</i> (modificado de Tissot & Welte, 1984).	28
Figura 7: A - Aparato para extração <i>Soxhlet</i> , B – Extração dos cartuchos utilizados (à esquerda) e extração de amostra (à direita, com papel alumínio).	30
Figura 8: Cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina.	31
Figura 9: Esquema de um Cromatógrafo Gasoso.	32
Figura 10: A – Vista superior e lateral dos plugs destinados à Reflectância da Vitrinita; B – Lâminas delgadas para análise de palinofácies.	34
Figura 11: Microscópio de luz refletida utilizado nas análises da Reflectância da Vitrinita.....	35
Figura 12: Lâminas-padrão mostrando a variação da coloração de polens e esporos de acordo com o aumento da maturação.	36
Figura 13: Microscópio no qual foram realizadas as análises de Palinofácies.....	37
Figura 14: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-KMGB-2-SPS.....	40
Figura 15: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-AGIP-2-RJS.....	41
Figura 16: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-HESS-1-RJS.....	42
Figura 17: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-SHELL-10-RJS.	43
Figura 18: Diagrama do tipo van Krevelen, mostrando a predominância de querogênio tipo III e II/III nas formações Marambaia (A), Santos (B), Itajaí-Açu (C) e Guarujá (D).....	45
Figura 19: Diagramas S2 X COT mostrando o potencial de geração das formações Marambaia (A), Santos (B), Itajaí-Açu (C), Guarujá (D).	48
Figura 20: Distribuição (em porcentagem) dos compostos saturados, aromáticos e polares para cada amostra.	49

Figura 21: Diagrama mostrando a composição dos betumes quanto às frações de compostos aromáticos, saturados e heterocomponentes (NSO).	50
Figura 22: Distribuição dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Marambaia.	51
Figura 23: Distribuição bimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Santos. ...	52
Figura 24: Distribuição unimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Santos. .	52
Figura 25: Distribuição bimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Itajaí-Açu.	53
Figura 26: Distribuição unimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Guarujá.	53
Figura 27: Diagramas da razão Prist/Fit para as formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).	54
Figura 28: Diagramas das razões Prist/C ₁₇ e Fit/C ₁₈ nas formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).	56
Figura 29: Diagrama relacionando as razões Prist/C ₁₇ e Fit/C ₁₈ para os extratos orgânicos das formações Marambaia, Santos, Itajaí-Açu e Guarujá.	57
Figura 30: Distribuição dos hopanos na Fm. Marambaia.	58
Figura 31: Distribuição dos hopanos na Fm. Santos.	59
Figura 32: Distribuição dos hopanos na Fm. Itajaí-Açu.	59
Figura 33: Distribuição dos hopanos na Fm. Guarujá.	60
Figura 34: Comportamento das razões Ts/(Tm+Ts) e C ₃₂ S/(C ₃₂ S+C ₃₂ R) β nas formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).	61
Figura 35: Diagrama ternário mostrando as relações C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ (em porcentagem), indicando mistura de material terrestre e marinho.	63
Figura 36 - Distribuição dos esteranos da Fm. Marambaia.	64
Figura 37: Distribuição dos esteranos da Fm. Marambaia.	64
Figura 38: Distribuição dos esteranos da Fm. Santos.	65
Figura 39: Distribuição dos esteranos da Fm. Itajaí-Açu.	65
Figura 40: Distribuição dos esteranos da Fm. Guarujá.	66
Figura 41: Correlação entre as razões (C ₂₉ S/(C ₂₉ S+C ₂₉ R) e C ₂₉ ββ/(C ₂₉ ββ+C ₂₉ β), indicando matéria orgânica imatura.	67
Figura 42: Reflectância da vitrinita (Ro%) vs. profundidade para as formações Marambaia (A) e Santos (B).	68
Figura 43: Reflectância da vitrinita (Ro%) vs. profundidade para as formações Itajaí-Açu (A) e Guarujá (B).	68
Figura 44: Fotomicrografia da matéria orgânica observada na Fm. Marambaia. A – MOA da amostra 06-342/343, (2207m de profundidade); B – Dinoflagelado da amostra 06-288 (2992m de profundidade)	69
Figura 45: Fotomicrografia da MOA da Fm. Santos (amostra 07-227, 2367m de profundidade)	70
Figura 46: Fotomicrografia da MOA da Fm. Itajaí-Açu (amostra 06-294, 3352m de profundidade)	70
Figura 47: Fotomicrografia da MOA da Fm. Guarujá (amostra 06-352, 4495m de profundidade)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela dos principais compostos orgânicos estudados na geoquímica orgânica e suas informações. (Modificado de Silva, 2007).....	19
Tabela 2 - Parâmetros geoquímicos que indicam o potencial de Petróleo de uma rocha geradora imatura (Peters & Cassa, 1994).	79
Tabela 3 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o tipo de querogênio (qualidade) e o caráter dos produtos expelidos (Peters & Cassa, 1994).	79
Tabela 4 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o nível de maturação térmica (Peters & Cassa, 1994).....	79
Tabela 5 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-KMGB-2-SPS.....	80
Tabela 6 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-AGIP-2-RJS.	81
Tabela 7 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-HESS-1-RJS.	82
Tabela 8 – Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-SHELL-10-RJS....	83
Tabela 9 – Composição do extrato orgânico (em porcentagem).	83
Tabela 10 – Razões dos parâmetros obtidos pela Cromatografia Gasosa.	84
Tabela 11 – Principais indicadores geoquímicos dos hopanos.	84
Tabela 12 – Principais parâmetros geoquímicos dos esteranos.	85
Tabela 13 – Resultados petrográficos.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

COT – Carbono Orgânico Total

Tmax (°C) – Temperatura de geração máxima de hidrocarbonetos durante a Pirólise Rock Eval

MOA – Matéria Orgânica Amorfa

Fm. - Formação

Ro% – Reflectância da Vitrinita

HC – Hidrocarbonetos

IH – Índice de Hidrogênio (mg HC/g COT)

IO – Índice de Oxigênio (mg CO₂/g COT)

Prist – Pristano

Fit – Fitano

m/z – massa/carga

Tm – Trisnorhopano

Ts – Trisnorneopano

KMGB-2 – poço 1-KMGB-2-SPS

AGIP-2 – poço 1-AGIP-2-RJS

HESS-1 – poço 1-HESS-1-RJS

SHELL-10 – poço 1-SHELL-10-RJS

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS	VIII
I. INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO	12
1.2. REVISÃO CONCEITUAL.....	13
1.2.1 – <i>Matéria Orgânica</i>	13
1.2.2 – <i>Formação do Petróleo</i>	14
1.2.3 – <i>Composição química do petróleo e os Biomarcadores</i>	16
1.2.4 – <i>Palinofácies</i>	20
II. GEOLOGIA REGIONAL.....	21
III. METODOLOGIA.....	26
3.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	27
3.1.1 <i>Carbono Orgânico Total</i>	27
3.1.2 <i>Pirólise Rock Eval</i>	27
3.1.3 <i>Extração Soxhlet</i>	29
3.1.4 <i>Cromatografia Líquida</i>	30
3.1.5 <i>Cromatografia Gasosa</i>	31
3.1.6 <i>Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa</i>	32
3.2 PETROLOGIA ORGÂNICA.....	33
3.2.1 <i>Preparação do material</i>	33
3.2.2 <i>Reflectância da Vitrinita</i>	34
3.2.3 <i>Palinofácies</i>	35
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	38
4.1.1 <i>Carbono Orgânico Total</i>	38
4.1.2 <i>Pirólise Rock Eval</i>	44
4.1.3 <i>Extração Soxhlet e Cromatografia Líquida</i>	49
4.1.5 <i>Cromatografia Gasosa</i>	50
4.1.6 <i>Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa</i>	57
4.2 PETROLOGIA ORGÂNICA.....	67

4.2.1. <i>Reflectância da Vitrinita</i>	67
4.2.2. <i>Palinofácies</i>	69
V. CONCLUSÕES	72
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO 1 – TABELAS	79

I. Introdução

A Bacia de Santos é uma das principais bacias brasileiras para exploração de hidrocarbonetos e vem recebendo grandes investimentos da indústria do petróleo, visto as recentes descobertas anunciadas. O arcabouço geológico e estratigráfico da bacia já foi alvo de importantes trabalhos (Macedo, 1989; Pereira & Feijó, 1994; Modica & Brush, 2004, Mio *et al.*, 2005), no entanto, informações sobre o tipo e os níveis de maturação da matéria orgânica das suas rochas geradoras são raramente encontradas na literatura (Gibbons *et al.*, 1983; Schiefelbein *et al.*, 2000), pois são dados de extrema importância para a indústria do petróleo.

As rochas geradoras de hidrocarbonetos, alvos de estudo do presente trabalho, foram definidas por Hunt (1995) como rochas capazes de gerar e expulsar hidrocarbonetos em quantidade suficiente para formar acumulações de óleo ou gás. A caracterização destas rochas, no que se refere ao tipo (ou qualidade), quantidade e grau de evolução térmica (ou maturação) da matéria orgânica nelas disseminada é feita através da geoquímica orgânica e da petrologia orgânica.

A quantidade de matéria orgânica (tanto a fração solúvel quanto a insolúvel), o tipo de matéria orgânica e a composição do betume extraído da rocha e o seu grau de maturação são os principais parâmetros que identificam uma rocha geradora de petróleo e definem o potencial de geração de hidrocarbonetos (Tissot & Welte, 1984). As rochas geradoras podem ser reconhecidas também através da aplicação dos conceitos da estratigrafia de seqüências, geralmente coincidindo com as Superfícies de Inundação Máxima (SIM).

O soterramento dos sedimentos provoca um aumento na temperatura, modificando a estrutura do querogênio, originando óleo e gás. Esta modificação ocorre em três estágios (diagênese, catagênese e metagênese), ao longo dos quais a quantidade e a composição dos hidrocarbonetos presentes são modificadas, evidenciando a evolução térmica (ou maturação) da matéria orgânica (Tissot & Welte, 1984).

Amostras de calha de quatro poços exploratórios adquiridos junto à Agência Nacional do Petróleo (ANP) foram analisadas por técnicas de geoquímica e de petrologia orgânica. Estas técnicas incluem o Carbono Orgânico Total, a Pirólise *Rock Eval*, os Biomarcadores, a Reflectância da Vitrinita e Análise de Palinofácies. Quando utilizadas juntas, estas técnicas são poderosas ferramentas para a definição da quantidade, do tipo e da maturidade termal da matéria orgânica, fornecendo assim a avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos.

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é a caracterização geoquímica e petrológica da matéria orgânica encontrada nos poços selecionados e assim avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos das Formações Marambaia, Santos, Itajaí-Açu e Guarujá na porção centro-norte da Bacia de Santos.

A fim de atingir o objetivo principal, foram traçados como objetivos específicos a determinação do conteúdo de carbono orgânico, a determinação do grau de maturação (imaturo, maturo ou senil), a determinação do tipo de matéria orgânica (querogênio tipo I, II, III ou IV) e a determinação da origem da matéria orgânica (marinha, mista ou terrestre).

1.2. Revisão Conceitual

1.2.1 – Matéria Orgânica

As rochas geradoras de hidrocarbonetos são caracterizadas por Hunt (1995) e outros autores pela presença de matéria orgânica acumulada e preservada juntamente com a deposição de rochas sedimentares de grão fino, devendo conter um mínimo de 0,5 de Carbono Orgânico Total (COT).

A matéria orgânica é formada a partir da acumulação de restos de plantas terrestres (composta por lignina e carboidratos) e organismos planctônicos e bactérias (compostos basicamente por lipídios e proteínas) em ambientes de baixa energia e sem oxigênio (anóxicos), que permitem a preservação deste material. Estes locais geralmente correspondem a lagos e ambientes marinhos profundos de circulação restrita. Nestes locais, a deposição de sedimentos finos, associada à baixa energia, limita o acesso de oxigênio, aumentando a preservação da matéria orgânica (Tissot & Welte, 1984).

A matéria orgânica depositada passa por diversas alterações devido ao aumento do soterramento e o conseqüente aumento da temperatura, transformando-a, progressivamente, em querogênio, betume, óleo e gás. Esta evolução térmica reflete as alterações progressivas na estrutura da matéria orgânica devido ao aumento da temperatura, propiciando a sua maturação. Assim, o querogênio pode ser classificado como imaturo, maturo ou senil dependendo do seu estágio evolutivo (Tissot & Welte, 1984).

A matéria orgânica imatura é aquela afetada pela diagênese, sofrendo apenas alteração biológica e química, sem grande influência da temperatura. A matéria orgânica matura é aquela que sofre catagênese, na qual ocorre uma grande degradação térmica do querogênio, equivalendo à janela de geração de óleo. Na fase senil, a matéria orgânica é afetada por altas temperaturas (metagênese), reduzindo a sua capacidade de geração de hidrocarbonetos.

O querogênio corresponde à matéria orgânica disseminada nas rochas sedimentares e é, por definição, insolúvel em solventes orgânicos. A fração solúvel corresponde ao betume, que é a matéria orgânica gerada a partir da degradação térmica do querogênio e corresponde ao óleo retido na rocha, é uma mistura de hidrocarbonetos (saturados e aromáticos) e de compostos heteroatômicos (resinas e asfaltenos).

O tipo de querogênio depende da origem da matéria orgânica (marinha ou terrestre) e pode ser classificado de acordo com as características da matéria orgânica precursora. O querogênio tipo I é rico em hidrogênio, sendo derivado de restos de algas e tem origem marinha ou lacustre, possuindo o maior potencial para geração de óleo; o tipo II é considerado uma mistura de material de origem terrestre e marinha, podendo gerar óleo e gás; o tipo III é o mais empobrecido em hidrogênio, é derivado de plantas terrestres e possui potencial para geração de gás, sendo característico de ambientes pantanosos deltáicos e continentais; e o tipo IV é composto por matéria orgânica retrabalhada e oxidada, sem potencial para geração de hidrocarbonetos.

1.2.2 – Formação do Petróleo

A formação do petróleo está relacionada à maturação térmica da matéria orgânica e ocorre em três etapas principais, conforme mostrado na figura 1. Estas etapas representam as condições em que ocorre a formação do petróleo e as mudanças causadas na matéria orgânica devido à atividade microbiana (diagênese) e à temperatura (catagênese e metagênese) (Tissot & Welte, 1984).

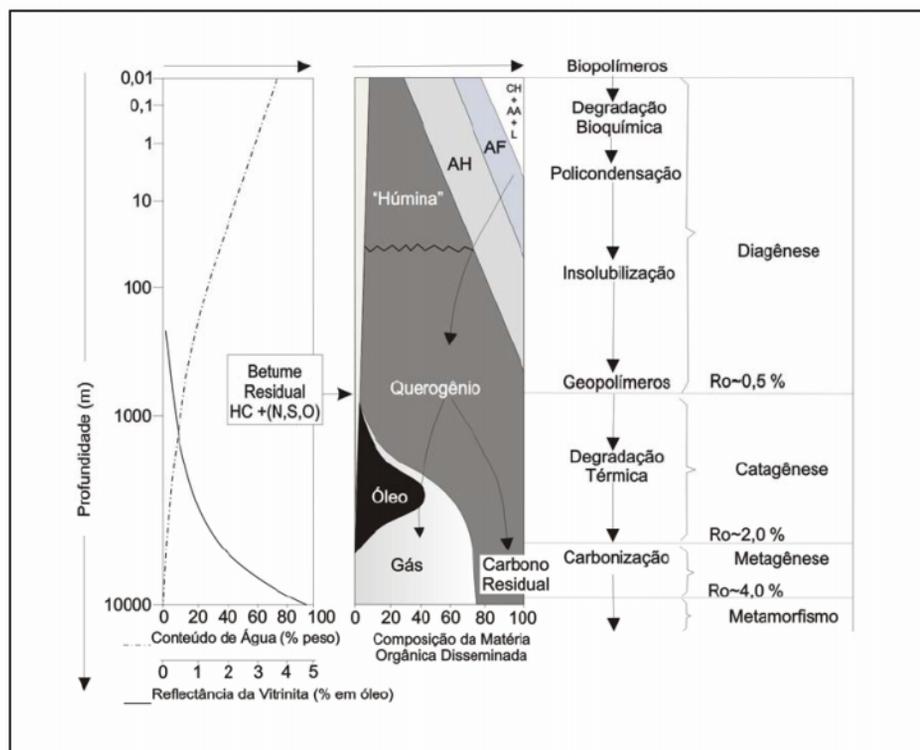


Figura 1: Evolução térmica da matéria orgânica e a geração de petróleo e gás. CH: carboidratos, AA: amino-ácidos, AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, L: lipídios, HC: hidrocarbonetos, N,S,O: compostos N,S,O (polares), Ro%: reflectância da vitrinite (modificada por Franco, 2007).

Na diagênese, que ocorre durante e logo após o soterramento, a matéria orgânica sofre alterações sob baixas temperaturas (até 50°C) e baixas profundidades, sendo considerada imatura. Sob essas condições, as mudanças são devidas principalmente à atividade de microorganismos, que promovem a destruição ou a transformação dos biopolímeros, gerando como novos constituintes os geopolímeros, que são precursores do querogênio. Com o incremento da profundidade e da temperatura, ocorrem as primeiras mudanças estruturais nos compostos orgânicos presentes, com a quebra de ligações nos compostos polares. Algumas moléculas sintetizadas por organismos sofrem poucas alterações nesta etapa e preservam sua estrutura original, sendo conhecidas como fósseis geoquímicos ou biomarcadores. No final da diagênese a matéria orgânica é constituída basicamente de querogênio.

A etapa seguinte é a catagênese e corresponde à fase principal de geração de petróleo, sendo também conhecida como “janela de geração do petróleo” ($Ro\% = 0,5 - 1,3\%$) e corresponde à fase madura da matéria orgânica. Ela ocorre devido ao contínuo incremento na temperatura e subsidência da bacia. O incremento na temperatura (que varia de 50 a 150°C) propicia a quebra de ligações químicas dos compostos polares, gerando hidrocarbonetos cada vez mais simples e de menor peso molecular (aromáticos e saturados). A degradação térmica do querogênio gera óleo e, num estágio mais avançado, gás úmido.

A etapa final de evolução da matéria orgânica é a meta gênese durante a qual a alta temperatura (150 a 200°C) provoca o craqueamento dos hidrocarbonetos líquidos, e a matéria orgânica é representada basicamente por gás seco (metano), sendo considerada pós-matura ou senil.

1.2.3 – Composição química do petróleo e os Biomarcadores

O petróleo é composto, em termos elementares, por carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio e traços de outros elementos, como níquel e vanádio. Geralmente, a composição química do petróleo é dada pela proporção de hidrocarbonetos saturados e aromáticos e dos heterocomponentes (ou NSO).

A relação entre a quantidade de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e de heterocomponentes reflete o grau de maturação do óleo ou extrato orgânico. O aumento da maturação térmica propicia a formação de hidrocarbonetos saturados e, portanto, quanto mais maturo for o óleo, maior a sua quantidade de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e heterocomponentes. Da mesma forma, quanto mais imaturo, maior a quantidade de heterocomponentes (a fração mais pesada) no óleo (Rohrback, 1983, *apud* Silva, 2007). Essa relação geralmente é apresentada na forma de diagramas ternários das frações, como mostrado na figura 2.

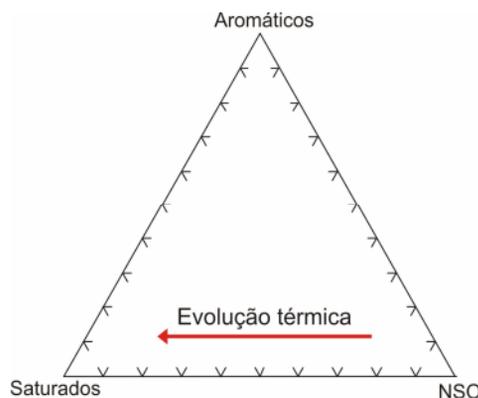


Figura 2: Evolução térmica (maturação) da matéria orgânica em função dos percentuais das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (Rohrback, 1983, *apud* Silva, 2007).

Os hidrocarbonetos saturados são compostos de carbono e hidrogênio, ligados em cadeia simples ou ramificadas. A distribuição deste tipo de hidrocarboneto fornece informações sobre a origem do material gerador: a predominância de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular (C_{25} a C_{33}) indica matéria de origem continental (plantas terrestres), enquanto a predominância de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular (C_{15} a C_{17}) indica matéria orgânica de origem marinha (algas).

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos que apresentam um ou mais anéis aromáticos (benzeno) na sua estrutura, possuindo menor teor de hidrogênio em comparação aos saturados.

Os heterocomponentes ou compostos polares são formados por outros elementos além de carbono e hidrogênio, como o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Estes três são os heteroátomos mais comuns e, por isso, estes compostos são também conhecidos como NSO. Os principais compostos são as resinas e os asfaltenos.

Os biomarcadores, também conhecidos como marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos, são moléculas sintetizadas por plantas e animais e presentes em sedimentos e óleos, e que apresentam pouca ou nenhuma alteração na sua estrutura durante a sedimentação e soterramento da matéria orgânica quando comparados a seus precursores presentes em organismos vivos (Peters & Moldowan, 1993). Os principais biomarcadores

pertencem ao grupo dos hidrocarbonetos saturados e são o pristano, o fitano, os hopanos e os esteranos. A análise dos biomarcadores fornece informações sobre a origem da matéria orgânica, o ambiente de sedimentação e também sobre o seu grau de maturação.

O Pristano (C₂₀) e o Fitano (C₁₉) são derivados da cadeia lateral da clorofila, presente em organismos que realizam fotossíntese. A relação entre estes dois compostos indica o paleoambiente deposicional, diferenciando ambientes anóxicos e óxicos, uma vez que a concentração destes compostos indica o potencial redox (Eh) dos ambientes. Assim, razões Pristano/Fitano altas (>1) indicam ambiente oxidante, derivado de fontes terrestres, enquanto razões baixas (<1) indicam ambiente redutor (anóxico), com matéria orgânica derivada de fontes marinhas (Killops & Killops, 1994, *apud* Silva, 2007). Estes biomarcadores podem ainda indicar o grau de maturação da matéria orgânica quando relacionado aos n-alcenos C₁₇ e C₁₈, pois a proporção dos hidrocarbonetos saturados aumenta com a maturação. Assim, as razões Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ maiores que 1 indicam matéria orgânica imatura, enquanto as razões Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ menores que 1 indicam matéria orgânica madura.

Os hopanos (íon m/z=191) contêm de 29 a 35 átomos de carbono e são os biomarcadores mais comuns, sendo derivados de reações de redução e desidratação de compostos presentes em membranas celulares de organismos procariontes (bactérias e cianobactérias), durante a diagênese (Waples & Machihara, 1991). Alguns compostos como o 17 (H)-Trisnorhopanos (Tm) e o 18 (H)-Trisnorhopano (Ts), por exemplo, apresentam isomerização (ou seja, os compostos têm a mesma fórmula molecular, porém diferente arranjo estrutural) durante a maturação, buscando uma configuração mais estável sob as novas condições do ambiente. Assim, com o aumento da maturação, a concentração de Tm diminui em relação ao Ts (mais estável), estabelecendo uma razão (Ts/(Tm+Ts)) que indica maturação.

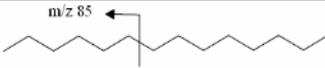
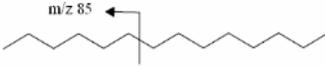
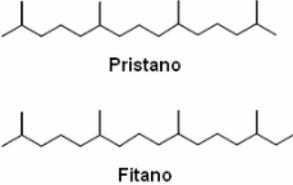
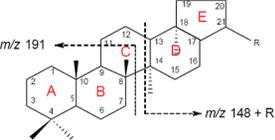
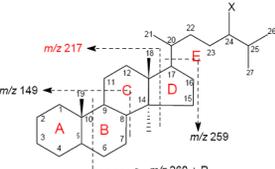
Segundo Peters & Moldowan (1993) a razão Ts/(Tm+Ts) é altamente influenciada pelo tipo de ambiente deposicional (se óxido, anóxico ou

hipersalino) e pelo tipo de rocha geradora, se carbonática ou siliciclástica, que podem mascarar o valor desta razão.

Os esteranos (íon $m/z=217$) contêm de 27 a 29 átomos de carbono e são derivados de reações de redução e desidratação de compostos presentes em membranas celulares de organismos eucariotes (algas e plantas terrestres). Os esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} (em configuração) são utilizados como indicadores da origem da matéria orgânica. (Waples & Machihara, 1991). A predominância de C_{27} indica matéria orgânica derivada de plâncton marinho, C_{28} indica contribuição de algas lacustres e C_{29} indica matéria orgânica de origem terrestre.

A tabela 1 apresenta um resumo dos principais hidrocarbonetos e biomarcadores estudados neste trabalho.

Tabela 1: Tabela dos principais compostos orgânicos estudados na geoquímica orgânica e suas informações. (Modificado de Silva, 2007).

Composto	Estrutura genérica	Precursor	Informação
<i>n</i> -alcano (C_{15}, C_{17}, C_{19})		Algas marinhas	Origem da matéria orgânica
<i>n</i> -alcano ($C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$)		Plantas terrestres	Origem da matéria orgânica
Pristano e Fitano		Organismos fototróficos	Tipo de ambiente deposicional
Hopanos		Organismos procariontes	Grau de maturação da matéria orgânica
Esteranos		Organismos eucariotes	- Grau de maturação da matéria orgânica - Origem da matéria orgânica

1.2.4 – Palinofácies

O termo palinofácies se refere ao estudo palinológico da assembléia total de matéria orgânica contida em um sedimento após a acidificação com HCl (ácido clorídrico) e HF (ácido fluorídrico) para remoção da matriz mineral (Combaz, 1964 *apud* Mendonça Filho & Menezes, 2001).

A análise de palinofácies é a identificação dos componentes palinológicos (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa) e suas proporções relativas. Essa identificação é feita através de microscopia em luz transmitida e luz refletida e fornece informações sobre o grau de maturação, a origem da matéria orgânica e o potencial de geração de hidrocarbonetos (Mendonça Filho & Menezes, 2001).

Além da identificação e quantificação da matéria orgânica, através da microscopia em luz transmitida pode-se avaliar a coloração dos esporomorfos, que indica o grau de maturação do material analisado. Esta maturação é avaliada pelo Índice de Coloração de Esporos (ICE), através das variações nas cores de pólenes e esporos, relacionadas a variações de temperatura que ocorre como consequência do soterramento da rocha. O aumento da profundidade promove um aumento da temperatura, causando a evolução térmica do querogênio, o que produz o escurecimento dos pólenes e esporos.

O grau de maturação da matéria orgânica pode ser determinado também através da intensidade e da cor da fluorescência do material analisado (Tissot & Welte, 1984). A matéria orgânica imatura geralmente apresenta fluorescência amarela. Quando no início da janela de geração a coloração torna-se laranja e, quando matura, marrom (Mendonça Filho & Menezes, 2001).

Os fitoclastos são partículas derivadas de plantas superiores. Já os palinomorfos são microfósseis de parede orgânica e podem ser divididos em esporomorfos (polens e esporos, de origem terrestre) e organismos aquáticos (algas de água doce e plâncton marinho). A matéria orgânica amorfa é todo o material não estruturado, sem forma e contornos definidos, produto de retrabalhamento ou degradação bacteriana.

II. Geologia Regional

A Bacia de Santos está localizada na margem leste do Brasil (Fig. 3), abrangendo o litoral dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, e é essencialmente marítima. Com cerca de 350.000 km² de área total, seu limite Norte é marcado pelo Alto de Cabo Frio e o limite Sul é marcado pelo Alto de Florianópolis (Pereira & Macedo, 1990). À Leste, a bacia se estende até o Platô de São Paulo, e à Oeste é limitada por um cinturão de serras costeiras, que inclui a Serra do Mar e da Mantiqueira e o Maciço do Carioca (Macedo, 1989).



Figura 3: Localização da Bacia de Santos e dos poços estudados (1-KMGB-2-SPS, 1-AGIP-2-RJS, 1-SHELL-10-RJS e 1-HESS-1-RJS).

A Bacia de Santos representa uma grande depressão do embasamento da costa brasileira, e sua origem está relacionada à tectônica responsável pela ruptura e separação do supercontinente Gondwana durante o Juro-Cretáceo (Pereira & Macedo, 1990). O pacote sedimentar pode alcançar 15 km de espessura nos depocentros da bacia e está depositado sobre o embasamento, cuja porção mais rasa foi caracterizada por Macedo (1989) como um prolongamento das rochas granito-gnaissicas do Cinturão Ribeira, cortado por falhas transcorrentes de idade Pré-cambriana. Mio *et al.* (2005) utilizou dados de levantamentos aeromagnéticos e gravimétricos e de linhas sísmicas para modelar o embasamento da bacia, que corresponde, segundo os autores, a uma crosta afinada, evidenciando o pronunciado estiramento crustal.

Durante a fase rifte, houve o desenvolvimento de falhas normais a partir de esforços distensionais, formando fissuras através das quais teria ocorrido um intenso vulcanismo no Eocretáceo. Esse vulcanismo, encontrado na base da seqüência rifte da Bacia de Santos, é relacionado por Macedo, (1989) e outros autores aos derrames vulcânicos da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná. Durante a evolução do estiramento crustal na fase rifte, a acomodação dos blocos formou calhas que foram preenchidas por sedimentos de origem continental, iniciando o preenchimento sedimentar da bacia.

Três fases distintas de evolução tectônica são reconhecidas na bacia: uma fase rifte com deposição de sedimentos continentais, uma fase de transição e uma fase de margem passiva, com deposição de sedimentos marinhos. As unidades litoestratigráficas da Bacia de Santos foram definidas por Pereira & Feijó (1994), e estão representadas na carta estratigráfica da bacia (Fig. 4).

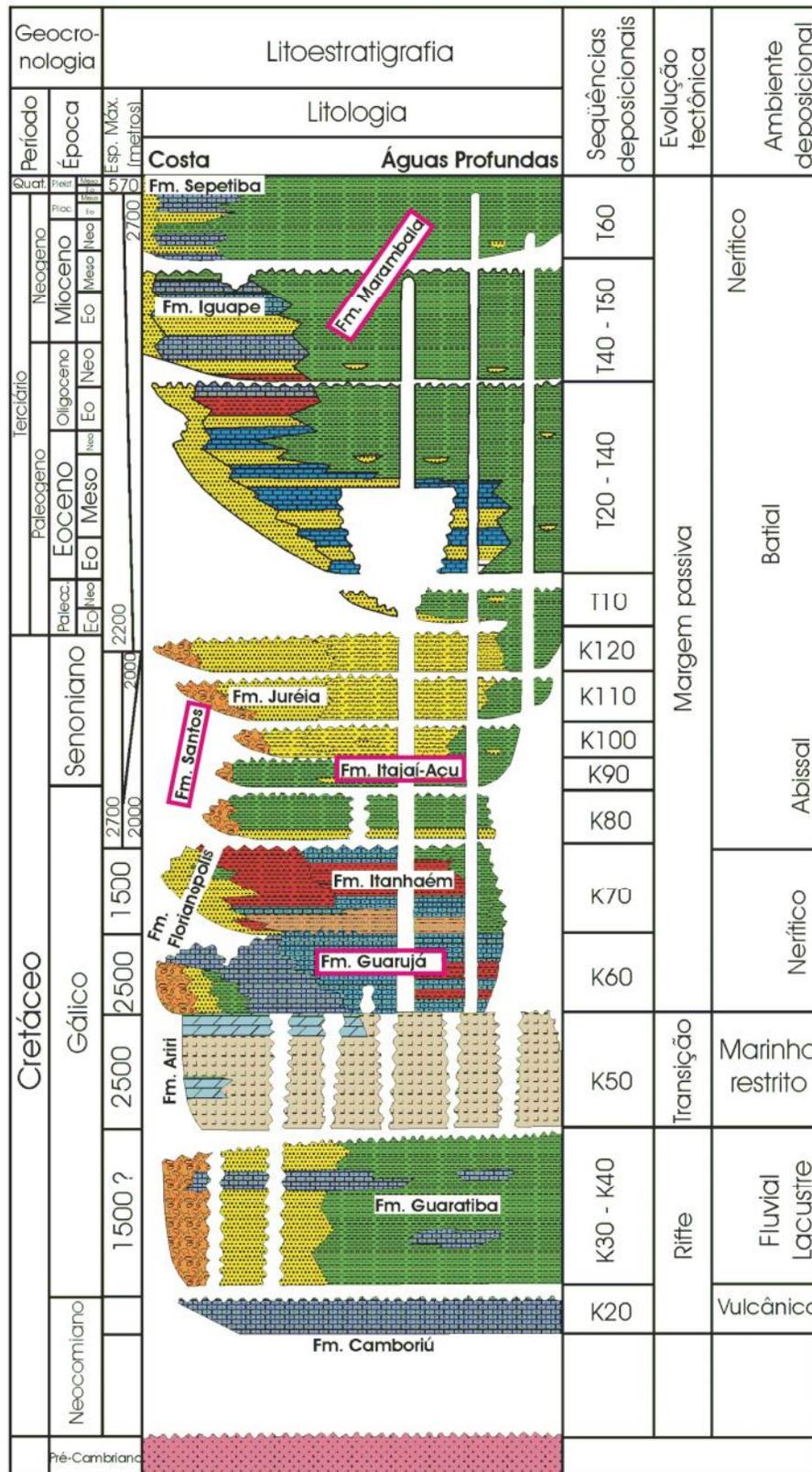


Figura 4: Carta estratigráfica da Bacia de Santos, com destaque, em rosa, para as formações estudadas (Marambaia, Santos, Itajaí-Açu e Guarujá) (Mohriak, 2003).

A fase rifte é representada pelos derrames basálticos da Formação Camboriú, de idade Eocretácica, que recobre o embasamento da bacia e estão relacionados ao magmatismo que acompanhou a ruptura do Gondwana. Sobreposta a estes basaltos, encontra-se a Formação Guaratiba, que corresponde a conglomerados polimíticos e arenitos grosseiros intercalados a sedimentos pelíticos e carbonáticos, correspondendo a um ambiente continental com depósitos de leques aluviais progradantes sobre lagos rasos.

A fase de transição é representada pela Formação Ariri, cujos espessos pacotes evaporíticos estão depositados sobre a seqüência continental da fase rifte e registram o início do avanço do mar sobre o rifte costeiro, evidenciando um ambiente marinho restrito. Nesta fase tem início a subsidência térmica da bacia, com a formação de uma plataforma carbonática, e o início da tectônica halocinética.

A separação efetiva dos continentes, a entrada definitiva do mar e a criação de uma crosta oceânica provocaram uma subsidência térmica na bacia, provocando um basculamento e, conseqüentemente, o início do desenvolvimento da fase de margem passiva na Bacia de Santos. Pereira & Feijó (1994) identificaram nove formações depositadas durante essa fase, as quais representam dois eventos transgressivos e um evento regressivo.

O primeiro evento transgressivo recobre os sedimentos anteriormente depositados e é representada pelo conjunto das Formações Florianópolis, Guarujá e Itanhaém. Estas formações englobam de siltitos a arenitos grossos, representando a evolução dos ambientes desde os leques aluviais de idade albiana a um ambiente nerítico interno a externo. A Formação Guarujá, encontrada nos poços estudados, corresponde a um conjunto carbonático, composta por calcarenitos, calcilutitos e margas.

A seção regressiva da bacia corresponde ao conjunto das Formações Santos, Juréia e Itajaí-Açu, que formam um sistema costeiro-plataforma-talude inicialmente progradante e posteriormente retrogradante. A Formação Santos é composta por conglomerados e arenitos intercalados com folhelho cinza e argilas. A Formação Juréia é constituída por folhelhos, siltitos,

arenitos e calcilutitos, e a Formação Itajaí-Açu é formada por folhelho cinza-escuro e pelos arenitos turbidíticos do membro Ilha Bela.

Após esse evento regressivo, uma nova fase transgressiva se instalou na bacia, sendo registrada pelas Formações Iguape e Marambaia, que formam um sistema plataforma-talude-bacia. A Formação Iguape é constituída de calcarenitos e calcirruditos bioclásticos, argilitos, siltitos, margas e conglomerados e a Formação Marambaia, aflorante no fundo do mar, corresponde a uma espessa seção de folhelhos cinza e margas intercalados com arenitos turbidíticos.

O Quaternário da Bacia de Santos é representado pela Formação Sepetiba, que corresponde a sedimentos depositados por leques costeiros, constituídos de areia grossa a fina, quartzosa, feldspática, glauconítica e também coquinas.

Os poços analisados neste trabalho estão localizados em águas profundas, entre as isóbatas de 1000 e 2000 m, e abrangem as formações Marambaia (Terciário), Santos e Itajaí-Açu (Cenomaniano a Maastrichtiano), e Guarujá (Albiano).

III. Metodologia

Com o objetivo de caracterizar a matéria orgânica da porção centro-norte da Bacia de Santos e assim avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos das rochas contidas no intervalo estudado, amostras de calha dos quatro poços foram analisadas segundo a metodologia apresentada no fluxograma da figura 5. Um total de 106 amostras de folhelhos foram submetidas às análises de Pirólise *Rock Eval* e COT; dentre estas, 36 foram selecionadas para análise petrológica e 14 para análise de hidrocarbonetos.



Figura 5: Fluxograma dos métodos analíticos. (COT=Carbono Orgânico Total; CG=Cromatografia Gasosa; CG-EM=Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa; NSO=Heterocomponentes).

3.1 Geoquímica Orgânica

3.1.1 Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT) corresponde à quantidade de carbono orgânico contido nas rochas sedimentares, considerando tanto a matéria orgânica solúvel (betume) quanto a insolúvel (querogênio).

Para a determinação do COT, as amostras foram inicialmente tratadas com ácido clorídrico (HCl) para a eliminação dos carbonatos. Após este processo, a água presente na matéria orgânica é retirada por secagem em forno a vácuo, no qual a amostra é submetida a uma temperatura de 100°C por uma hora. As amostras foram então queimadas em um analisador SC-444 de carbono e enxofre não dispersivo, marca Leco®, onde as temperaturas alcançam os 1357 °C em uma atmosfera livre de oxigênio. Este equipamento possui um detector de infravermelho, que varre a amostra e determina, por adsorção, a quantidade de carbono orgânico contido na amostra. Os valores são dados em % em peso.

As análises foram realizadas na *Humble Geochemical Services*, no estado do Texas, EUA.

3.1.2 Pirólise Rock Eval

A Pirólise *Rock Eval* em rocha total é utilizada para a definição do nível de maturação e do tipo de matéria orgânica presente nas rochas, indicando o potencial de geração de petróleo. A técnica, apresentada por Epistalié *et al.* (1977), simula o processo de alteração térmica do querogênio na ausência de oxigênio, consistindo em submeter cerca de 100mg de amostra a temperaturas entre 300° e 550°C, a uma taxa de aumento de 25°C/minuto. O processo é automático, com duração de 21 minutos. Um detector de ionização de chama (*FID*) capta todos os componentes

orgânicos gerados durante a pirólise, representando-os em 3 picos distintos – S1, S2 e S3 (Fig. 6).

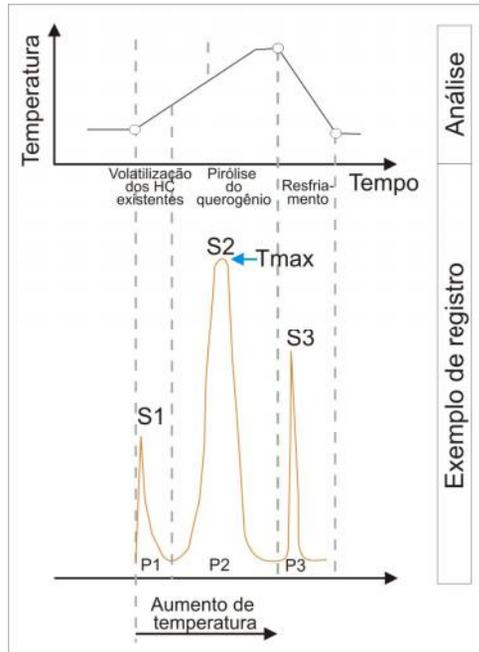


Figura 6: Ciclo de análise e exemplo de registro obtido pela Pirólise *Rock Eval* (modificado de Tissot & Welte, 1984).

Os principais parâmetros obtidos por esta técnica são S1, S2, S3 e T_{max}:

- S1 (mg HC/g rocha): representa os hidrocarbonetos livres presentes na amostra, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos gerados na natureza e anteriormente contidos na amostra.

- S2 (mg HC/g rocha): representa os hidrocarbonetos gerados pela pirólise, isto é, o potencial que a rocha ainda tem para gerar hidrocarbonetos se for submetida a condições ideais de temperatura.

- S3 (mg CO₂/g rocha): representa o CO₂ gerado pela matéria orgânica da rocha.

- T_{max} (°C): indica a temperatura na qual a máxima quantidade de hidrocarbonetos foi gerada (em S2).

O tipo de matéria orgânica presente é determinado pelo Índice de Hidrogênio (IH), obtido pela relação S2/COT (mg HC/g COT), e pelo Índice de Oxigênio (IO), obtido pela relação S3/COT (mg CO₂/g COT). Estes dois índices correspondem, aproximadamente, às razões H/C e O/C da análise elementar do querogênio (Epistalié *et al.*, 1977), podendo então ser plotados em diagramas tipo Van Krevelen, a partir do qual a matéria orgânica é classificada como tipo I, II, III ou IV (Tissot & Welte, 1984).

As análises foram realizadas na *Humble Geochemical Services*, no estado do Texas, EUA

3.1.3 Extração Soxhlet

A extração *Soxhlet*, criada por Franz von Soxhlet em 1879, é utilizada no estudo de rochas geradoras de petróleo para a separação do betume da rocha total. Este betume é posteriormente separado em outros compostos, a fim de determinar a composição dos hidrocarbonetos contidos na amostra, possibilitando a determinação do tipo e da origem da matéria orgânica e os biomarcadores presentes.

No presente trabalho, o betume foi extraído da amostra de rocha total utilizando como solvente o diclorometano (CH₂Cl₂), um solvente orgânico polar no qual o betume é solúvel. As amostras de rocha foram inicialmente acondicionadas em cartuchos, pré-extraídos com diclorometano, e esses cartuchos foram então colocados no extrator *Soxhlet* (Fig. 7), no qual foi acrescido o solvente diclorometano. As amostras foram extraídas por um período de 24 horas, após as quais o betume extraído foi concentrado em um rota-vapor.

O processo foi realizado no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

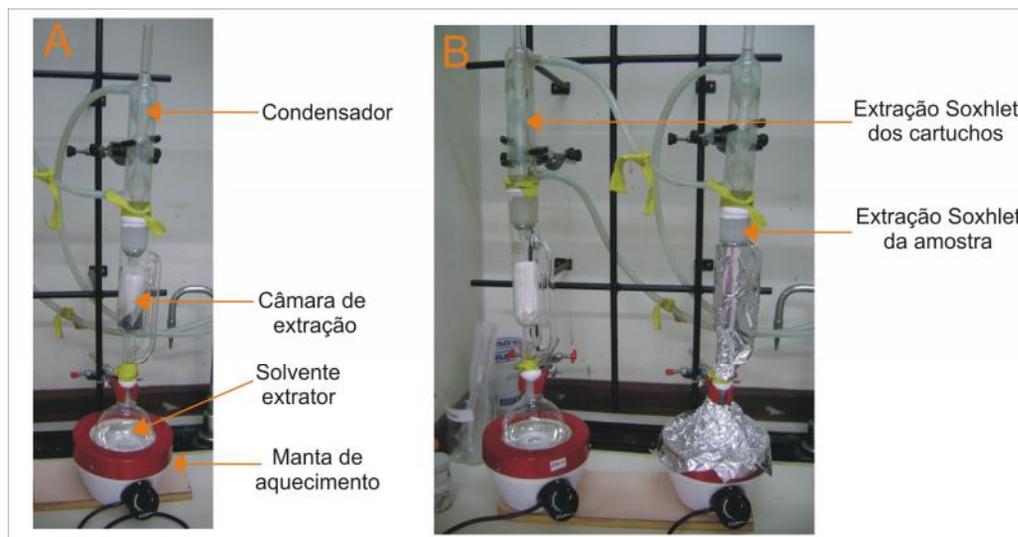


Figura 7: A - Aparato para extração *Soxhlet*; B – Extração dos cartuchos utilizados (à esquerda) e extração de amostra (à direita, com papel alumínio).

3.1.4 Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida é utilizada para separar do betume, anteriormente extraído, as frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, e compostos heteroatômicos. A técnica, desenvolvida pela PETROBRAS, consiste em adicionar 1,5g de sílica (seca por 3 horas a 300 °C) e 3g de alumina (seca por 3 horas a 400 °C), ambos na forma de emulsão, em uma coluna de vidro que apresentava uma pequena quantidade de lã de vidro em sua parte inferior. O extrato foi adicionado ao topo da coluna com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Para a separação das frações foram adicionados à coluna de vidro, na forma seqüencial, 20ml de hexano (hidrocarbonetos saturados), mistura de 12ml de hexano e 8ml de tolueno (hidrocarbonetos aromáticos) e, finalmente, mistura de 12ml de hexano e 8 ml de metanol (resinas e asfaltenos). Na figura 8 temos o exemplo da cromatografia líquida. As frações obtidas foram acondicionadas em vidro e concentradas em um rota-vapor.

O processo foi realizado no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

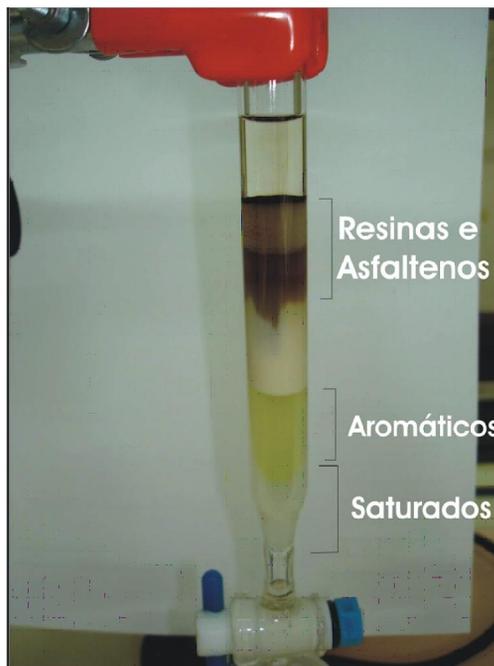


Figura 8: Cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina.

3.1.5 Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa é feita a caracterização da fração de hidrocarbonetos saturados anteriormente separada na cromatografia líquida. Os hidrocarbonetos saturados foram analisados em um cromatógrafo gasoso do tipo Shimadzu CG/FID 17A, equipado com uma coluna capilar de fase 5% fenilmetilpolixilosano (30m X 0,25 μ m X 0,25 mm) e detector de ionização em chama (FID). (Fig. 9). Os compostos foram injetados no cromatógrafo, onde fluem ao longo da coluna capilar e passam pelo detector FID, onde as substâncias são detectadas e enviadas ao registrador, na forma de picos cromatográficos. A área sob o pico é proporcional a quantidade de substância presente na amostra.

Estes dados permitem a realização de cálculos de razões entre n-alcenos de diferentes números de átomos de carbono (como Pristano/n-C₁₇ e Pristano/Fitano), e estas razões dão informações sobre o grau de maturação da matéria orgânica e ambiente deposicional.

As análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

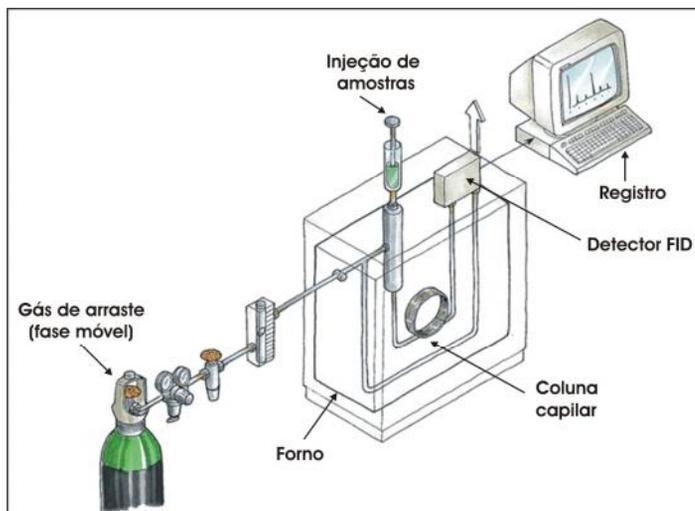


Figura 9: Esquema de um Cromatógrafo Gasoso.

3.1.6 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

A última etapa de análises consiste na identificação de biomarcadores presentes na amostra, como hopanos e esteranos. A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso modelo Agilent 6890 Series CG System com uma coluna capilar HP-5MS (5% fenilmetilpolisiloxano de 30m x 0,25 mm 0,25 μ m), acoplado a um espectrômetro de massa modelo Agilent 5973, no modo de operação Seletivo de Íons (SIM). Neste aparato, controlado por um computador para a aquisição dos dados, a amostra é bombardeada por elétrons e produz íons eletricamente carregados, as quais são separadas por um quadrupolo de acordo com suas respectivas razões massa/carga.

As análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2 Petrologia Orgânica

Para a realização das análises petrológicas, que incluem a Reflectância da Vitrinita, em luz refletida, e a análise de Palinofácies, em luz transmitida e refletida (Fluorescência), as amostras foram tratadas a fim de concentrar a matéria orgânica dispersa.

3.2.1 Preparação do material

A amostra foi inicialmente acidificada com ácido clorídrico (HCl a 25%) para a eliminação do carbonato. Após a amostra foi intensamente lavada com água destilada até deixada em repouso para a decantação do sólido. O próximo passo foi o tratamento com ácido fluorídrico (HF a 40%), utilizado para a eliminação dos silicatos, sendo novamente intensamente lavada com água destilada e decantada. HCl a quente (50°C) foi acrescentado ao material para a eliminação de flúor-silicatos. Após este processo, o concentrado de matéria orgânica obtido foi novamente lavado com água destilada e a ele adicionado cloreto de zinco ($ZnCl_2$) de densidade 1,95 g/cm³. A solução foi então agitada e deixada em descanso por 24 horas, após as quais o material sobrenadante foi retirado. Este material sobrenadante foi transferido para um tubo com água destilada e levemente acidificada com HCl para evitar a floculação da matéria orgânica. O material concentrado é destinado à confecção das lâminas para a análise de Palinofácies e à confecção dos *plugs* para análise da Refletância da Vitrinita (Fig. 10).

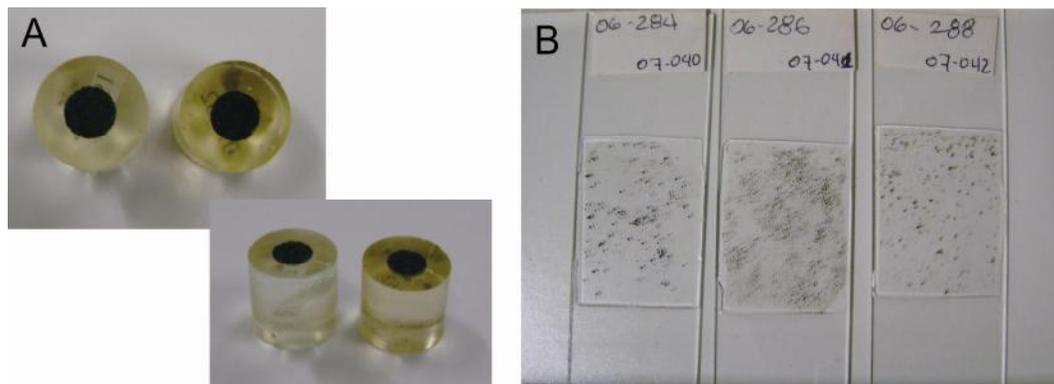


Figura 10: A – Vista superior e lateral dos plugs destinados à Reflectância da Vitritina; B – Lâminas delgadas para análise de palinofácies.

Para confecção das lâminas delgadas foram destinados 10 μ l do material orgânico concentrado, que foi colocado e espalhado sobre uma lamínula de vidro (32 x 24 mm) com o auxílio de uma gota de água destilada. Em seguida a lamínula é colocada para secar sobre uma chapa aquecida a 37°C, sendo em seguida colada sobre uma lamina de vidro (24 x 76 mm) com duas gotas de Entellan-Merck. O restante do material foi utilizado para a confecção dos *plugs*, feitos a partir da mistura do querogênio concentrado com resina do tipo araldite; o material é então lixado e polido utilizando tecidos com alumina líquida em suspensão.

O processamento das amostras e a confecção das lâminas delgadas e *plugs* foram realizados no Centro de Excelência em Análise de Carvão e Rochas Gerados de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2.2 Reflectância da Vitritina

A Reflectância da Vitritina é uma técnica de microscopia que consiste na comparação do poder refletor da vitritina da amostra analisada com padrões de reflectância conhecidos, sendo um dos principais parâmetros utilizados para a definição do nível de maturação da matéria orgânica.

As análises dos *plugs* foram realizadas em um microscópio *Leitz MPV - SP* com Fotomultiplicador acoplado em luz refletida, objetiva de 50X, em

óleo de imersão e oculares de 10X, com o auxílio do software GEORM (Fig. 11). Para a calibração do microscópio foi utilizado um padrão de calibração de safira com reflectância natural de 0,579 Ro% (ISO 7404/5, 1985). Ao final da análise, um histograma das medidas é gerado, e o valor médio das medidas é calculado e dado em % de Ro, onde o “o” subscrito indica que a análise foi realizada com óleo de imersão (Waples, 1985).

As análises da Reflectância da Vitritina foram realizadas no Centro de Excelência em Análise de Carvão e Rochas Gerados de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



Figura 11: Microscópio de luz refletida utilizado nas análises da Reflectância da Vitritina.

3.2.3 Palinofácies

A análise de Palinofácies inclui a Microscopia em Luz Branca Transmitida e a Microscopia em Luz Ultravioleta Refletida (Fluorescência).

Microscopia em Luz Branca Transmitida

A microscopia em luz branca transmitida foi realizada nas lâminas delgadas com o objetivo principal de identificar e quantificar os fitoclastos, os palinomorfos e a matéria orgânica amorfa (MOA) presentes nas lâminas.

Estes dados fornecem informações sobre a origem da matéria orgânica (a partir da porcentagem relativa dos diferentes constituintes), sobre o grau de maturação e sobre o potencial de geração de hidrocarbonetos.

Para cada lâmina foram contados 300 pontos, em linhas horizontais, a partir da identificação de partículas de fitoclastos (divididos em opacos ou não opacos), palinórfos (separados em esporórfos e dinoflagelados) e MOA.

Através da microscopia em luz transmitida é realizada ainda a avaliação do Índice de Coloração de Esporos, (ICE) que indica, através das variações nas cores de polens e esporos, o grau de maturação do material analisado. Na figura 12 são apresentadas as lâminas padrão da Robertson Research – International Limited, utilizadas para a calibração das medidas e nas quais é possível observar a variação da coloração com o aumento da profundidade e temperatura. Estas lâminas apresentam uma escala de 1.0 a 10, onde 1.0 correspondem a matéria orgânica imatura e 10 ao máximo de maturação.

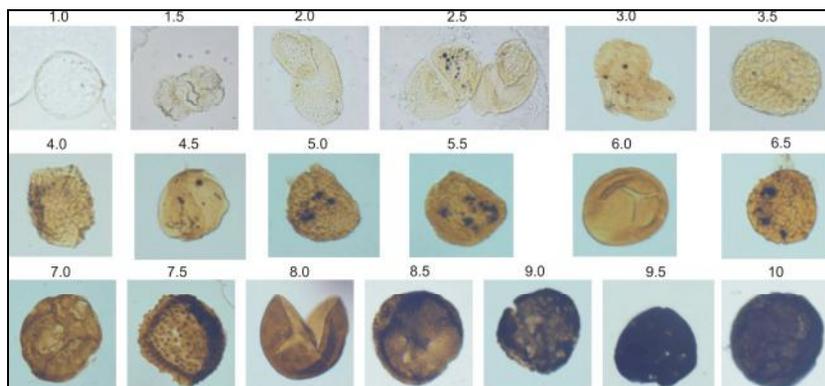


Figura 12: Lâminas-padrão mostrando a variação da coloração de polens e esporos de acordo com o aumento da maturação.

Microscopia em Luz Refletida (Fluorescência)

Esta técnica de microscopia se baseia na fluorescência natural da matéria orgânica quando submetida à luz de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, com um filtro de excitação de luz azul. A energia emitida por esta luz faz com que os elétrons atingidos mudem para uma órbita de maior

energia e, ao retornarem à sua órbita original, emitem uma fluorescência natural, também conhecida com autofluorescência. A utilização da autofluorescência permite a identificação de componentes orgânicos de difícil observação em luz transmitida branca e do seu estado de preservação. Pode também ser empregada na determinação do nível de maturação do querogênio através da estimativa da intensidade e da cor de fluorescência dos palinomorfos, dos fitoclastos e da MOA (Tissot & Welte, 1984).

A Fluorescência foi utilizada simultaneamente à Microscopia em Luz Branca Transmitida, visto que alguns organismos (como os dinoflagelados) apresentam-se mais nítidos quando observados pela fluorescência. As lâminas foram analisadas no mesmo microscópio utilizado na microscopia em luz branca transmitida, equipado com lâmpada de mercúrio HB-100 W com filtro de excitação BG12 e com um filtro de proteção para os olhos para esta análise (Fig. 13).

As análises foram realizadas no Centro de Excelência em Análise de Carvão e Rochas Gerados de Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



Figura 13: Microscópio no qual foram realizadas as análises de Palinofácies.

IV. Resultados e Discussões

4.1 Geoquímica Orgânica

Os resultados do COT e da Pirólise *Rock Eval* para as amostras dos poços KMGB-2, AGIP-2, HESS-1 e SHELL-10 estão apresentados nas tabelas 5 a 8 respectivamente (em anexo) e nos diagramas de profundidade (m) *versus* COT, Tmax, S2 e IH (Fig. 14, 15, 16 e 17). Os resultados obtidos são comparados aos parâmetros geoquímicos definidos nas tabelas 2, 3 e 4 (em anexo), propostas por Peters & Cassa (1994) e que definem potencial de geração, grau de maturação e tipo de querogênio para rochas geradoras imaturas.

4.1.1 Carbono Orgânico Total

Os dados obtidos indicam, de um modo geral, médio a bom potencial de geração de hidrocarbonetos. A Formação maranbaioa (Fm.) Marambaia apresenta valores de COT entre 0,53 e 1,07% apresentando, nos dois poços em que ocorre (KMGB-2 e HESS-1, Fig. 14 e 16, respectivamente) uma tendência de aumento com a profundidade e um pico de máximo próximo aos 2600m de profundidade. Estes resultados indicam médio a bom potencial de geração de petróleo.

A Fm. Santos apresenta, de um modo geral, valores que a definem com baixo a médio potencial de geração (0,30 a 0,72) nos três poços em que é encontrada (AGIP-2, HESS-1 e SHELL-10, Fig. 15, 16 e 17 respectivamente). No entanto, no poço AGIP-2 (Fig. 15), é observado um

pico de máximo com valores de até 4,5% de COT, entre 2560 e 2811m de profundidade (amostras 07-299, 07-230 e 07-231), o que indica um excelente potencial de geração de petróleo.

A Fm. Itajaí-Açu ocorre em 3 poços (KMGB-2, HESS-1 e SHELL-10), apresentando valores de COT entre 0,67 e 1,07% e tendência de aumento com o aumento da profundidade nos poços KMGB-2 e SHELL-10 (Fig. 15 e 17), indicando médio a bom potencial de geração de petróleo para esta formação. Apenas no poço HESS-1 (Fig. 16) algumas amostras apresentaram valores que indicam pobre a médio potencial de geração (0,31 a 0,68).

A Fm. Guarujá ocorre apenas no poço SHELL-10 (Fig. 17), apresentando valores de COT entre 0,5 e 0,73, o que indica potencial regular para a geração de hidrocarbonetos.

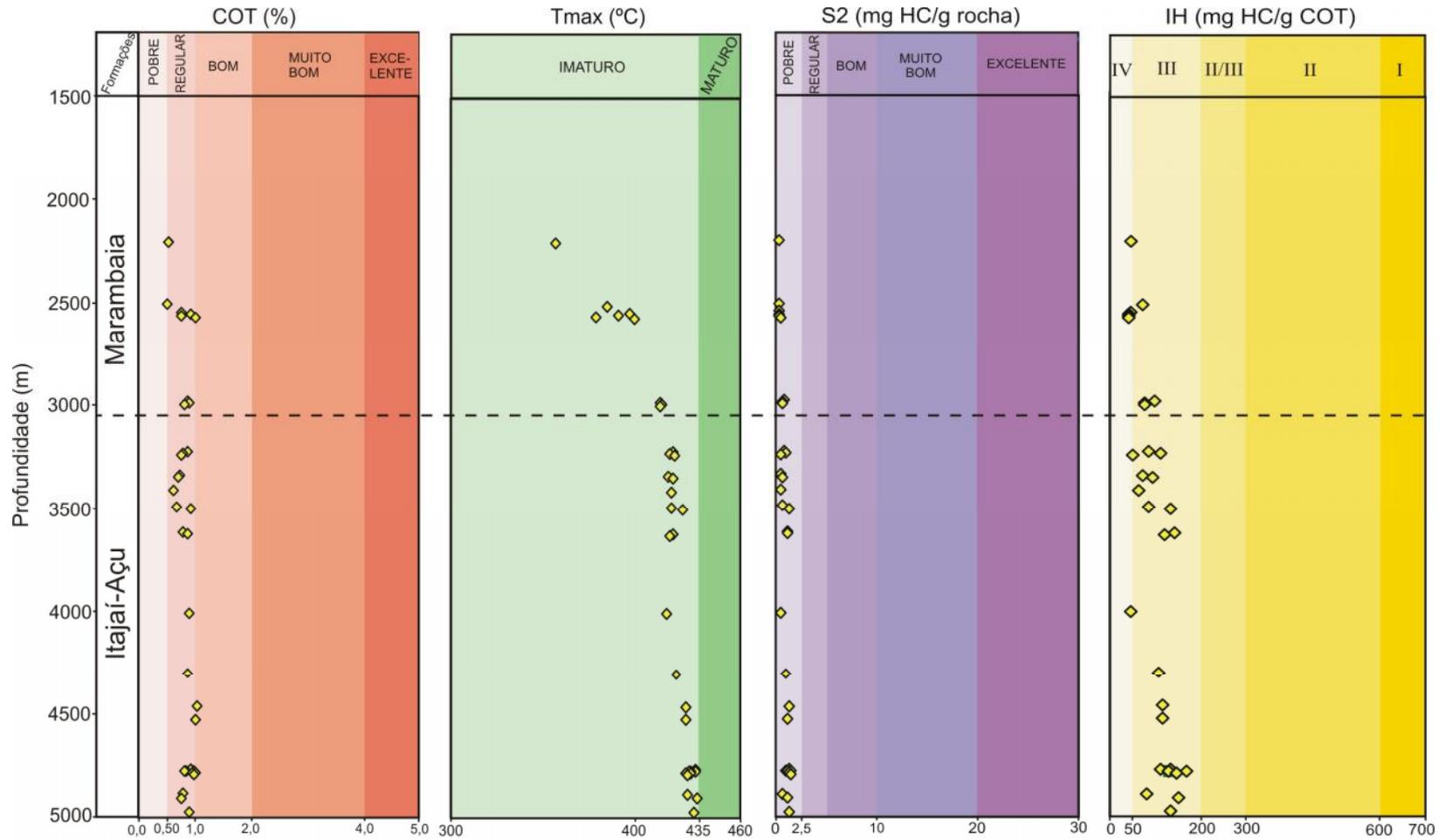


Figura 14: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-KMGB-2-SPS.

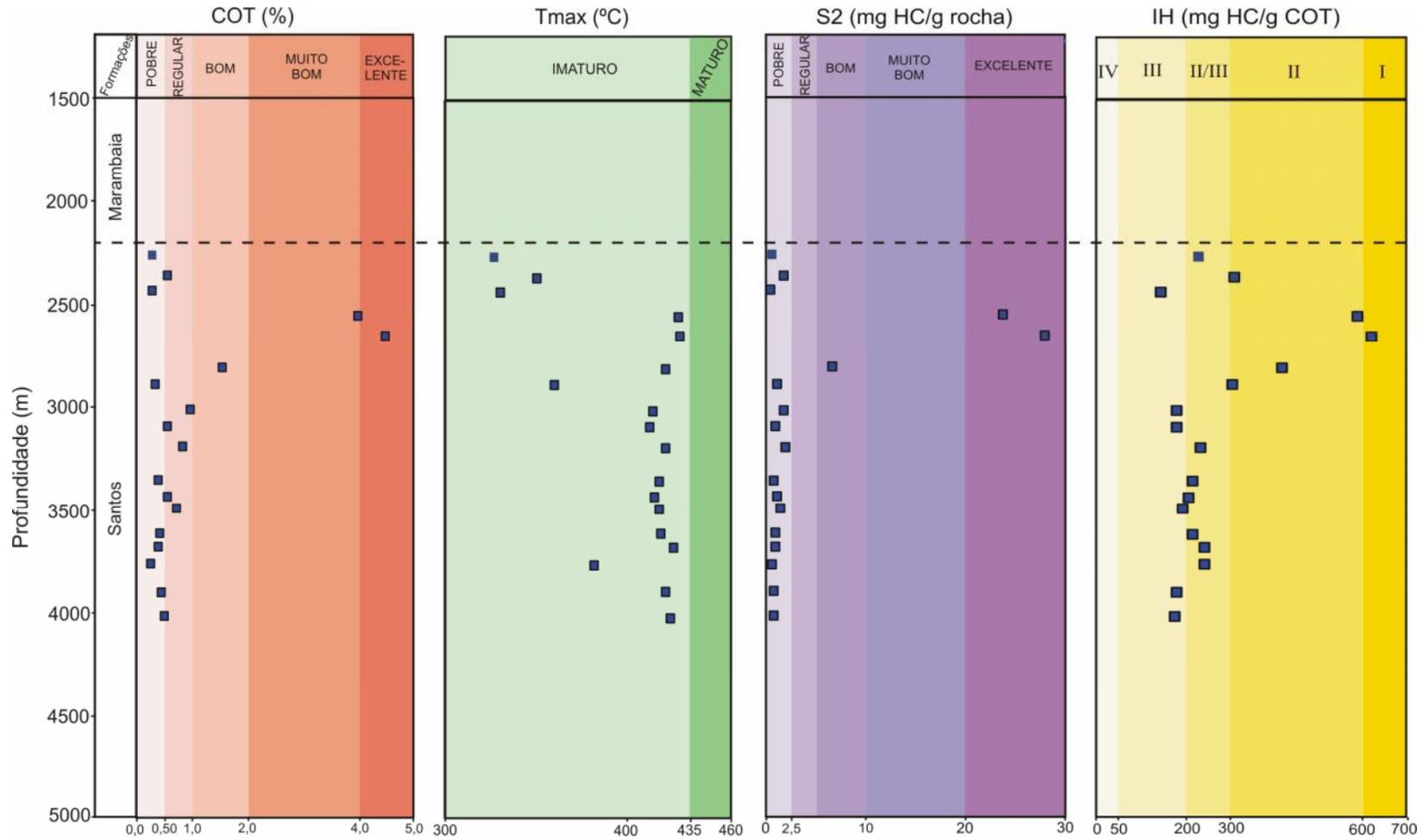


Figura 15: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-AGIP-2-RJS.

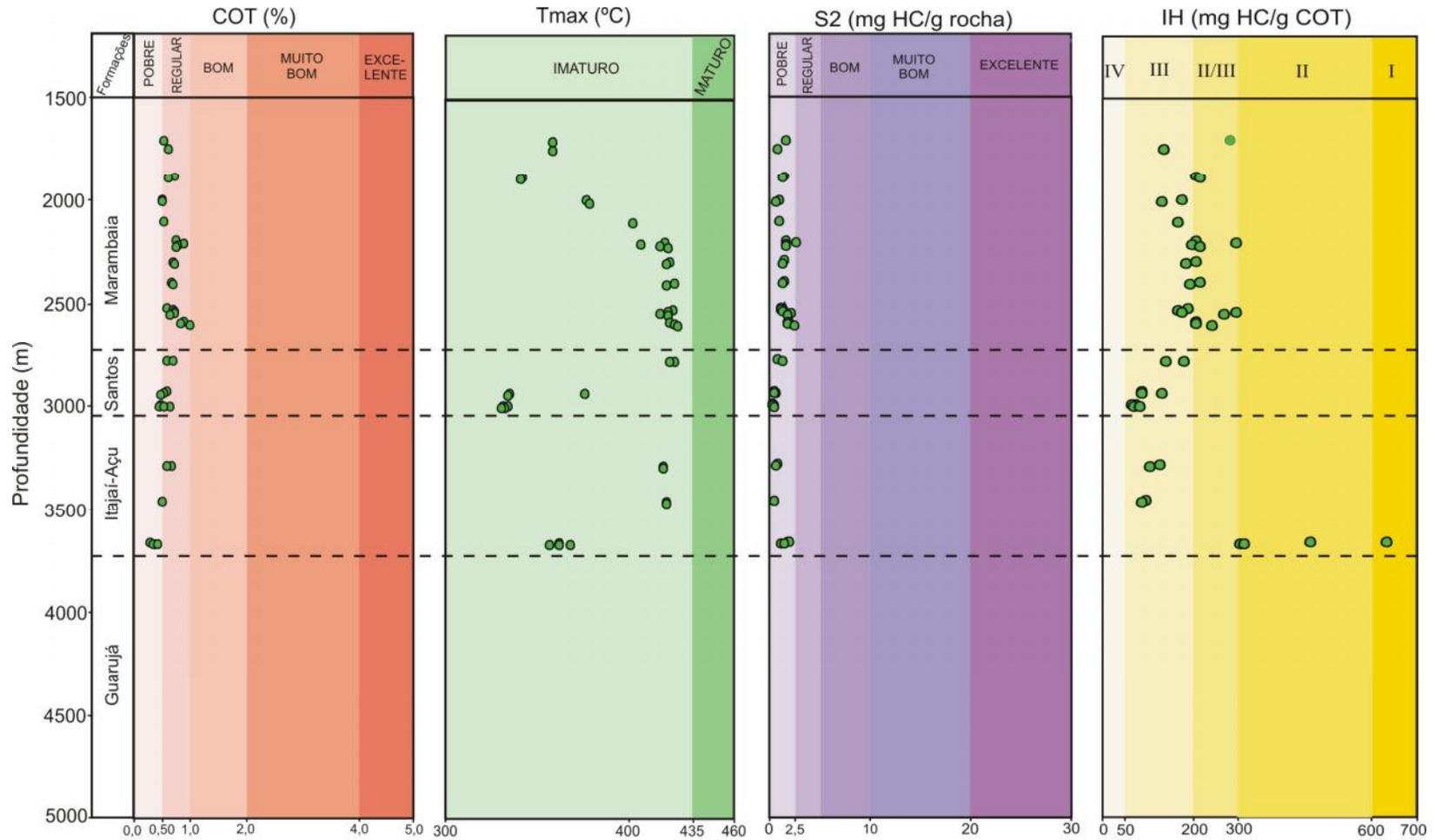


Figura 16: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-HESS-1-RJS.

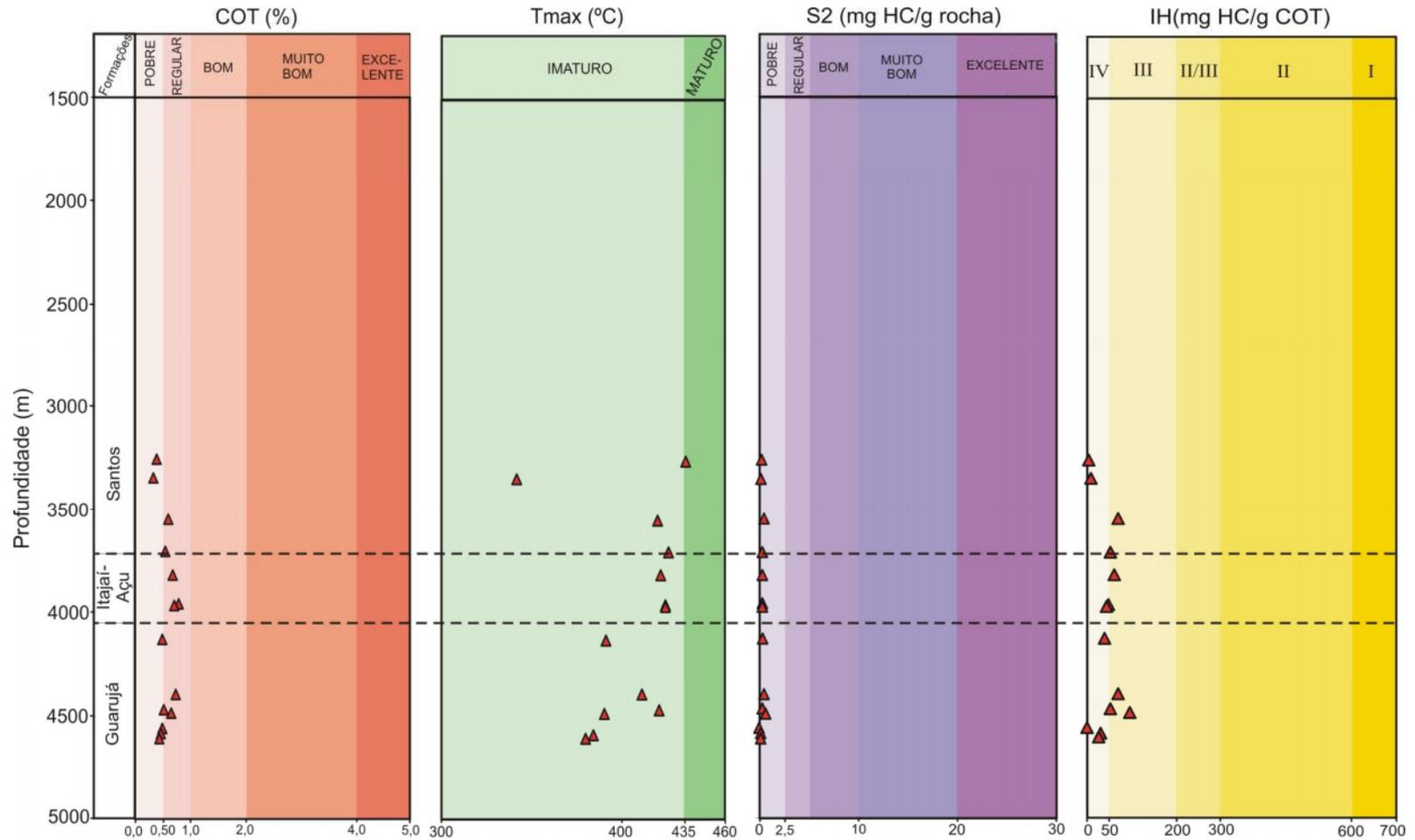


Figura 17: Gráficos de profundidade (m) vs. COT, Tmax, S2 e IH para o poço 1-SHELL-10-RJS.

4.1.2 Pirólise Rock Eval

Tipologia da matéria orgânica

Os dados obtidos pela Pirólise *Rock Eval* foram analisados visando à classificação do tipo de matéria orgânica presente nas amostras. Estes dados foram plotados em diagramas do tipo van Krevelen, que relaciona Índice de Hidrogênio e Índice de Oxigênio e permite a classificação do querogênio em tipo I, II, III e IV.

Na figura 18 são apresentados diagramas do tipo van Krevelen para as quatro formações estudadas. A Fm. Marambaia (Fig. 18A) mostra matéria orgânica tipo II/III e III para amostras do poço KMGB-2 e HESS-1. A Fm. Santos (Fig. 18B) apresenta predomínio de matéria orgânica tipo III e II/III, com algumas amostras do tipo II (AGIP-2) e IV (SHELL-10). Nem todas as amostras do Fm. Santos estão plotadas neste gráfico porque algumas delas apresentaram Índice de Oxigênio muito elevado. A Fm. Itajaí-Açu (Fig. 18C) apresenta predominância de matéria orgânica tipo III, e algumas amostras do poço HESS-1 do tipo II/III. A Fm. Guarujá (Fig. 18D) apresenta matéria orgânica tipo III.

O querogênio também pode ser classificado pelos valores do IH. Utilizando este parâmetro, as formações Marambaia e Santos apresentam querogênio tipo II/III e III (IH entre 50 e 300). A Fm. Itajaí-Açu apresenta predomínio de querogênio tipo III, apresentando ainda querogênio tipo II/III. A Formação Guarujá apresenta querogênio tipo III. Esta relação pode ser observada nos gráficos das figuras 14 a 17, que relacionam IH e a profundidade e equivalem aos resultados obtidos no diagrama van Krevelen

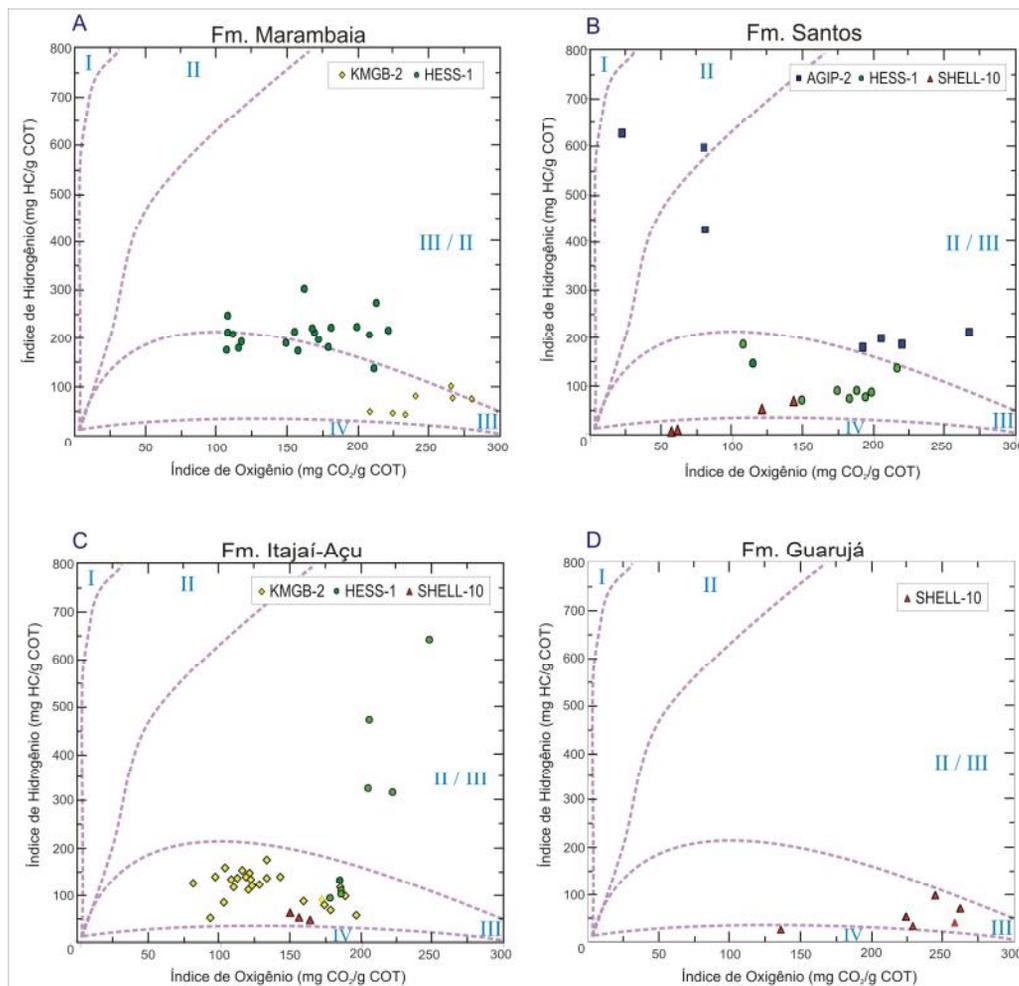


Figura 18: Diagrama do tipo van Krevelen, mostrando a predominância de querogênio tipo III e II/III nas formações Marambaia (A), Santos (B), Itajaí-Açu (C) e Guarujá (D).

Maturação

Os valores obtidos para o Tmax de todas as amostras permitem classificar o querogênio contido nas amostras estudadas como imaturo, com algumas amostras numa fase de transição para o início da janela de geração de óleo (Fig. 14 a 17 e Tabelas 5 a 8).

A Fm. Marambaia apresenta matéria orgânica imatura, apresentando em ambos os poços uma tendência de aumento nos valores de Tmax com o aumento da profundidade. No poço KMGB-2 (Fig. 14), os valores variaram entre 358 e 416°C e no poço HESS-1 (Fig. 16) os valores variaram entre 342

e 429°C, indicando que as amostras mais profundas encontram-se já numa fase de transição para o início da zona madura.

A Fm. Santos apresenta também matéria orgânica imatura nos três poços em que ocorre, apresentando no poço AGIP-2 (Fig. 15) uma tendência de aumento com a profundidade, apresentando-se neste poço numa zona transicional para o início da zona madura.

A Fm. Itajaí-Açu apresenta matéria orgânica imatura nos três poços, sendo que no poço KMGB-2 (Fig. 14) apresenta uma tendência de aumento com a profundidade e encontra-se numa zona de transição para o início da fase madura.

A Fm. Guarujá também apresenta matéria orgânica imatura, com tendência de aumento dos valores com o aumento da profundidade.

Quando analisada a seqüência por poço, é possível observar que os poços KMGB-2, AGIP-2 e HESS-1 apresentam um *trend* geral de aumento nos valores de Tmax em direção à base de cada poço.

Potencial de geração

Os resultados de S2 são mostrados nas tabelas 5 a 8 (em anexo) e indicam o potencial de geração de hidrocarbonetos das rochas analisada.

A Fm. Marambaia apresenta S2 variando de 0,27 a 2,73 mg HC/g rocha, o que indica um baixo a médio potencial de geração de petróleo. No poço KMGB-2 (Fig. 14, Tabela 5) os valores encontrados variaram entre 0,27 e 0,89 mg HC/g rocha, indicando um potencial mais baixo nesta porção da área de estudo, enquanto que o poço HESS-1 (Fig. 16, Tabela 7) apresentou valores entre 0,72 e 2,73 mg HC/g rocha, indicando um potencial maior em relação à área mais ao sul, mas ainda assim um baixo potencial. Nos dois poços é possível observar um *trend* de aumento dos valores com o aumento da profundidade

A Fm. Santos apresenta, de modo geral, baixo potencial de geração, com valores de S2 variando entre 0,02 e 2,04 mg HC/g rocha. No poço

SHELL-10 (Fig. 17, Tabela 8) foram observados os menores valores de S2 (0,02 a 0,42 mg HC/g rocha), enquanto que nos poços AGIP-2 e HESS-1 os valores foram um pouco mais altos (0,73 a 2,04 e ,70 a 1,19 mg HC/g rocha, respectivamente), porém ainda assim considerados baixos para a formação de petróleo. O poço AGIP-2 apresenta um nível considerado com bom a excelente potencial de geração, com valores entre 6,65 e 28,00 mg HC/g rocha, entre as profundidades de 2560 e 2811m de profundidade (pico coincidente com o identificado com altos valores de COT).

A Fm. Itajá-Açu também apresenta baixo potencial de geração de petróleo baseado em S2, com valores variando entre 0,41 e 1,98 mg HC/g rocha, sendo possível observar nos poços KMGB-2 (Fig. 14) e HESS-1 (Fig. 16) um *trend* de aumento dos valores de S2 com o aumento da profundidade.

A Fm. Guarujá apresenta o menor potencial de geração dentre as formações estudadas, com valores de S2 variando de 0,00 a 0,64 mg HC/g rocha.

O potencial de geração também pode ser observado através da relação entre S2 e COT. Nos diagramas da figura 19 pode-se observar os mesmos resultados obtidos através da análise do parâmetro S2. Na Fm. Santos é possível observar claramente três amostras com bom a excelente potencial de geração de hidrocarbonetos.

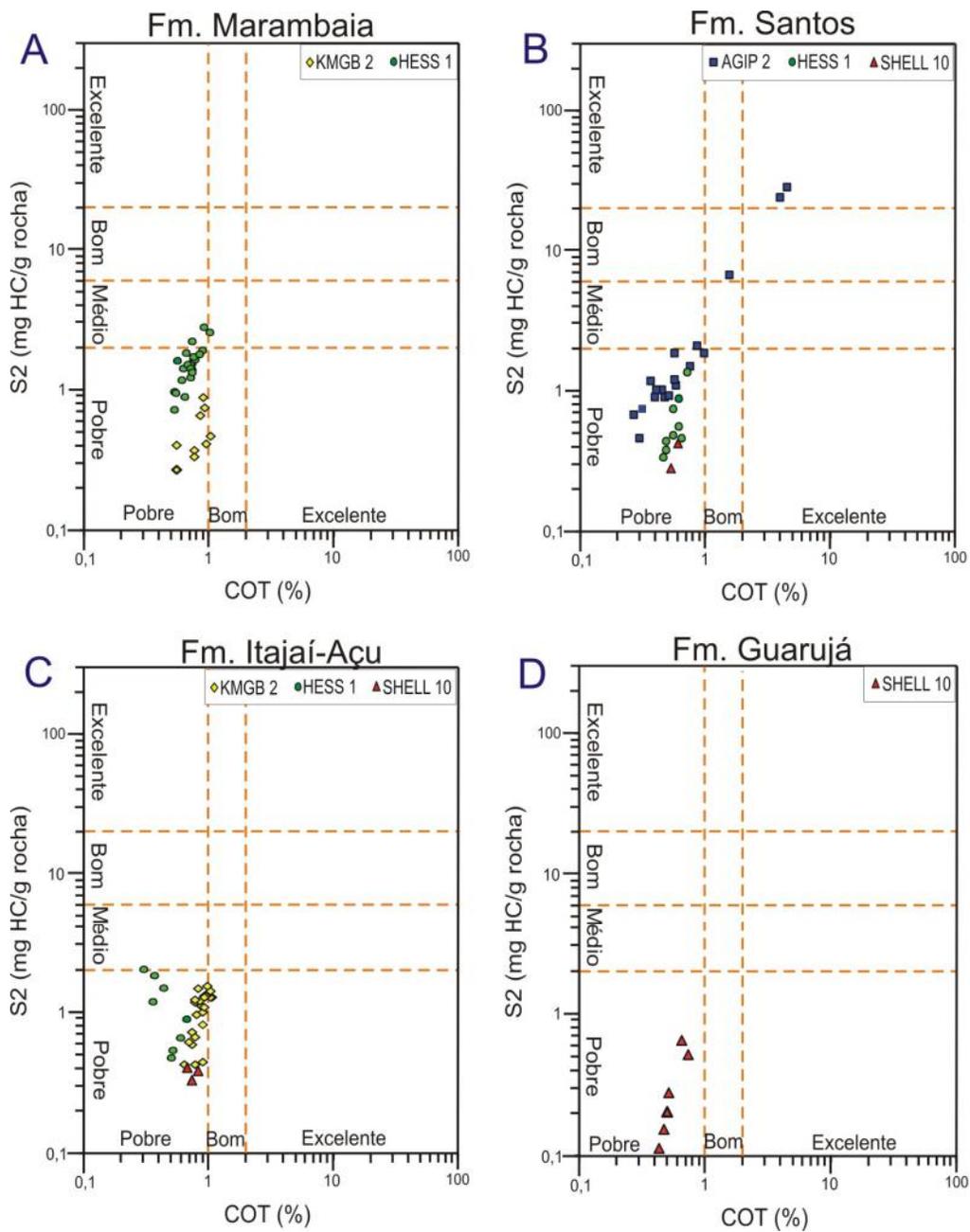


Figura 19: Diagramas S2 X COT mostrando o potencial de geração das formações Marambaia (A), Santos (B), Itajaí-Açu (C), Guarujá (D).

4.1.3 Extração Soxhlet e Cromatografia Líquida

O betume extraído das amostras através da extração *Soxhlet* foi submetido à cromatografia líquida para a separação dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO). A composição destes betumes pode ser observada na tabela 9 (em anexo) e nas figuras 20 e 21. Na figura 20 é observada a distribuição, em porcentagem, das três frações para cada formação. As amostras da Fm. Marambaia apresentam grande variação na sua composição, porém sempre com menor contribuição (cerca de 10%) de compostos aromáticos. As Fm. Santos, Itajaí-Açu e Guarujá apresentam predomínio dos compostos heteroatômicos. Duas amostras se mostraram estéreis para todos os compostos (06-315 e 06-362), as quais não estão apresentadas na figura 20.

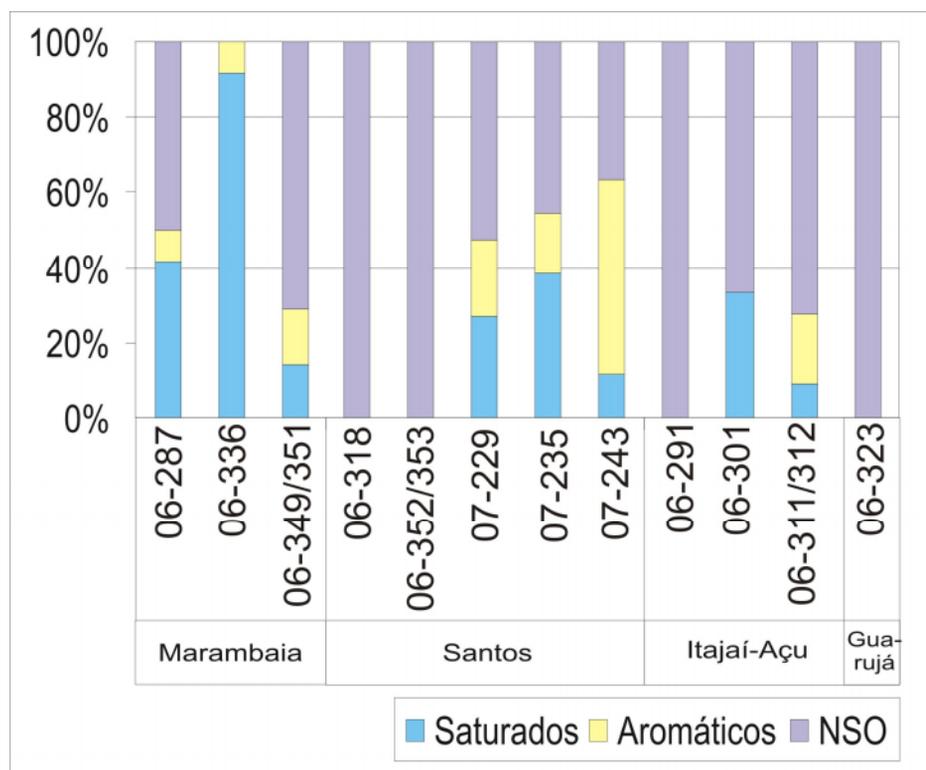


Figura 20: Distribuição (em porcentagem) dos compostos saturados, aromáticos e polares para cada amostra.

No diagrama ternário da figura 21 pode-se observar a composição do betume em função da fração de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO para cada formação estudada. As proporções destes compostos

indicam o estágio de evolução térmica dos sedimentos, ocorrendo um aumento da fração saturada com o aumento da maturação.

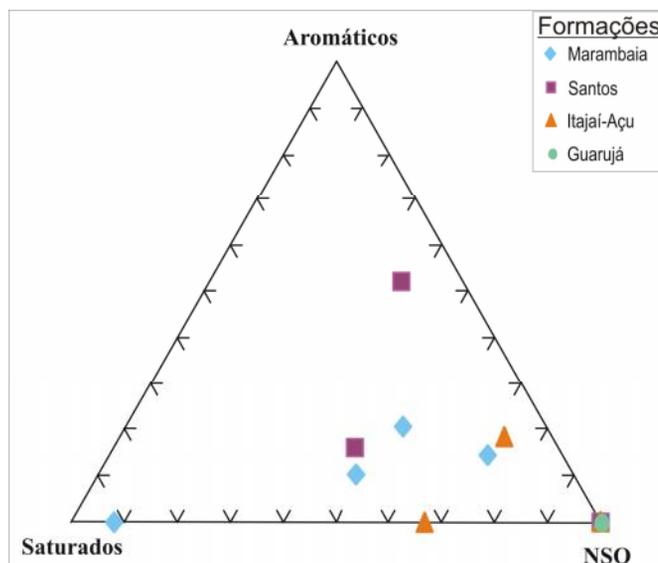


Figura 21: Diagrama mostrando a composição dos betumes quanto às frações de compostos aromáticos, saturados e heterocomponentes (NSO).

A maioria das amostras apresenta predominância de compostos polares (algumas apresentam apenas estes compostos), o que indica matéria orgânica imatura em todas as formações. As amostras 06-287, 06-336 (Fm. Marambaia) e 07-229, 07-235 e 07-243 (FM. Santos) estão enriquecidas na fração de hidrocarbonetos, indicando maior maturação térmica.

4.1.5 Cromatografia Gasosa

A partir dos resultados das análises dos cromatogramas do extrato orgânico, foi possível identificar um padrão bimodal dos normais alcanos (n-alcanos). O padrão de distribuição dos n-alcanos varia na maioria das amostras, o que nos permite inferir um ambiente transicional, com contribuição tanto de matéria orgânica marinha quanto terrestre. Cromatogramas representativos de cada formação são apresentados nas figuras 22 a 25.

Na Fm. Marambaia (Fig. 22) é possível observar uma bimodalidade, com um grupo de predominância dos n-alcenos C₁₄ a C₁₇ e outro com predominância dos n-alcenos C₂₁ a C₂₄. Também é possível observar neste cromatograma a predominância do isoprenóide Pristano sobre o Fitano, indicando ambiente de deposição oxidante.

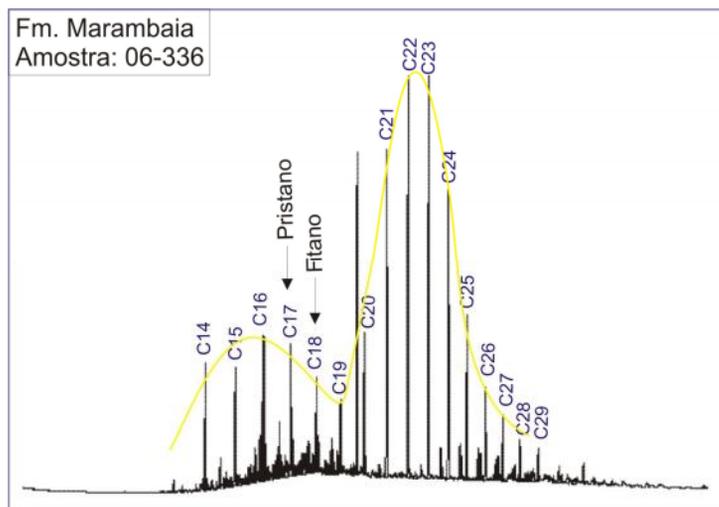


Figura 22: Distribuição dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Marambaia.

A Fm. Santos (Fig. 23 e 24) apresenta duas tendências: alguns cromatogramas apresentam bimodalidade, com predominância dos grupos C₁₅ a C₁₇ e outro grupo com predominância dos n-alcenos C₂₅ a C₂₉ (Fig. 23), enquanto alguns apresentam apenas predominância de C₁₅ a C₁₈, numa distribuição unimodal (Fig. 24). Também é possível observar a predominância do isoprenóide Pristano sobre o Fitano, caracterizando um ambiente com condições mais oxidantes.

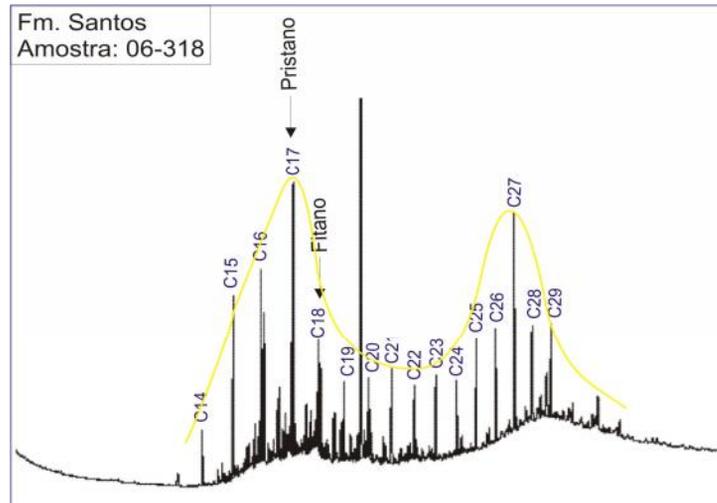


Figura 23: Distribuição bimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Santos.

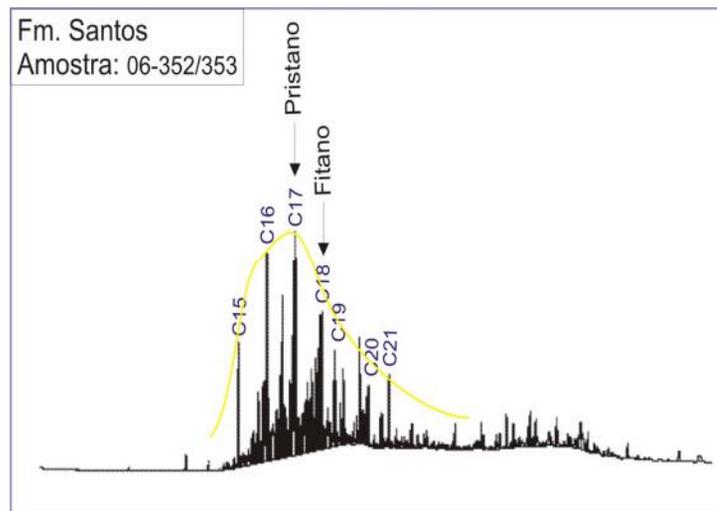


Figura 24: Distribuição unimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Santos.

Na Fm. Itajaí-Açu (Fig. 25) é observada novamente uma bimodalidade, com predominância dos n-alcenos na faixa de C₁₅ a C₁₈ e C₂₂ a C₂₅. Há predominância do isoprenóide Pristano, indicando novamente um ambiente oxidante com mistura de material terrestre e marinho.

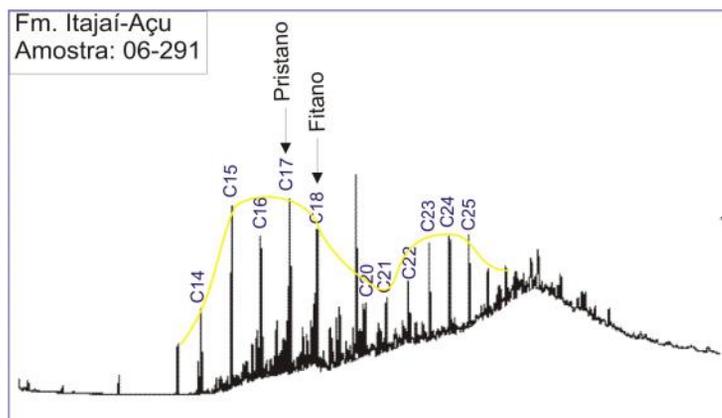


Figura 25: Distribuição bimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Itajaí-Açu.

Para a Fm. Guarujá (Fig. 26) a amostra é unimodal com predominância dos n-alcenos C₂₅ a C₃₀, indicando matéria orgânica de origem terrestre, com leve predominância do isoprenóide Fitano, indicando um ambiente levemente mais redutor que os ambientes observados para as outras formações.

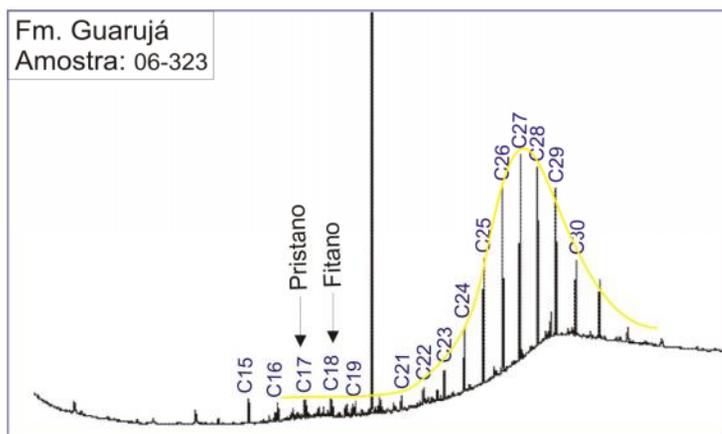


Figura 26: Distribuição unimodal dos hidrocarbonetos saturados na Fm. Guarujá.

As análises dos extratos apresentam um perfil de distribuição dos n-alcenos levemente biodegradados, com elevação da linha de base (*Unresolved Complex Mixture – UCM*).

A razão Prist/Fit indica as condições do paleoambiente deposicional (Prist/Fit > 1 indica ambiente oxidante – terrestre; Prist/Fit < 1 indica ambiente redutor – subaquoso).

O comportamento da razão Prist/Fit para cada formação pode ser observado na figura 27 e na tabela 10, sendo que a Fm. Guarujá não é representada por ter apenas uma amostra analisada. As amostras variam entre 0,24 e 3,40, sendo maior que 1 para a maioria das amostras, caracterizando ambiente deposicional oxidante. Nas amostras 06-301, 06-315, 07-229 não foram identificados os isoprenóides Pristano e Fitano.

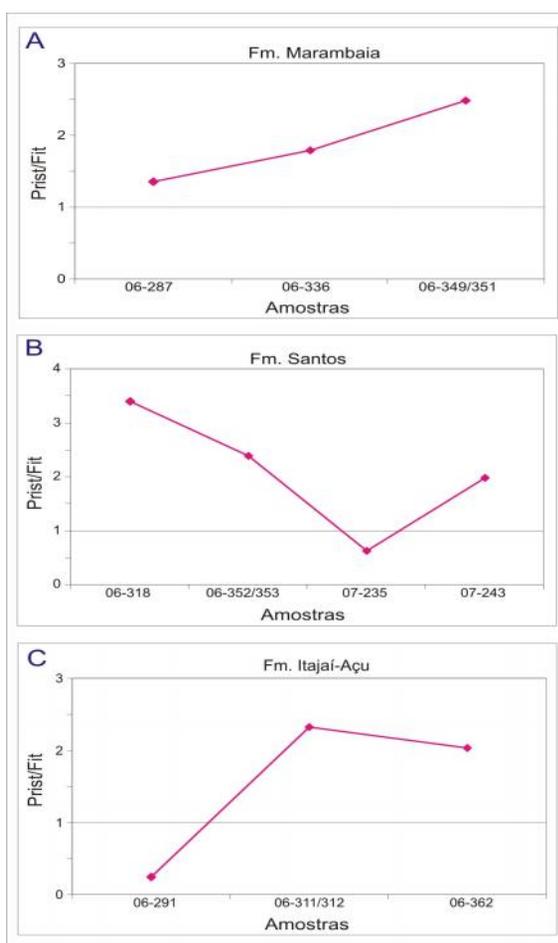


Figura 27: Diagramas da razão Prist/Fit para as formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).

A Fm. Marambaia apresenta razão Prist/Fit sempre maior que 1, indicando ambiente oxidante de sedimentação. Nas formações Santos e Itajaí-Açu predominam extratos orgânicos com razão maior que 1, sendo que

apenas os extratos orgânicos 07-235 e 06-291 mostram valores inferiores a 1, indicando ambiente de sedimentação mais redutor.

As razões $Prist/C_{17}$ e Fit/C_{18} também indicam a maturação do extrato orgânico, uma vez que as razões $Prist/C_{17}$ e $Fit/C_{18} > 1$ indicam material imaturo e razões $Prist/C_{17}$ e $Fit/C_{18} < 1$ indicam material maturo.

Na figura 28 é apresentado o comportamento das razões $Prist/C_{17}$ e Fit/C_{18} para cada formação. A Fm. Guarujá não é representada por ter apenas uma amostra analisada.

A Fm. Marambaia (Fig. 28A, Tabela 10) apresenta comportamento semelhante para as duas razões, sendo $Prist/C_{17} < 1$ para os extratos de duas amostras (06-287 e 06-336) e $Fit/C_{18} < 1$ para as 3 amostras desta Formação (02-287, 06-336 e 06-349/351). Estes resultados indicam matéria orgânica matura para essa formação, porém no início da janela de geração de óleo.

A Fm. Santos (Fig. 28B, Tabela 10) apresenta razões $Prist/C_{17}$ e Fit/C_{18} maiores ou próximas a 1, indicando matéria orgânica imatura, próxima ao início da janela de geração. Para a Fm. Itajaí-Açu (Fig. 28C, Tabela 10) foi encontrada razão $Prist/C_{17} > 1$ para as amostras 06-311/312 e 06-362 e $Fit/C_{18} > 1$ para todas as amostras indicando matéria orgânica imatura. Na única amostra da Fm. Guarujá (Tabela 10) as razões $Prist/C_{17}$ e Fit/C_{18} foram inferiores, porém próximas a 1, indicando matéria orgânica no início da zona de geração de óleo.

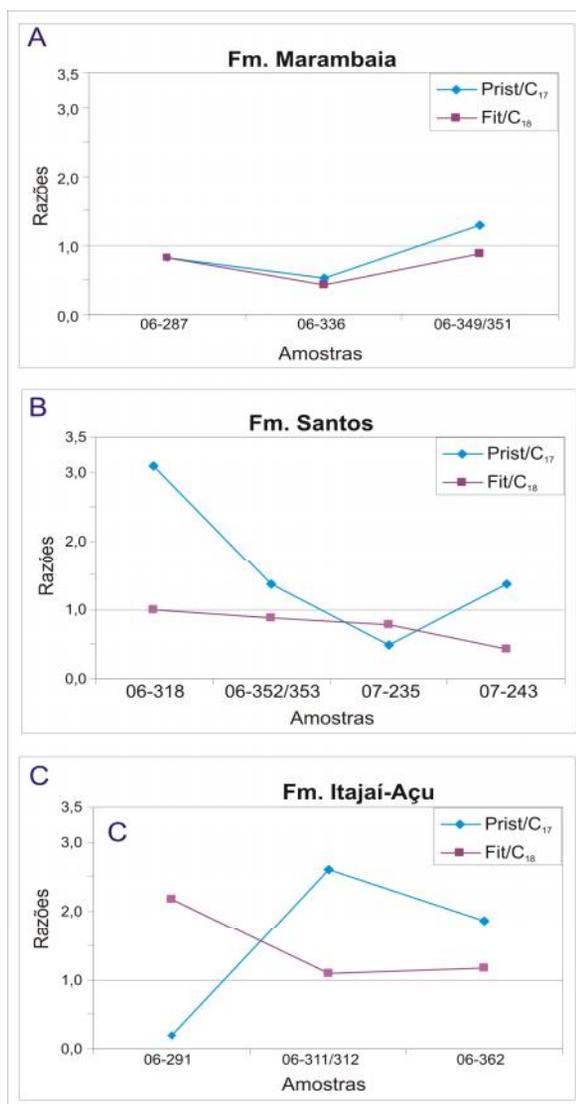


Figura 28: Diagramas das razões Prist/C₁₇ e Fit/C₁₈ nas formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).

A indicação de maturação para os extratos das Fms. Marambaia e Santos através dessas razões contradiz os demais dados geoquímicos (como Tmax), que indicam a presença de matéria imatura. Esse resultado pode ser atribuído à biodegradação da matéria orgânica.

Na figura 29 mostra a correlação das razões Prist/C₁₇ e Fit/C₁₈ com o grau de maturação dos extratos.

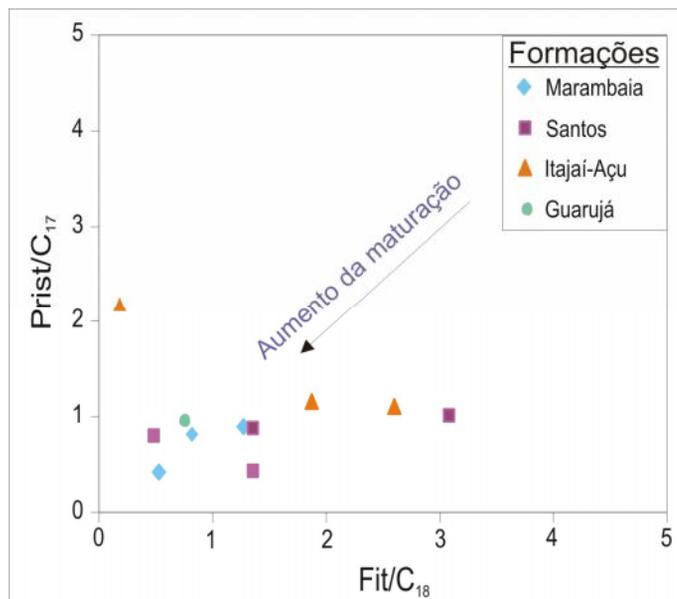


Figura 29: Diagrama relacionando as razões Prist/C₁₇ e Fit/C₁₈ para os extratos orgânicos das formações Marambaia, Santos, Itajaí-Açu e Guarujá.

As razões Prist/C₁₇ e Fit/C₁₈ e a razão Pristano/Fitano dos extratos analisados mostram variações significativas dentro das formações e entre elas, demonstrando diferentes condições de deposição, aporte de matéria orgânica e preservação. Estas condições permitem caracterizar ciclos de deposição oxidantes e outros levemente mais redutores com aporte de matéria orgânica marinha, continental e mista.

4.1.6 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

A identificação dos hopanos (íon m/z 191) e dos esteranos (íon m/z 217), permite a obtenção de informações sobre a origem e a evolução térmica da matéria orgânica, assim como inferem o ambiente deposicional.

Hopanos

Dentre os hopanos identificados por CG-EM, há maior abundância dos terpanos pentacíclicos (C₂₈ a C₃₀) em relação os terpanos tricíclicos (C₂₁ a C₂₄) em todas as amostras. A estrutura predominante é o hopano C₃₀, sendo que apenas as amostras 06-349/351 (Fm. Marambaia), 07-229 e 07-

235 (Fm. Santos) apresentam predomínio do hopano C_{29} . Os homopanos (C_{31} a C_{35}) apresentam uniformidade na sua distribuição na maioria das amostras, sendo o composto C_{31} é mais abundante deste grupo, apresentando de modo geral, $C_{31} > C_{32} > C_{33} > C_{34} > C_{35}$. Também há predomínio dos epímeros S em relação aos epímeros R nos homohopanos.

Nas figuras 30 a 33, são apresentados os fragmentogramas de uma amostra representativa de cada formação. Neles, é possível observar a predominância dos terpanos pentacíclicos sobre os tricíclicos, do composto C_{30} sobre o C_{29} , o comportamento dos homohopanos e também as relações entre os compostos Ts-Tm e $C_{32}S$ - $C_{32}R$, indicadores de maturação.

A Fm. Marambaia (Fig. 30, Tabela 11) apresenta predominância do composto C_{30} , e dos compostos Tm sobre o Ts e $C_{32}S$ sobre o $C_{32}R$ na maioria das amostras.

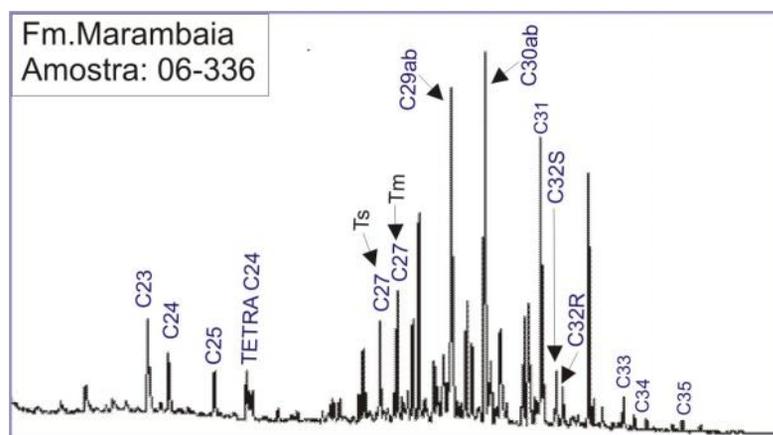


Figura 30: Distribuição dos hopanos na Fm. Marambaia.

A Fm. Santos (Fig. 31, Tabela 11) apresenta predominância do terpano pentacíclico C_{30} sobre o C_{29} e do composto Tm sobre o Ts. A maioria das amostras tem predomínio de $C_{32}R$ sobre o $C_{32}S$, enquanto em algumas predomina o $C_{32}S$ sobre o $C_{32}R$ (07-235 e 07-243).

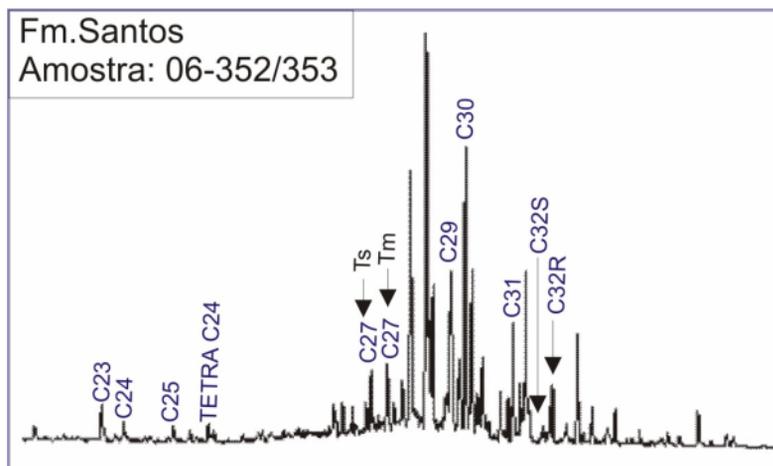


Figura 31: Distribuição dos hopanos na Fm. Santos.

A Fm. Itajaí-Açu (Fig. 32, Tabela 11) apresenta predomínio dos compostos C_{30} sobre C_{29} . Um extrato orgânico apresenta predominância do composto Tm sobre o Ts e dos compostos $C_{32}R$ sobre $C_{32}S$ (06-362). Outras, no entanto, $C_{32}S$ predominando sobre o $C_{32}R$ (06-291 e 06-311/312).

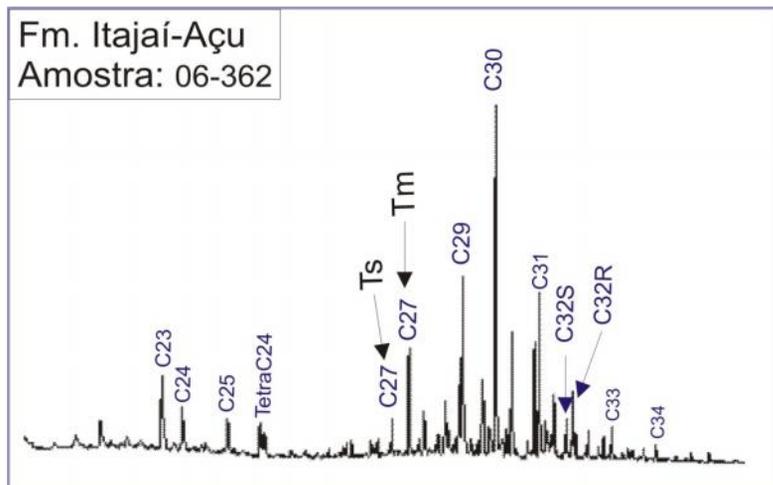


Figura 32: Distribuição dos hopanos na Fm. Itajaí-Açu.

A Fm. Guarujá (Fig. 33, Tabela 11) apresenta o mesmo comportamento já observado nas outras formações: predominância de C_{30} sobre C_{29} e de Tm sobre Ts, assim como de $C_{32}S$ sobre $C_{32}R$.

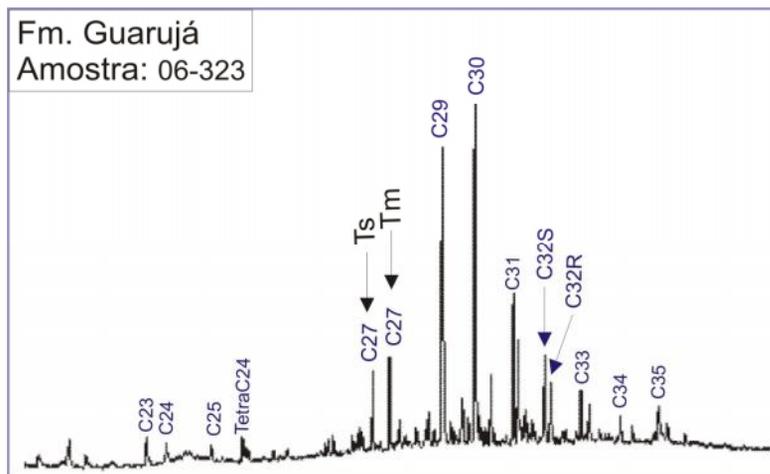


Figura 33: Distribuição dos hopanos na Fm. Guarujá.

Os compostos Ts, Tm, C₃₂S e C₃₂R merecem atenção especial, pois são indicadores de maturação térmica. Quando os compostos Tm predominam sobre os Ts, o extrato orgânico é considerado imaturo, pois o aumento da maturação promove a isomerização do composto Tm para o Ts (mais estável), fazendo com o material maturo fique mais enriquecido nos compostos Ts. O mesmo ocorre para os compostos C₃₂S e C₃₂R, sendo a configuração S mais estável e mais abundante com o aumento da maturação do que a configuração R, que é aquela sintetizada pelos organismos vivos. Portanto, as razões $Ts/(Tm+Ts)$ e $C_{32}S/(C_{32}S+C_{32}R)$ β indicam aumento da maturação do extrato orgânico com o aumento destas razões. O comportamento destas razões nas diferentes formações pode ser observado nos gráficos da figura 34, nos fragmentogramas das figuras 30 a 33 e na tabela 11.

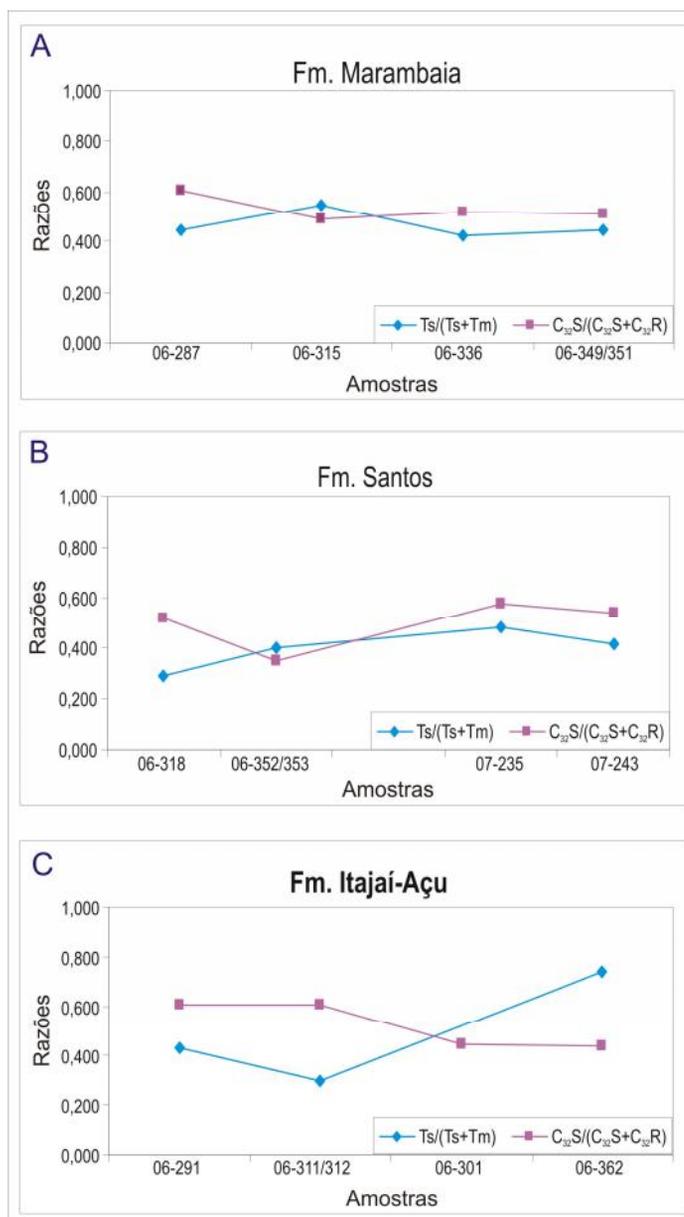


Figura 34: Comportamento das razões $Ts/(Tm+Ts)$ e $C_{32}S/(C_{32}S+C_{32}R)$ β nas formações Marambaia (A), Santos (B) e Itajaí-Açu (C).

As Fm. Marambaia (Fig. 34A) e Santos (Fig. 34B) apresentam comportamento semelhante para as duas razões, sendo $C_{32}S/(C_{32}S+C_{32}R)$ inferior na maior parte das amostras (Tabela 11). A Fm. Itajaí-Açu (Fig. 34C) apresenta maior variação que as outras formações, porém também com alguma tendência de menores valores para as razões $C_{32}S/(C_{32}S+C_{32}R)$.

Peters & Moldowan (1993) indicam os valores entre 0,57 e 0,62 como um momento de equilíbrio na geração de óleo, devido à diminuição do composto $C_{32}R$ para o isômero mais estável $C_{32}S$ durante o processo de diagênese. É possível observar na figura 34 e na tabela 11 que algumas das amostras encontram-se dentro deste intervalo (06-287, 06-291, 06-311/312 e 07-235), o que as colocaria dentro da janela de geração de óleo. No entanto, a maioria das amostras está de acordo com os de Pirólise *Rock Eval*, que indicam matéria orgânica imatura para as formações estudadas.

Nos fragmentogramas (Fig. 30 a 33) foi possível observar uma contradição entre as duas razões: a maioria das amostras apresentou predominância dos compostos T_m sobre T_s , o que indica matéria orgânica imatura. Os compostos $C_{32}S$ e $C_{32}R$, no entanto, apresentaram comportamento distinto: houve predomínio de $C_{32}S$ sobre $C_{32}R$ em muitas das amostras, o que indica matéria orgânica madura, o que contradiz os resultados geoquímicos para maturação já apresentados.

Esteranos

Dentre os esteranos identificados pela CG-EM, através razão m/z 217 para as amostras em estudo, os biomarcadores mais importantes são o C_{27} , C_{28} e C_{29} , usados para estabelecer a origem da matéria orgânica de uma rocha geradora. A predominância de esterano C_{27} indica matéria orgânica de origem marinha. O esterano C_{28} indica material de origem lacustres e a predominância do esterano C_{29} é usada como um indicador de vegetais terrestres.

No diagrama ternário da figura 35, estão plotadas as concentrações (em %) dos compostos C_{27} , C_{28} e C_{29} em configuração , para a identificação da origem do extrato orgânico. Pode-se observar nesse diagrama e na tabela 12 que não há predominância de um componente específico, indicando mistura entre material de origem terrestre e marinha. Algumas amostras apresentaram predominância de um dos compostos, porém a maioria delas indica mistura de matéria orgânica. Isto também pode

ser observado nos fragmentogramas dos esteranos representativos de cada formação.

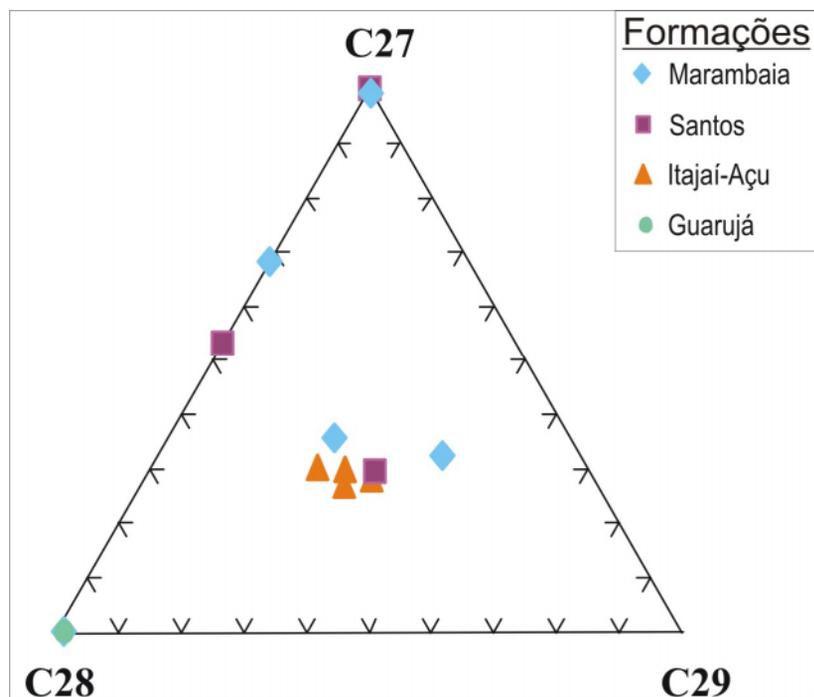


Figura 35: Diagrama ternário mostrando as relações C_{27} , C_{28} e C_{29} (em porcentagem), indicando mistura de material terrestre e marinho.

Na Fm. Marambaia (Fig. 36 e 37, Tabela 12) algumas amostras apresentam altas e semelhantes abundâncias de C_{27} , C_{28} e C_{29} , e outras apresentam predominância de C_{27} , porém C_{28} e C_{29} são também bastante representativos, indicando um ambiente de deposição transicional.

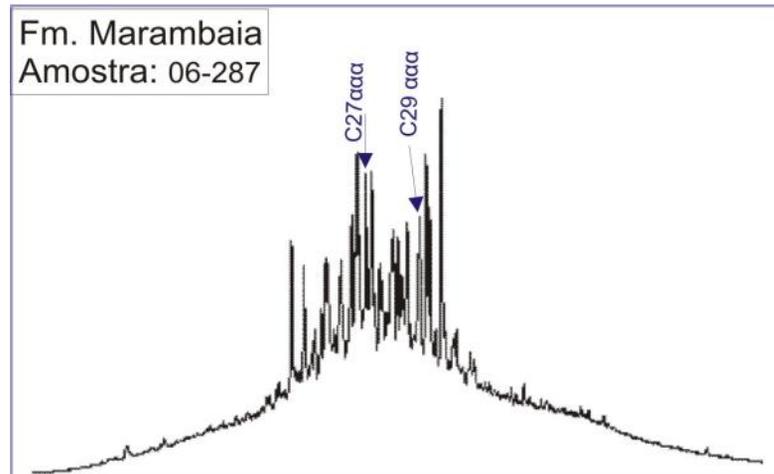


Figura 36 - Distribuição dos esteranos da Fm. Marambaia.

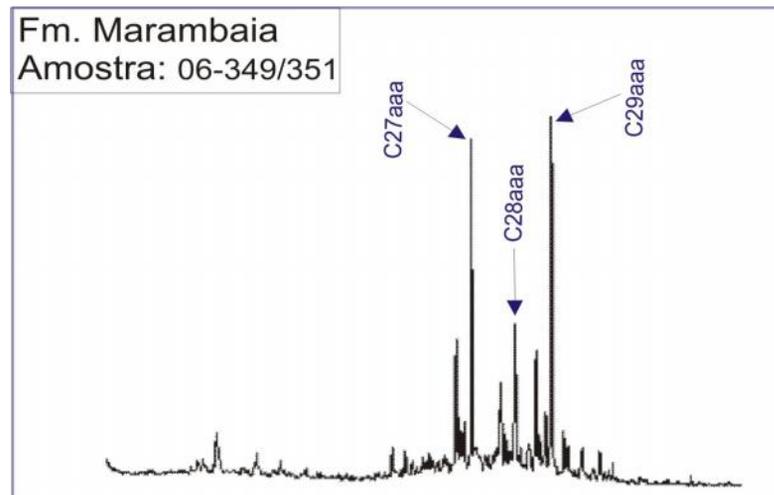


Figura 37: Distribuição dos esteranos da Fm. Marambaia.

Na Fm. Santos (Fig. 38, Tabela 12) novamente algumas amostras apresentam altas e semelhantes abundâncias de C_{27} e C_{29} , e outras apresentam predominância de C_{27} (06-352, 07-229), porém C_{28} e C_{29} são também bastante representativos, e predominantes nas amostras 06-318 e 07-243, indicando novamente um ambiente deposicional transicional.

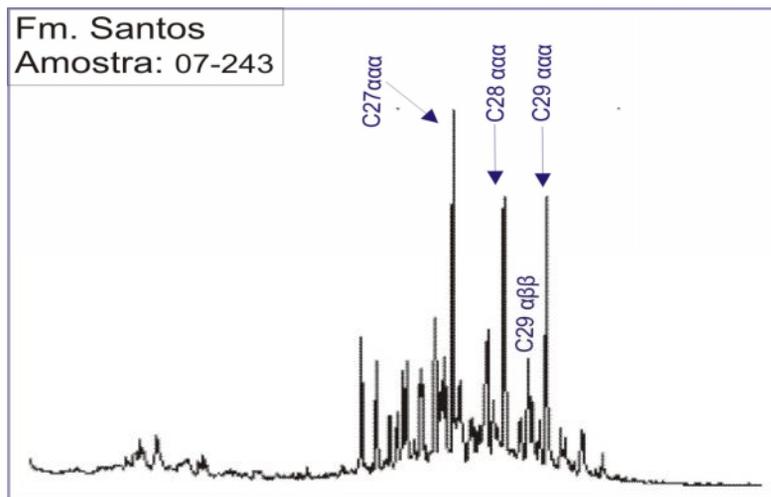


Figura 38: Distribuição dos esteranos da Fm. Santos.

Na Fm. Itajaí-Açu (Fig. 39 Tabela 12) o mesmo comportamento é observado, com forte abundância dos 3 compostos com predomínio do esterano C₂₈.

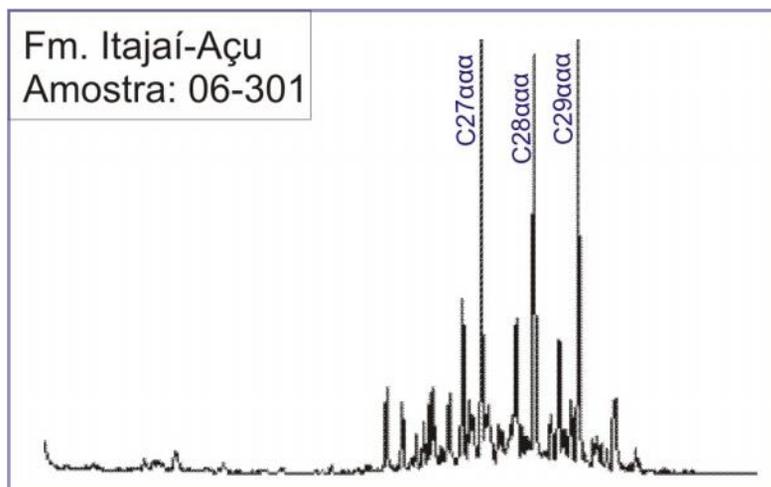


Figura 39: Distribuição dos esteranos da Fm. Itajaí-Açu.

A Fm. Guarujá (Fig. 40, Tabela 12) apresenta padrões semelhantes para C₂₇, C₂₈ e C₂₉, indicando ambiente deposicional transicional.

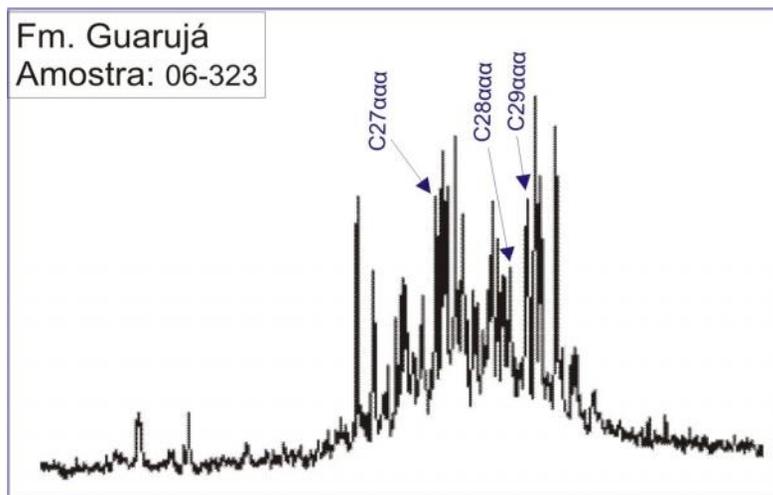


Figura 40: Distribuição dos esteranos da Fm. Guarujá.

As relações que determinam o grau de maturação da matéria orgânica em função das concentrações de esteranos, razão da concentração relativa do epímero S em relação ao R para o C₂₉ esterano e das concentrações relativa entre as configurações ββ e αα são as razões $(C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R))$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \alpha\alpha)$.

Segundo Mackenzie *et al.* (1982) e Seifert & Moldowan. (1986), valores menores que 0,5 para as estas razões são indicativos de matéria orgânica imatura. A relação entre as razões $(C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R))$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \alpha\alpha)$ é mostrada na figura 41 e na tabela 12. Os valores da razão $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ varia entre 0,09 e 0,31 e para a razão $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \alpha\alpha)$ varia entre 0,28 e 0,36, caracterizando uma matéria orgânica imatura. Algumas amostras não foram plotadas por não apresentarem algum dos compostos envolvidos nas razões, tornando o resultado incorreto.

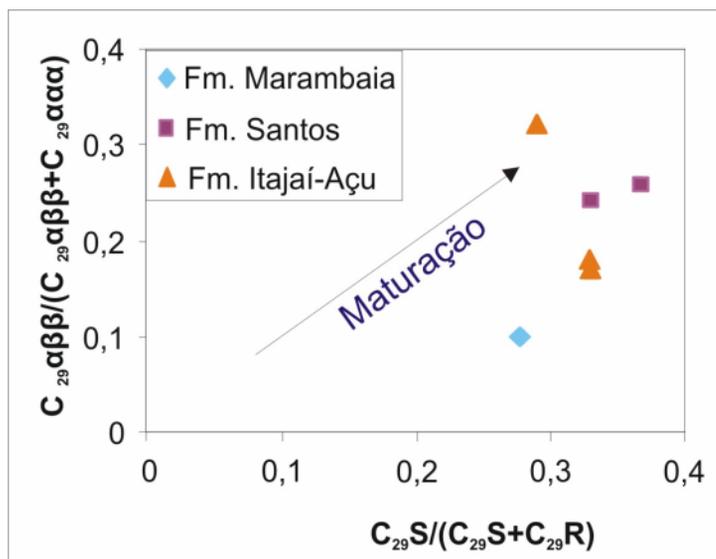


Figura 41: Correlação entre as razões $(C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R))$ e $(C_{29}\beta/(C_{29}\beta+C_{29}\alpha\alpha))$, indicando matéria orgânica imatura.

4.2 Petrologia Orgânica

Os resultados obtidos pela petrologia orgânica estão sumarizados na tabela 13 (em anexo) e, na sua maioria, indicam matéria orgânica imatura composta basicamente por matéria orgânica amorfa, palinomorfos e matéria orgânica continental, tais como fitoclastos.

4.2.1. Reflectância da Vitrinita

A Reflectância da Vitrinita foi realizada em *plugs* de concentrado de querogênio e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 13. A quantidade de pontos medidos em cada *plug* variou de 9 a 40, pois a matéria orgânica dispersa contém geralmente poucas partículas de vitrinita.

Para as formações Marambaia (Fig. 42A) e Santos (Fig. 42B) os valores médios de reflectância da vitrinita encontrados variaram entre 0,42 a 0,54% e 0,45 a 0,47%, respectivamente. Apenas duas amostras da Fm. Marambaia (06-288 e 06-331) apresentaram $R_o\%$ acima de 0,5%. Como pode ser observado na figura 42 e na tabela 13, estes valores caracterizam

as duas formações como imaturas, próximas ao início da janela de geração de óleo, de acordo com os resultados obtidos pelo parâmetro geoquímico Tmax.

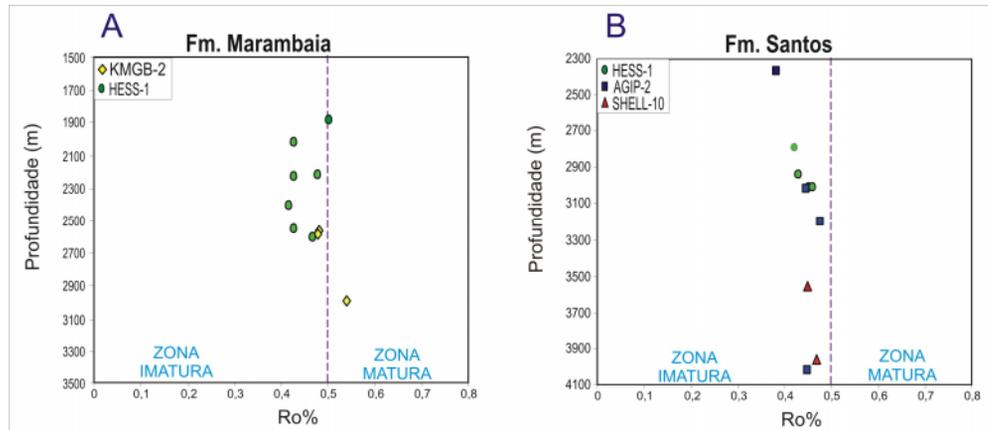


Figura 42: Reflectância da vitrinite (Ro%) vs. profundidade para as formações Marambaia (A) e Santos (B).

As Fms. Itajaí-Açu (Fig. 43A) e Guarujá apresentaram valores de reflectância da vitrinite entre 0,51 a 0,62% e 0,49 e 0,63%, respectivamente, o que caracteriza a matéria orgânica destas formações no início da janela de geração. Este resultado está de acordo com dados geoquímicos como o Tmax, que também indica matéria orgânica próxima ao início da janela de geração.

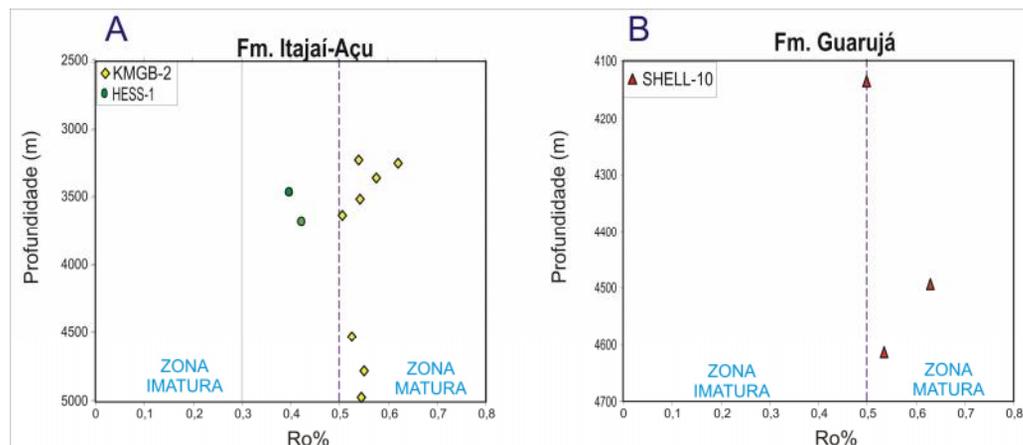


Figura 43: Reflectância da vitrinite (Ro%) vs. profundidade para as formações Itajaí-Açu (A) e Guarujá (B).

4.2.2. Palinofácies

Todas as amostras dos quatros poços estudados apresentaram predominância de MOA (> 95%), com uma pequena contribuição de fitoclastos e palinomorfos. Não foram encontrados esporos ou pólenes nas amostras, o que inviabilizou a obtenção do Índice de Coloração de Esporos, parâmetro utilizado para a definição da maturação da matéria orgânica.

A Fm. Marambaia (Fig. 44, Tabela 13) possui mais de 98% de MOA, com pequena contribuição de fitoclastos (opacos e não opacos) e palinomorfos (algas) no poço KMGB-2 e apenas de fitoclastos (não opacos) no poço HESS-1. A MOA apresenta-se na forma de grumos, de coloração bege a marrom, com pequenas partículas opacas dispersas, possivelmente pirita. A fluorescência é fraca, amarelo-alaranjada, indicando matéria orgânica imatura, próxima ao início da janela de geração de óleo.

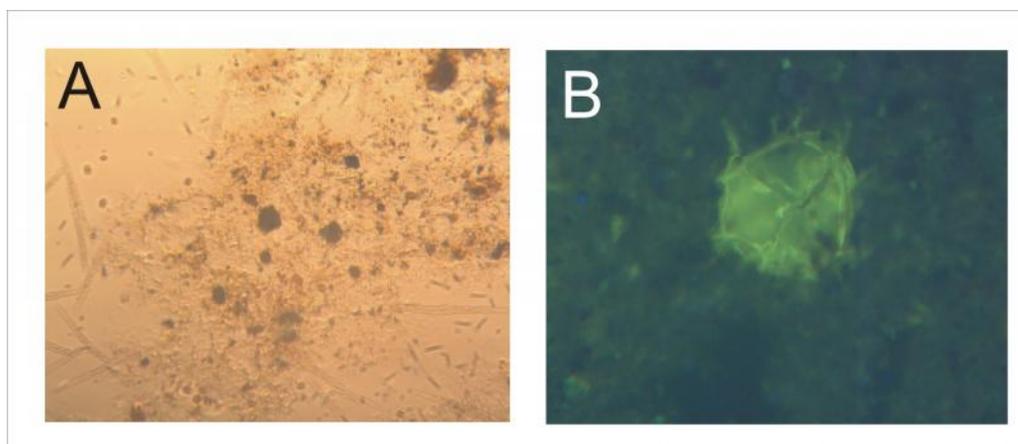


Figura 44: Fotomicrografia da matéria orgânica observada na Fm. Marambaia. A – MOA da amostra 06-342/343, (2207m de profundidade); B – Dinoflagelado da amostra 06-288 (2992m de profundidade)

A Fm. Santos (Fig. 45, Tabela 13) apresenta mais de 95% de MOA, de granulação fina e coloração bege a marrom, com pequena contribuição de fitoclastos (opacos e não opacos) e palinomorfos (algas). Pequenas partículas opacas dispersas foram observadas, tratando-se possivelmente de pirita. A fluorescência é fraca, amarelo-alaranjada, indicando matéria orgânica imatura, próxima ao início da janela de geração de óleo.

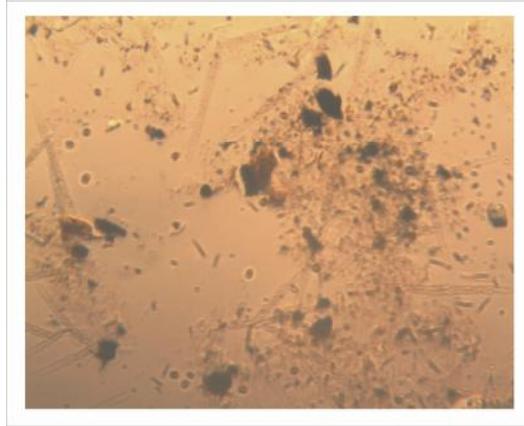


Figura 45: Fotomicrografia da MOA da Fm. Santos (amostra 07-227, 2367m de profundidade)

A Fm. Itajaí-Açu (Fig. 46, Tabela 13) é formada por mais de 97% de MOA, granular fina, mais clara, e menos grumosa e abundante do que nas formações Santos e Marambaia. Apresenta ainda pequenas partículas opacas dispersas na MOA (possivelmente pirita). No poço KMGB-2, a MOA torna-se menos abundante com o aumento da profundidade. A fluorescência é fraca amarelo-alaranjada a ausente, indicando matéria orgânica imatura e pouco preservada, próxima ao início da janela de geração de óleo. No poço HESS-1, a fluorescência é ausente, indicando degradação da matéria orgânica por oxidação.

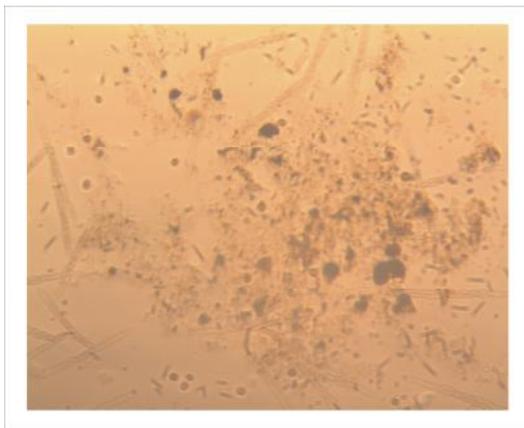


Figura 46: Fotomicrografia da MOA da Fm. Itajaí-Açu (amostra 06-294, 3352m de profundidade)

A Fm. Guarujá (Fig. 47, Tabela 13) possui de 95 a 100% de MOA, com pequena contribuição de fitoclastos (não opacos) e palinórfos em duas amostras (06-322 e 06-325). A MOA é granular fina, de coloração bege a marrom muito escuro e sem fluorescência, indicando pouca preservação da matéria orgânica.

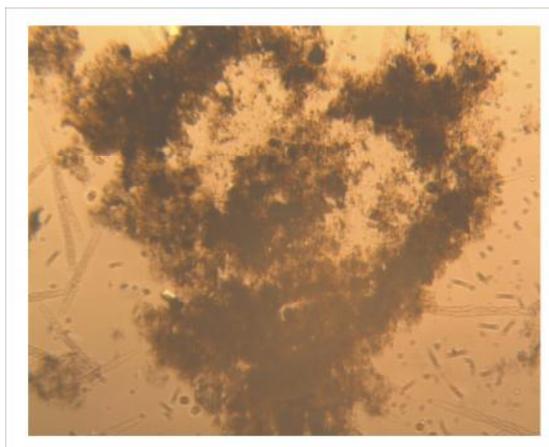


Figura 47: Fotomicrografia da MOA da Fm. Guarujá (amostra 06-352, 4495m de profundidade)

V. Conclusões

A integração da geoquímica com a petrologia permitiu a caracterização da matéria orgânica e a avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos de cada formação estudada.

Os folhelhos da Fm. Marambaia apresentam conteúdo de carbono orgânico regular a bom, formados por querogênio tipo III e II/III. São constituídos por matéria orgânica de origem continental e marinha biodegradadas (bimodalidade dos cromatogramas e elevação da linha de base). Petrograficamente apresentam predomínio de matéria orgânica amorfa (>98%), com menor contribuição de fitoclastos, e baixa fluorescência, indicativos da biodegradação por oxidação da matéria orgânica amorfa. São classificados como imaturos tanto por parâmetros geoquímicos (T_{max} , razões $T_s/(T_s+T_m)$, $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \quad)$) quanto petrográficos (Reflectância da Vitritina). A alta abundância tanto do esterano C_{27} quanto do C_{29} indica ambiente deposicional transicional entre terrestre e marinho, de condições oxidantes.

Os folhelhos da Fm. Santos apresentam conteúdo de carbono orgânico pobre a regular, sendo formados por querogênio tipo III e II/III. São constituídos por matéria orgânica continental e marinha levemente biodegradada e apresentam predomínio de matéria orgânica amorfa (>95%), e baixa fluorescência. São classificados como imaturos tanto por parâmetros geoquímicos (T_{max} , razões $T_s/(T_s+T_m)$, $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \quad)$) quanto petrográficos (Reflectância da Vitritina). O ambiente deposicional sugerido é o transicional entre terrestre e marinho,

(abundâncias semelhantes dos esteranos C_{27} e C_{29}), de condições oxidantes.

Os folhelhos da Fm. Itajaí-Açu possui conteúdo de carbono orgânico regular a bom, formados por querogênio tipo III. São petrograficamente constituídos por matéria orgânica amorfa (>97%), com fluorescência fraca, de origem continental e marinha. São classificados como imaturos pelos parâmetros geoquímicos (T_{max} , razões $T_s/(T_s+T_m)$, $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \alpha\alpha)$), no entanto pela reflectância da vitrinita encontram-se no início da janela de geração de óleo. O ambiente deposicional é transicional entre terrestre e marinho (predominância dos esteranos C_{27} e C_{29}), de condições de deposição oxidantes.

Os folhelhos da Fm. Guarujá possuem conteúdo de carbono orgânico regular, constituídos por querogênio tipo III. Formados por mais de 95% de matéria orgânica amorfa, não apresentam fluorescência. São classificados como imaturos pelos parâmetros geoquímicos (T_{max} , razões $T_s/(T_s+T_m)$, $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ e $C_{29} \beta\beta/(C_{29} \beta\beta+C_{29} \alpha\alpha)$), mas os resultados de reflectância da vitrinita indicam matéria orgânica madura, no início da janela de geração de óleo. O ambiente deposicional é transicional entre terrestre e marinho (distribuição semelhante dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29}), com condições de deposição levemente mais redutoras que as outras formações.

As contradições apresentadas entre os parâmetros geoquímicos indicadores de maturação $T_s/(T_s+T_m)$ e $C_{32}S/(C_{32}S+C_{32}R)$ podem ser devidos ao tipo de litologia, pois rochas siliciclásticas podem mascarar os resultados do parâmetro T_m . Outra explicação possível é a contaminação dessas rochas por óleos migrados de outras rochas geradoras.

A elevação da linha de base observada em todos os cromatogramas é indicativa de biodegradação do extrato orgânico, também indicada pela predominância de matéria orgânica amorfa com fluorescência fraca a ausente.

Baseado nos resultados de geoquímica e petrologia, a matéria orgânica de todas as formações estudadas é imatura e apresenta baixo potencial de geração de hidrocarbonetos.

VI. Referências Bibliográficas

- Combaz, A. 1964. Les palinofacoès. **Revue de Micropaléotologie**, 7:205-218 apud Mendonça Filho, J. G. & Menezes, T. R. 2001. **Curso de Palinofácies e Fácies Orgânicas**. UFRJ, Rio de Janeiro, 114p.
- Espitalié, J.; Laporte, J.L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J. & Boutefeu, F., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Revue Institut Français du Pétrole** 32: 23–42.
- Franco, N.V.R. 2007. **Caracterização geoquímica e petrográfica dos produtos da hidropirólise (rocha hidropirolisada, betume e óleo expulso) em rochas geradoras de petróleo das bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tese de doutorado. 189p.
- Gibbons, M. J.; Williams, A. K.; Piggott, N. & Williams, G. M. 1983. Petroleum Geochemistry of the Southern Santos Basin, offshore Brazil. **Journal of the Geological Society**, 140 (3):423-430.
- González, M. B. 2002. **Petrografia e geoquímica orgânica das rochas geradoras de hidrocarbonetos nas formações Constancia e Cinfuentes, Jurássico Superior da Bacia da Margem Continental**

- Cubana**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 113p.
- Hunt, J.M. 1979. **Petroleum Geochemistry and Geology**. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 617p.
- Killops, S. D. & Killops, V. J. 1994. **An Introduction to Organic Geochemistry**. Longman, Scientific & technical. New York, 265p.
apud Silva, C. G. A. 2007. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 211p.
- Macedo, J. M. 1989. Evolução tectônica da Bacia de Santos e áreas continentais adjacentes. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, 3 (3):159-173.
- Mackenzie, A. S.; Brassell, S. C.; Eglinton, G. & Maxwell, J. R. 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. **Science**, 217:429-504
apud González, M. B. 2002. **Petrografia e geoquímica orgânica das rochas geradoras de hidrocarbonetos nas formações Constancia e Cinfuentes, Jurássico Superior da Bacia da Margem Continental Cubana**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 113p.
- Mendonça Filho, J. G. & Menezes, T. R. 2001. **Curso de Palinofácies e Fácies Orgânicas**. UFRJ, Rio de Janeiro, 114p.

- Mio, E.; Chang, H. K. & Corrêa, F. S. 2005. Integração de métodos geofísicos na modelagem crustal da Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geofísica**, **23** (3):275-284.
- Modica, C. J. & Brush, E. R. 2004. Postrift sequence stratigraphy, paleogeography, and fill history of the deep-water Santos Basin, offshore southeast Brazil. **AAPG Bulletin**, **88** (7):923-945.
- Mohriak, W. U. 2003. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira. In: Bizzi, L. A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M. & Gonçalves, J. H. (eds.). **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Textos, Mapas e SIG**. CPRM, Brasília. 1 CD-ROM. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=790&sid=9>>. Acesso em: 27 nov. 2007.
- Pereira, M. J. & Feijó, F. 1994. A Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, **8** (1):219-234.
- Pereira, M. J.; & Macedo, J. M. 1990. A Bacia de Santos: Perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, **4** (1):3-11.
- Peters, K. E. & Cassa, M. R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon, L.B, and Dow, W.G., **The Petroleum System – from source to trap: AAPG Memoir 60**: 93-120.
- Peters, K. E. & Moldowan, J. M. 1993. **The biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. Prentice Hall, New Jersey.

Rohrback, B. J., 1983. In: Bjoroy, M. et al (eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley Chichester, p. 39-48 *apud* Silva, C. G. A. 2007. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 211p.

Schiefelbein, C. F.; Zumberge, J. E.; Cameron, N. C. & Brown, S. W. 2000. Geochemical comparison of crude oils along the South Atlantic margins. In: **Petroleum Systems of South Atlantic Margins**: AAPG Memoir 73: 15-26.

Sfeiter, W. K & Moldowan, J. M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R. B. (Ed.) **Biological Markers in Sedimentary Record**. Elsevier, p. 261-290 *apud*

Silva, C. G. A. 2007. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 211p.

Tissot, B. P. & Welte, D.H. 1984. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2nd Edition. New York, 699p.

Tyson, R. V. 1995. **Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies**. Champan & Hall, London. 615p.

Waples, D. W. & Machihara, T. 1991. **Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology**. Amer. Assn. of Petroleum Geologists, 91p

Waples, D. W. 1985. **Geochemistry in petroleum exploration**. International Human Resources Development Corporation. Boston, 232p.

Anexo 1 – Tabelas

Tabela 2 - Parâmetros geoquímicos que indicam o potencial de Petróleo de uma rocha geradora imatura (Peters & Cassa, 1994).

Potencial Petróleo	Matéria Orgânica			Betume		Hidrocarbonetos (ppm)
	COT (% peso)	Rock Eval		(% peso)	(ppm)	
		S1 ^a	S2 ^b			
Pobre	0-0,5	0-0,5	0-2,5	0-0,05	0-500	0-300
Regular	0,5-1	0,5-1	2,5-5	0,05-0,10	500-1000	300-600
Bom	1-2	1-2	5-10	0,10-0,20	1000-2000	600-1200
Muito Bom	2-4	2-4	10-20	0,20-0,40	2000-4000	1200-2400
Excelente	>4	>4	>20	>0,40	>4000	>2400

Tabela 3 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o tipo de querogênio (qualidade) e o caráter dos produtos expelidos (Peters & Cassa, 1994).

Tipo de Querogênio	IH (mg HC/g COT)	S2/S3	H/C atômica	Principal produto expelido no pico de maturação
I	> 600	> 15	> 1,5	Óleo
II	300-600	10-15	1,2-1,5	Óleo
II/III	200-300	5-10	1,0-1,2	Mistura de óleo e gás
III	50-200	1-5	0,7-1,0	Gás
IV	< 50	< 1	< 0,7	Nenhum

Tabela 4 - Parâmetros geoquímicos que descrevem o nível de maturação térmica (Peters & Cassa, 1994).

Estágio de maturação termal para o óleo	Maturação		Geração	
	Ro (%)	Tmax (°C)	Betume (mg/g rocha)	IP [S1/(S1+S2)]
Imaturo	0,2-0,6	< 435	< 50	< 0,10
Maturo				
Inicial	0,6-0,65	435-445	50-100	0,10-0,15
Pico	0,65-0,9	445-450	100-250	0,25-0,40
Final	0,9-1,35	450-470	-	> 0,40
Pós-maturo	> 1,35	> 470	-	-

Tabela 5 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-KMGB-2-SPS.

Amostra	Prof. (m)	Formação	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP
06-281	2209,5	Marambaia	0,55	0,42	0,27	3,86	358	49	702	0,61
06-282	2515,5	Marambaia	0,54	0,35	0,40	1,51	387	74	280	0,47
06-283	2551,5	Marambaia	0,77	0,20	0,37	1,60	399	48	208	0,35
06-284	2560,5	Marambaia	0,94	0,20	0,41	2,19	393	44	233	0,33
06-285	2569,5	Marambaia	0,77	0,21	0,33	2,46	380	43	319	0,39
06-286	2578,5	Marambaia	1,02	0,24	0,47	2,28	402	46	224	0,34
06-287	2983,5	Marambaia	0,89	0,22	0,89	2,36	416	100	265	0,2
06-288	2992,5	Marambaia	0,92	0,21	0,74	2,21	417	80	240	0,22
06-289	3001,5	Marambaia	0,85	0,19	0,66	2,26	416	78	266	0,22
06-290	3226,5	Itajai-Açu	0,90	0,17	0,80	1,54	423	89	171	0,18
06-291	3235,5	Itajai-Açu	0,81	0,19	0,94	1,49	421	116	184	0,17
06-292	3244,5	Itajai-Açu	0,78	0,11	0,42	1,53	424	54	196	0,21
06-293	3343,5	Itajai-Açu	0,75	0,20	0,58	1,30	420	77	173	0,26
06-294	3352,5	Itajai-Açu	0,74	0,22	0,72	1,39	423	97	188	0,23
06-295	3416,5	Itajai-Açu	0,65	0,15	0,42	1,15	422	65	177	0,26
06-296	3496,5	Itajai-Açu	0,71	0,17	0,61	1,12	422	86	158	0,22
06-297	3505,5	Itajai-Açu	0,96	0,26	1,32	1,36	428	138	142	0,16
06-298	3622,5	Itajai-Açu	0,80	0,23	1,17	0,96	423	146	120	0,16
06-299	3631,5	Itajai-Açu	0,89	0,18	1,10	0,71	421	124	80	0,14
06-300	4009,5	Itajai-Açu	0,92	0,20	0,44	0,85	419	48	92	0,31
06-301	4306,5	Itajai-Açu	0,90	0,31	0,98	1,07	425	109	119	0,24
06-302	4468,5	Itajai-Açu	1,07	0,31	1,26	1,31	430	118	122	0,2
06-303	4531,5	Itajai-Açu	1,04	0,33	1,25	1,32	430	120	127	0,21
06-304	4771,5	Itajai-Açu	0,94	0,28	1,29	0,90	435	137	96	0,18
06-305	4774,5	Itajai-Açu	0,94	0,22	1,07	1,02	435	114	109	0,17
06-306	4777,5	Itajai-Açu	0,86	0,25	1,18	1,01	433	137	117	0,17
06-307	4780,5	Itajai-Açu	0,84	0,36	1,45	1,11	432	173	132	0,2
06-308	4783,5	Itajai-Açu	1,00	0,35	1,31	1,07	430	131	107	0,21
06-309	4786,5	Itajai-Açu	1,04	0,35	1,39	1,15	430	134	111	0,2
06-310	4789,5	Itajai-Açu	0,97	0,32	1,28	1,17	433	132	121	0,2
06-311	4792,5	Itajai-Açu	1,00	0,35	1,51	1,15	431	151	115	0,19
06-312	4888,5	Itajai-Açu	0,80	0,16	0,66	0,82	431	83	102	0,2
06-313	4906,5	Itajai-Açu	0,78	0,23	1,22	0,80	436	156	103	0,16
06-314	4972,5	Itajai-Açu	0,93	0,24	1,26	1,23	434	135	132	0,16

COT - % em peso; S1 – mg HC/g rocha; S2 – mg HC/g rocha; S3 – mg CO₂/g rocha; Tmax - °C; IH – mg HC/G COT; IO – mg CO₂/g COT.

Tabela 6 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-AGIP-2-RJS.

Amostra	Prof. (m)	Formação	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP
07-226	2265	Santos	0,31	1,56	0,73	3,65	328	235	1177	0,68
07-227	2367	Santos	0,57	1,17	1,80	2,13	352	316	374	0,39
07-228	2439	Santos	0,3	0,61	0,45	2,08	332	150	693	0,58
07-229	2559	Santos	4,02	12,88	23,79	3,23	431	592	80	0,35
07-230	2655	Santos	4,5	19,59	28,00	0,98	432	622	22	0,41
07-231	2811	Santos	1,57	3,57	6,65	1,27	424	424	81	0,35
07-232	2895	Santos	0,37	0,78	1,15	1,66	362	311	449	0,4
07-233	3021	Santos	0,99	1,54	1,82	2,18	417	184	220	0,46
07-234	3099	Santos	0,58	0,62	1,08	2,12	415	186	366	0,36
07-235	3201	Santos	0,86	1,16	2,04	3,47	424	237	403	0,36
07-236	3363	Santos	0,4	0,75	0,88	2,17	420	220	543	0,46
07-237	3441	Santos	0,57	1,42	1,19	1,52	418	209	267	0,54
07-238	3501	Santos	0,75	1,39	1,47	1,54	420	196	205	0,49
07-239	3621	Santos	0,45	0,92	1,00	1,79	421	222	398	0,48
07-240	3687	Santos	0,41	0,80	1,01	1,60	428	246	390	0,44
07-241	3771	Santos	0,27	0,59	0,67	1,39	384	248	515	0,47
07-242	3903	Santos	0,48	0,67	0,89	1,96	424	185	408	0,43
07-243	4023	Santos	0,51	0,22	0,91	0,98	426	178	192	0,19

COT - % em peso; S1 – mg HC/g rocha; S2 – mg HC/g rocha; S3 – mg CO₂/g rocha; Tmax - °C; IH – mg HC/G COT; IO – mg CO₂/g COT.

Tabela 7 - Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-HESS-1-RJS.

Amostra	Prof. (m)	Formação	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP
06-329	1710,5	Marambaia	0,56	0,68	1,60	5,01	360	286	895	0,3
06-330	1755,5	Marambaia	0,64	2,39	0,88	2,20	360	138	344	0,73
06-331	1890,5	Marambaia	0,73	2,58	1,54	1,14	343	211	156	0,63
06-332	1899,5	Marambaia	0,63	2,54	1,39	1,14	342	221	181	0,65
06-333	2007,5	Marambaia	0,53	1,78	0,95	0,95	379	179	179	0,65
06-334	2016,5	Marambaia	0,53	1,51	0,72	1,12	380	136	211	0,68
06-335	2115,5	Marambaia	0,54	1,57	0,93	0,85	404	172	157	0,63
06-336	2205,5	Marambaia	0,76	2,90	1,62	1,69	422	213	222	0,64
06-337	2214,5	Marambaia	0,91	2,91	2,73	1,47	409	300	162	0,52
06-338	2223,5	Marambaia	0,79	2,86	1,61	1,64	419	204	208	0,64
06-339	2232,5	Marambaia	0,76	2,69	1,69	1,51	424	222	199	0,61
06-340	2304,5	Marambaia	0,71	1,90	1,50	1,20	425	211	169	0,56
06-341	2313,5	Marambaia	0,73	1,91	1,38	1,09	423	189	149	0,58
06-342	2403,5	Marambaia	0,68	2,26	1,49	1,14	427	219	168	0,6
06-343	2412,5	Marambaia	0,71	2,14	1,39	1,22	423	196	172	0,61
06-344	2529,5	Marambaia	0,61	1,03	1,17	0,72	426	192	118	0,47
06-345	2538,5	Marambaia	0,71	1,07	1,22	0,76	424	172	107	0,47
06-346	2545,5	Marambaia	0,74	1,06	1,33	0,85	424	180	115	0,44
06-347	2552,5	Marambaia	0,73	0,73	2,19	3,32	419	300	455	0,25
06-348	2561,5	Marambaia	0,67	1,60	1,82	1,43	424	272	213	0,47
06-349	2594,5	Marambaia	0,9	1,55	1,90	0,97	425	211	108	0,45
06-350	2603,5	Marambaia	0,85	1,34	1,78	0,94	427	209	111	0,43
06-351	2612,5	Marambaia	1,03	1,91	2,53	1,11	429	246	108	0,43
06-352	2789,5	Santos	0,61	0,71	0,87	0,70	427	143	115	0,45
06-353	2792,5	Santos	0,72	1,04	1,32	0,78	425	183	108	0,44
06-354	2939,5	Santos	0,61	1,90	0,55	1,06	336	90	174	0,78
06-355	2944	Santos	0,55	1,83	0,73	1,19	378	133	216	0,71
06-356	2950	Santos	0,49	1,62	0,43	0,92	335	88	188	0,79
06-357	3001	Santos	0,49	1,42	0,37	0,95	335	76	194	0,79
06-358	3005,5	Santos	0,65	1,79	0,45	0,97	333	69	149	0,8
06-359	3008,5	Santos	0,46	1,56	0,33	0,84	334	72	183	0,83
06-360	3013	Santos	0,56	2,05	0,48	1,11	332	86	198	0,81
06-361	3292	Itajaí-Açu	0,68	1,61	0,87	1,25	421	128	184	0,65
06-362	3298	Itajaí-Açu	0,61	1,49	0,65	1,13	421	107	185	0,7
06-363	3463	Itajaí-Açu	0,53	0,94	0,53	0,98	423	100	185	0,64
06-364	3469	Itajaí-Açu	0,52	0,84	0,47	0,92	423	90	177	0,64
06-365	3674,5	Itajaí-Açu	0,38	1,25	1,78	0,78	370	468	205	0,41
06-366	3671,5	Itajaí-Açu	0,31	1,49	1,98	0,77	364	639	248	0,43
06-367	3677,5	Itajaí-Açu	0,37	0,91	1,15	0,82	358	311	222	0,44
06-368	3680,5	Itajaí-Açu	0,45	1,26	1,44	0,92	364	320	204	0,47

COT - % em peso; S1 – mg HC/g rocha; S2 – mg HC/g rocha; S3 – mg CO₂/g rocha; Tmax - °C; IH – mg HC/G COT; IO – mg CO₂/g COT.

Tabela 8 – Resultados de COT e Pirólise Rock Eval do poço 1-SHELL-10-RJS.

Amostra	Prof. (m)	Formação	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP
06-315	3263	Santos	0,37	0,04	0,02	0,21	438	5	57	0,67
06-316	3355	Santos	0,33	0,06	0,03	0,20	342	9	61	0,67
06-317	3555	Santos	0,6	0,19	0,42	0,86	422	70	143	0,31
06-318	3715	Santos	0,53	0,12	0,28	0,64	428	53	121	0,30
06-319	3825	Itajaí-Açu	0,67	0,14	0,41	1,00	424	61	149	0,25
06-320	3965	Itajaí-Açu	0,8	0,21	0,39	1,25	426	49	156	0,35
06-321	3975	Itajaí-Açu	0,72	0,19	0,33	1,18	426	46	164	0,37
06-322	4135	Guarujá	0,5	0,11	0,20	1,29	393	40	258	0,35
06-323	4405	Guarujá	0,73	0,26	0,51	1,91	413	70	262	0,34
06-324	4475	Guarujá	0,51	0,15	0,27	1,14	423	53	224	0,36
06-325	4495	Guarujá	0,66	0,59	0,64	1,61	392	97	244	0,48
06-326	4566	Guarujá	0,5	0,01	0,00	0,23	0	0	46	0,00
06-327	4595	Guarujá	0,47	0,11	0,15	1,07	386	32	228	0,42
06-328	4615	Guarujá	0,43	0,09	0,11	0,58	381	26	135	0,45

COT - % em peso; S1 – mg HC/g rocha; S2 – mg HC/g rocha; S3 – mg CO₂/g rocha; Tmax - °C; IH – mg HC/G COT; IO – mg CO₂/g COT.

Tabela 9 – Composição do extrato orgânico (em porcentagem).

Poço	Amostra	Prof. (m)	Formação	Saturados (%)	Aromáticos (%)	NSO (%)
KMGB-2	06-287	2983,5	Marambaia	41,7	8,3	50
	06-291	3235,5	Itajaí-Açu	0	0	100
	06-301	4306,5	Itajaí-Açu	33,3	0	66,7
	06-311/312	4792,5	Itajaí-Açu	9,1	18,2	72,7
AGIP-2	07-229	2559	Santos	27,2	20,4	52,4
	07-235	3201	Santos	38,6	15,7	45,7
	07-243	4023	Santos	11,5	52,1	36,4
HESS-1	06-336	2205,5	Marambaia	91,7	0	8,3
	06-349/351	2603,5	Marambaia	14,3	14,3	71,4
	06-352/353	2789,5	Santos	0	0	100
	06-362	3298	Itajaí-Açu	0	0	0
SHELL-10	06-315	3263	Marambaia	0	0	0
	06-318	3715	Santos	0	0	100
	06-323	4405	Guarujá	0	0	100

Tabela 10 – Razões dos parâmetros obtidos pela Cromatografia Gasosa.

Poço	Amostra	Prof. (m)	Formação	Prist/Fit	Prist/C ₁₇	Fit/C ₁₈
KMGB-2	06-287	2983,5	Marambaia	1,350	0,811	0,811282
	06-291	3235,5	Itajaí-Açu	0,240	0,188	2,18346
	06-301	4306,5	Itajaí-Açu	nd	nd	nd
	06-311/312	4792,5	Itajaí-Açu	2,327	2,596	1,097055
AGIP-2	07-229	2559	Santos	nd	nd	nd
	07-235	3201	Santos	3,402	0,491	0,778216
	07-243	4023	Santos	0,909	1,367	0,429293
HESS-1	06-336	2205,5	Marambaia	1,792	0,528	0,427831
	06-349/351	2603,5	Marambaia	2,488	1,278	0,88379
	06-352/353	2789,5	Santos	2,392	1,370	0,876382
	06-362	3298	Itajaí-Açu	2,039	1,865	1,170306
SHELL-10	06-315	3263	Marambaia	nd	nd	nd
	06-318	3715	Santos	0,616	3,093	0,996819
	06-323	4405	Guarujá	1,974	0,762	0,94429

Tabela 11 – Principais indicadores geoquímicos dos hopanos.

Poço	Amostras	Prof. (m)	Formação	Ts/(Tm+Ts)	C32S/(C32S+C32R)
KMGB-2	06-287	2983,5	Marambaia	0,445	0,609
	06-291	3235,5	Itajaí-Açu	0,431	0,609
	06-301	4306,5	Itajaí-Açu	0	0,442
	06-311/312	4792,5	Itajaí-Açu	0,294	0,605
AGIP-2	07-229	2559	Santos	0	0
	07-235	3201	Santos	0,48	0,576
	07-243	4023	Santos	0,413	0,538
HESS-1	06-336	2205,5	Marambaia	0,423	0,517
	06-349/351	2603,5	Marambaia	0,443	0,514
	06-352/353	2789,5	Santos	0,401	0,346
	06-362	3298	Itajaí-Açu	0,74	0,435
SHELL-10	06-315	3263	Marambaia	0,55	0,492
SHELL-10	06-318	3715	Santos	0,292	0,522
SHELL-10	06-323	4405	Guarujá	0,417	0,632

Tabela 12 – Principais parâmetros geoquímicos dos esteranos.

Poço	Amostras	Prof. (m)	Formação	C ₂₇ %	C ₂₈ %	C ₂₉ %	C ₂₉ S/(C ₂₉ S+C ₂₉ R)	C ₂₉ $\frac{\beta\beta}{C_{29}}$ / (C ₂₉ $\frac{\beta\beta}{C_{29}}$ + C ₂₉ $\frac{\beta\beta+}{C_{29}}$)
KMGB-2	06-287	2983,5	Marambaia	100	0	0	1	0
	06-291	3235,5	Itajaí-Açu	30,7	42,9	26,4	0	0,294
	06-301	4306,5	Itajaí-Açu	26,9	40,9	32,2	0,175	0,285
	06-311/312	4792,5	Itajaí-Açu	29,7	39,9	30,9	0,317	0,285
AGIP-2	07-229	2559	Santos	100	0	0	0	0
	07-235	3201	Santos	0	0	0	0	1
	07-243	4023	Santos	35,6	37,5	26,9	0,258	0,367
HESS-1	06-336	2205,5	Marambaia	68,7	31,3	0	1	1
	06-349/351	2603,5	Marambaia	32,4	21,6	46	0,098	0,3
	06-352/353	2789,5	Santos	53,3	46,7	0	1	0
	06-362	3298	Itajaí-Açu	28,8	35,6	35,6	0,175	0,298
SHELL-10	06-315	3263	Marambaia	0	0	0	0	1
	06-318	3715	Santos	29,7	35,15	35,15	0,242	0,318
	06-323	4405	Guarujá	0	100	0	1	1

Tabela 13 – Resultados petrográficos.

Poço	Amostra	Prof. (m)	Formação	Ro%	Palinofácies			
					MOA (%)	Fitoc. (%)	Palin. (%)	Fluores.
KMGB-2	06-284	2561	Marambaia	0,481	98,30	0,66	1,00	A-L / fraca
	06-286	2579	Marambaia	0,479	99,33	0,33	0,33	A-L / fraca
	06-288	2993	Marambaia	0,541	98,66	0,33	1,00	L / fraca
	06-290	3227	Itajaí-Açu	0,542	99,33	0,66	0,00	A-L / fraca
	06-292	3245	Itajaí-Açu	0,621	100,00	0,00	0,00	A-L / fraca
	06-294	3353	Itajaí-Açu	0,577	99,66	0,33	0,00	A-L / fraca
	06-297	3506	Itajaí-Açu	0,543	99,33	0,00	0,66	L / fraca
	06-299	3632	Itajaí-Açu	0,528	98,00	1,00	1,00	L / fraca
	06-303	4532	Itajaí-Açu	-	100,00	0,00	0,00	L / fraca
	06-306	4778	Itajaí-Açu	0,553	99,66	0,33	0,00	L / fraca
	06-310	4790	Itajaí-Açu	0,545	100,00	0,00	0,00	L / fraca
	06-314	4973	Itajaí-Açu	0,507	98,30	0,66	1,00	L / fraca
	AGIP-2	07-227	2367	Santos	0,384	95,66	3,00	1,33
07-230		2655	Santos	-	100,00	0,00	0,00	A-L / fraca
07-231		2811	Santos	-	99,66	0,33	0,00	A-L / fraca
07-233		3021	Santos	0,446	98,30	0,33	1,33	A-L / fraca
07-238		3501	Santos	0,478	99,00	0,00	1,00	A-L / fraca
07-243		4023	Santos	0,449	99,33	0,66	0,00	A-L / fraca
HESS-1	06-331	1891	Marambaia	0,504	99,33	0,66	0,00	A-L / fraca
	06-334	2017	Marambaia	0,427	100,00	0,00	0,00	A / fraca
	06-337	2215	Marambaia	0,429	99,00	1,00	0,00	L / fraca
	06-339	2233	Marambaia	0,428	99,33	0,00	0,66	L / fraca
	06-342/343	2207	Marambaia	0,418	99,33	0,33	0,33	A / fraca
	06-345/348	2546	Marambaia	0,429	100,00	0,00	0,00	A-L / fraca
	06-350/351	2607	Marambaia	0,467	100,00	0,00	0,00	A-L / fraca
	06-352/353	2790	Santos	0,423	100,00	0,00	0,00	A-L / fraca
	06-354/356	2944	Santos	0,31	99,00	0,33	0,66	L / fraca
	06-358	3006	Santos	0,453	99,00	0,33	0,66	L / fraca
	06-360	3013	Santos	0,461	99,33	0,33	0,33	A-L / fraca
	06-363	3463	Itajaí-Açu	0,397	99,33	0,66	0,00	A-L / fraca
	06-366	3672	Itajaí-Açu	0,422	97,33	1,66	1,00	A-L / fraca
SHELL-10	06-317	3555	Santos	0,449	99,33	0,33	0,33	L / fraca
	06-320	3965	Santos	0,47	99,66	0,00	0,33	L / fraca
	06-322	4135	Guarujá	0,498	95,00	3,00	4,00	Ausente
	06-325	4495	Guarujá	0,631	99,00	1,00	0,00	Ausente
	06-327	4595	Guarujá	0,534	100,00	0,00	0,00	Ausente

Ro% - Reflectância da Vitrinita; Fitoc. – Fitoclastos; Palin. – Palinomorfos; Fluoresc. – Fluorescência; A – Amarelo; L – Laranja.