



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
POSPETRO – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

IASMINE MACIEL SILVA SOUZA

GEOQUÍMICA ORGÂNICA E PALINOFÁCIES DA
FORMAÇÃO BARREIRINHA, BACIA DO AMAZONAS,
BRASIL: PALEOAMBIENTE E MATURAÇÃO TÉRMICA

Salvador
2022

IASMINE MACIEL SILVA SOUZA

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA E PALINOFÁCIES DA
FORMAÇÃO BARREIRINHA, BACIA DO AMAZONAS,
BRASIL: PALEOAMBIENTE E MATURAÇÃO TÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – Pospetro, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes
Teixeira

Salvador
2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S729 Souza, Iasmine Maciel Silva

Geoquímica orgânica e palinofácies da Formação
Barreirinha, Bacia do Amazonas, Brasil: Paleoambiente e
maturação térmica/ Iasmine Maciel Silva Souza. –
Salvador, 2022.

90 f.

Orientadora: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Geociências, 2022.

1. Geoquímica. 2. Petróleo. 3. Bacia do Amazonas. I.
Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Universidade
Federal da Bahia. III. Título.

CDU 550.4

IASMINE MACIEL SILVA SOUZA

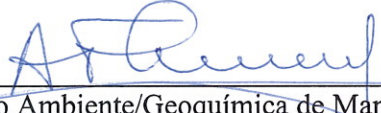
GEOQUÍMICA ORGÂNICA E PALINOFÁCIES DA FORMAÇÃO BARREIRINHA, BACIA DO AMAZONAS, BRASIL: PALEOAMBIENTE E MATURAÇÃO TÉRMICA


Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Geoquímica do Petróleo e Ambiental, Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.


Aprovado, 28 de março de 2022


Banca examinadora

Leonardo Sena Gomes Teixeira – Orientador 
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia
Universidade Federal da Bahia

Antônio Fernando de Souza Queiroz 
Doutor em Geologia/Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur de Strasbourg-França
Universidade Federal da Bahia

Karina Santos Garcia 
Doutora em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense
Universidade Federal da Bahia

Rodolfo Dino 
Doutor em Geociências (Geologia Sedimentar) pela Universidade de São Paulo
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Maristela Bagatin Silva 
Doutor em Geologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Universidade Federal de Pelotas

gov.br Documento assinado digitalmente
Maristela Bagatin Silva
Data: 09/06/2022 10:22:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, estiveram envolvidos durante a realização deste trabalho: professores, coordenadores, colaboradores, colegas, técnicos, alunos de iniciação científica e amigos.

Agradeço cordialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira (UFBA), pois sempre pude contar com seu vasto conhecimento, presteza e apoio durante toda elaboração deste trabalho. Também agradeço ao Prof. Msc. José Roberto Cerqueira, Prof. Dr. Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro (UENF), Prof. Dr. Rodolfo Dino (UERJ) e à Profa. Dra. Luzia Antonioli (UERJ) que, juntos, transmitiram muitos conhecimentos nos estudos que envolviam o mapeamento geológico das rochas geradoras do petróleo, a respeito da geoquímica orgânica e da petrografia orgânica, para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa.

Agradeço cordialmente ao Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA), à Profa. Dra. Olivia Maria Cordeiro de Oliveira (UFBA), à Profa. Dra. Gisele Mara Hadilch (UFBA), pelas oportunidades oferecidas ao longo de todo o trabalho do doutorado, e por conduzirem com excelência a pós-graduação/graduação em todos os seus âmbitos.

Agradeço em especial às instituições de ensino superior: Universidade Federal da Bahia e Universidade Estadual do Rio de Janeiro, pelo suporte técnico e científico prestado.

Agradeço aos órgãos de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Fundação de Apoio à Pesquisa e à Extensão (FAPEX) pelo financiamento à pesquisa e a bolsa de estudos.

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D em andamento registrado como ANP Nº 20075-8, “Projeto Pesquisa de Sistemas Petrolíferos em Bacias Sedimentares Brasileiras” (UFBA / Shell Brasil / ANP) - título do projeto ANP (Pesquisas em Sistemas Petrolíferos de Bacias Sedimentares Brasileiras), patrocinado pela Shell Brasil sob a taxa de P&D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Os meus sinceros e amorosos agradecimentos à minha família (José Souza; Maria Souza; Lana Souza e Rodrigo Souza) que contribuiu de forma significativa para que eu pudesse superar todos os obstáculos presentes do início até o fim deste trabalho.

“Sempre antes de realizar um sonho, a Alma do Mundo resolve testar tudo aquilo que foi aprendido durante a caminhada. Ela faz isso não porque seja má, mas para que possamos, junto com o nosso sonho, conquistar também as lições que aprendemos seguindo em direção a ele. É o momento em que a maior parte das pessoas desiste. É o que chamamos, em linguagem do deserto, de ‘morrer de sede quando as tamareiras já apareceram no horizonte’.

“Uma busca começa sempre com a Sorte de Principiante. E termina sempre com a Prova do Conquistador”.

Paulo Coelho (O Alquimista, 1988, p.168)

SOUZA, Iasmine Maciel Silva. **Geoquímica orgânica e palinofácies da Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas, Brasil: paleoambiente e maturação térmica**. 94 f. il. 2022. Tese (Doutorado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

RESUMO

A Bacia do Amazonas é uma bacia intracratônica de idade paleozoica localizada ao norte do Brasil. Os folhelhos da Fm. Barreirinha (Devoniano) são rochas geradoras de hidrocarbonetos. Ao final da deposição da sequência paleozoica, e com o início da abertura do Oceano Atlântico Norte, o magmatismo Penetecaua propiciou que extensas soleiras e diques de diabásio se intrudissem nas rochas sedimentares da Bacia, principalmente, nos folhelhos. O objetivo desta pesquisa foi avaliar o paleoambiente deposicional e a influência do calor das atividades ígneas na maturação da matéria orgânica, e no potencial de geração de hidrocarbonetos em amostras de dois afloramentos distintos da Fm. Barreirinha: I) próximo ao Domo de Monte Alegre na Borda Norte da Bacia, sob influência de rochas ígneas; II) na Borda Sul, com menor efeito das rochas ígneas. Foram coletadas 35 amostras de forma sistemática, sendo 12 localizadas na Borda Norte e 23 na Borda Sul, da Bacia do Amazonas. As amostras foram submetidas à determinação de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval e análises por cromatografia gasosa com detector de ionização (CG-FID), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (biomarcadores), petrografia orgânica, e determinação de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Os resultados das análises demonstraram que as amostras coletadas na Borda Norte possuem excelentes valores de COT, S_2 variando de moderado a excelente e estão no final da janela de geração de óleo e início de geração de gás. O querogênio foi classificado como sendo do tipo III, porém, como área gerou hidrocarbonetos leves, os valores de COT, S_2 e IH são residuais. Os resultados das determinações dos biomarcadores saturados indicam a origem marinha da matéria orgânica, que foi depositada em paleoambiente deposicional marinho anóxico a subóxico. Nas amostras coletadas na Borda Sul, onde a influência do calor das rochas ígneas é menor, o COT e o S_2 variaram de pobre a excelente, com querogênio dos tipos II/III e III, encontrando-se com baixa maturação para a geração de hidrocarbonetos. Os resultados das determinações dos biomarcadores saturados indicaram a origem marinha da matéria orgânica, com algum aporte de matéria orgânica de origem continental. Esses folhelhos foram depositados em ambiente subóxico a óxico. Ainda na borda sul, foi possível a individualização de duas palinofácies distintas (I e II). Os resultados das determinações de palinofácies e associações palinológicas indicaram que a sedimentação da Formação Barreirinha ocorreu, inicialmente, nessa seção, em ambiente marinho raso deltaico, gradando para ambiente deposicional marinho distal. Os valores de (índice de coloração de esporos) ICE variaram de 3,5 a 4,5, caracterizando o estágio imaturo para geração de hidrocarbonetos. Os valores da razão dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), para todas as amostras, apesar de muito negativos (menores que -28‰), juntamente com os resultados para os biomarcadores, indicaram paleoambiente deposicional marinho.

Palavras-Chave: Bacia do Amazonas. Devoniano. Formação Barreirinha. Membro Abacaxis. Petróleo.

SOUZA, Iasmine Maciel Silva. **Geoquímica orgânica e palinofácies da Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas, Brasil: paleoambiente e maturação térmica**. 94 f. il. 2022. Tese (Doutorado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

ABSTRACT

The Amazon Basin is an intracratonic basin of Paleozoic age located in northern Brazil. It is known for being a pioneer area in oil exploration, being considered an area of new exploratory frontier. The shales of Fm. Barreirinha (Devonian) are hydrocarbon source rocks, with Mb. Abacaxis (Frasnian) being the most important generators. At the end of the deposition of the Paleozoic sequence, and with the beginning of the opening of the North Atlantic Ocean, the Penetecaua magmatism allowed extensive sills and diabase dykes to intrude into the sedimentary rocks of the Basin, mainly in the shales. The objective of this research was to evaluate the depositional paleoenvironment and the influence of heat from igneous activities on the maturation of organic matter, and on the potential for generating hydrocarbons in samples from two distinct outcrops of the Fm. Barreirinha: I) near the Monte Alegre Dome on the Northern border of the Basin, under the influence of igneous rocks; II) on the Southern border, with less effect of igneous rocks. Thirty-five samples were collected systematically, 12 located on the Northern border and 23 on the Southern border, of the Amazon Basin. The samples were submitted to determination of total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis and analysis by gas chromatography with ionization detector (GC-FID), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (biomarkers), petrography and determination of stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$). The results of the analyzes showed that the samples collected at the Northern border have excellent values of TOC, S_2 ranging from moderate to excellent and are at the end of the oil generation window and beginning of gas generation. The kerogen was classified as type III, however, as the area generated light hydrocarbons, the TOC, S_2 and IH values are residual. The results of saturated biomarker determinations indicate the marine origin of the organic matter, which was deposited in an anoxic to suboxic marine depositional paleoenvironment. The samples collected in the Southern border, where the influence of the heat of the igneous rocks is smaller, the TOC and the S_2 varied from poor to excellent, with kerogen types II/III and III, being with low maturation for the generation of hydrocarbons. The results of the determination of saturated biomarkers indicated the marine origin of the organic matter, with some contribution of organic matter of continental origin. These shales were deposited in a suboxic to oxic environment. Still on the southern border, it was possible to individualize two distinct palynofacies (I and II). The results of the determinations of palynofacies and palynological associations indicated that the sedimentation of the Barreirinha Formation occurred, initially, in this section, in a shallow deltaic marine environment, grading to a distal marine depositional environment. The ICE (Spore Color Index) values ranged from 3.5 to 4.5, characterizing the immature stage for hydrocarbon generation. The values of the stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$), for all samples, despite being very negative (less than -28‰), together with the results for the biomarkers, indicated a marine depositional paleoenvironment.

Keywords: Amazon Basin. Devonian. Barreirinha Formation. Abacaxis Member. Petroleum.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	Carbono Orgânico Total
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada ao espectômetro de massa
CG-FID	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chama
Dia	Diasteranos
F	Fitano
F/nC18	Razão de biomarcador Fitano/nC18
GAM	Gamacerano
HC	Hidrocarbonetos
HOP/EST	Razão de biomarcadores hopanos/esteranos
IH	Índice de Hidrogênio
IO	Índice de Oxigênio
IP	Índice de Produção
IPC	Índice Preferencial de Carbono
ICE	Índice de Coloração de Esporos
MOA	Matéria Orgânica Amorfa
NOS	Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
NT	Nitrogênio total
Pr	Pristano
Pr/nC17	Razão de biomarcador Pristano/ nC17
RI	Resíduo Inorgânico
S1	Hidrocarbonetos livres gerados
S2	Hidrocarbonetos gerados na pirólise (potencial gerador)
S3	Oxigênio presente no querogênio
Tm	Trisnorhopano
Tmáx	Temperatura máxima de pirólise
Ts	Trisnorneohopano
TTP	Pentacíclico poliprenóides
$\delta^{13}\text{C}$	Razão de isótopos estáveis de carbono

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	MATERIAL E MÉTODO	15
3.1	FASE INICIAL	15
3.2	TRABALHOS DE CAMPO.....	15
3.3	ANÁLISES	20
3.4	LIMPEZA DOS MATERIAIS	21
3.5	PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS DE FOLHELHOS.....	22
3.6	DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	22
3.7	PIRÓLISE ROCK-EVAL	23
3.8	EXTRAÇÃO ACELERADA POR SOLVENTE (ASE)	24
3.9	REMOÇÃO DO ENXOFRE ELEMENTAR.....	24
3.10	ÓLEO TOTAL (FINGERPRINT).....	24
3.11	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA.....	25
3.12	BIOMARCADORES SATURADOS	25
3.13	PETROGRAFIA ORGÂNICA.....	26
3.14	ANÁLISE DA PALINOFÁCIES	29
3.15	ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO ORGÂNICO	29
4	GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND ORIGIN OF KEROGENS FROM SOURCE-ROCK OF DEVONIAN IN THE AMAZONAS BASIN, BRAZIL (artigo publicado)	30
5	CONTEÚDO ORGÂNICO DE UMA SEÇÃO AFLORANTE DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA (DEVONIANO), BORDA SUL DA BACIA DO AMAZONAS, BRASIL: IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS	43
5.1	RESUMO	43
5.2	ABSTRACT	43
5.3	INTRODUÇÃO	44
5.4	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	45
5.5	Estratigrafia	45

5.6	MATERIAL E MÉTODOS.....	47
5.6.1	Amostragem	47
5.7	RESULTADOS.....	49
5.7.1	Geoquímica orgânica (cot% e pirólise <i>rock-eval</i>)	49
5.7.2	Constituintes orgânicos do querogênio	51
5.8	ÍNDICE DE COLORAÇÃO DOS ESPOROS	58
5.9	INDIVIDUALIZAÇÃO DAS PALINOFÁCIES E CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL.....	58
5.10	CONCLUSÃO	59
5.11	AGRADECIMENTOS	61
6	CONCLUSÃO GERAL	62
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE.....	70

1 INTRODUÇÃO

Os folhelhos ricos em matéria orgânica do Devoniano se constituem em uma das principais rochas geradoras de petróleo no mundo, representando um dos seis intervalos estratigráficos que contribuíram para mais de 90% das reservas mundiais de petróleo e gás descobertas (SPAACK et al., 2020).

O Devoniano é marcado pela expansão da biomassa vegetal, e esse fato está intrinsecamente relacionado com as mudanças da natureza da matéria orgânica incorporadas nas rochas geradoras de petróleo. Esse evento evolutivo e o impacto associado ao Sistema da Terra foram responsáveis pela maioria dos sistemas petrolíferos identificados atualmente no Devoniano (KATZ et al., 2016).

O Devoniano Tardio (388 a 359 Ma) é marcado pela deposição de sedimentação pelágica rica em matéria orgânica (folhelhos negros) em condições oxidativas/redutoras de anóxia a dióxia observadas nas bacias sedimentares de todo o mundo. Com base nas variações eustáticas do nível do mar, esses horizontes anóxicos são vistos como resultado das transgressões globais (KABANOV; JIANG, 2020).

O crescente interesse em recursos não convencionais para geração de petróleo, como o *Shale oil/gas*, tem voltado muita atenção para essas rochas geradoras pertencentes ao Paleozoico. Os folhelhos ricos em matéria orgânica datados do ordoviciano-devoniano são conhecidos mundialmente por possuírem os melhores intervalos de rochas geradoras do Paleozoico, e têm atraído atenção dos Estados Unidos da América, Europa, Oriente Médio, China e Austrália (SEDAT et al., 2016).

A Bacia do Amazonas, localizada no norte do Brasil, possui uma área de aproximadamente 606.234 km², abrangendo os estados do Amazonas e Pará. É classificada como uma bacia paleozoica do tipo intracratônica, possui rochas geradoras da Formação Barreirinha, datadas do Devoniano Superior, e é considerada uma fronteira exploratória importante. A Bacia está inserida entre os escudos pré-cambrianos das Guianas, ao norte, e o Brasileiro ao sul. A região é limitada pelos arcos de Purus (oeste) e Gurupá (leste), e sua origem foi relacionada ao fechamento do ciclo proterozoico brasileiro. Posteriormente, a bacia foi preenchida por rochas paleozoicas e, secundariamente, neocretácicas/ terciárias (NEVES, 1990; CUNHA et al., 2007).

A Formação Barreirinha é a principal rocha geradora da Bacia do Amazonas, apresentando teores de carbono orgânico total (COT) entre 3 e 8% e querogênio do tipo II. Associadas a essas rochas geradoras do Paleozoico, encontram-se intrusões ígneas datadas do Triássico e Jurássico oriundo do tempo da abertura do Oceano Atlântico Norte. Mais precisamente, a leste da Bacia do Amazonas, as intrusões alojaram-se na seção devoniano-carbonífera (CUNHA et al., 2007). Atualmente, existem duas acumulações comerciais de gás natural nessa bacia, e as perspectivas de novas descobertas são boas, uma vez que todos os elementos essenciais de um sistema petrolífero estão presentes na região (GONZAGA et al., 2000; IBANEZ et al., 2016).

A exploração de petróleo nas bacias sedimentares paleozoicas brasileiras é bastante desafiadora. As rochas magmáticas intrusivas estão associadas a essas bacias e têm sido consideradas fontes de calor para o processo de geração e armadilhas de petróleo. É provável que grandes quantidades de petróleo tenham sido geradas nas bacias do Amazonas, Parnaíba, Solimões e Paraná através do processo de aquecimento da matéria orgânica pelo calor das rochas intrusivas básicas (FILHO et al., 2008).

No Apêndice 1 possui maiores detalhes da revisão bibliográfica realizadas a respeito da Bacia do Amazonas, Fm. Barreirinha, e dos parâmetros da geoquímica orgânica, isótopos de carbono / nitrogênio e petrografia orgânica.

É proposto, nesta pesquisa, o estudo detalhado dos parâmetros da geoquímica orgânica e do conteúdo palinofaciológico em amostras de afloramento em dois locais distintos: I) afloramento coletado próximo às intrusões ígneas (Borda Norte); II) e o outro na Borda Sul com pouco efeito das intrusões ígneas. Com isso, avaliou-se a variação do paleoambiente deposicional, bem como a influência da atividade ígnea na maturação da matéria orgânica, e no potencial de geração de hidrocarbonetos da Fm. Barreirinha.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o potencial das rochas geradoras dos sistemas petrolíferos atípicos da Bacia do Amazonas, cuja maturação térmica se deve ao calor de rochas ígneas intrusivas nos folhelhos da Fm. Barreirinha (Devoniano). Dessa forma, foram utilizadas metodologias da geoquímica e da petrografia orgânica para avaliação do paleoambiente deposicional da rocha geradora e influência da intrusão ígnea na matéria orgânica da Formação Barreirinha.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- avaliar o conteúdo de carbono orgânico total, tipo de querogênio, potencial gerador, evolução térmica e o paleoambiente deposicional, em amostras de afloramentos de folhelhos da Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas, utilizando as técnicas da geoquímica molecular;
- identificar e separar, com base nas variações dos isótopos de carbono e do teor de nitrogênio, a natureza da matéria orgânica;
- realizar análise comparativa das fácies menos maduras presentes na Borda Sul com as fácies maduras da Borda Norte da Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas;
- analisar o conteúdo palinofaciológico para determinar as distintas palinofácies existentes na Borda Sul da Fm. Barreirinha, Bacia do Amazonas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia da pesquisa levou em consideração os dados obtidos da bibliografia, o período seco da estação do ano para coleta das amostras, e os tratamentos dessas amostras em laboratório. Dessa forma, a metodologia foi dividida em três fases: Fase Inicial, Trabalhos de campo e Trabalhos de laboratório.

3.1 FASE INICIAL

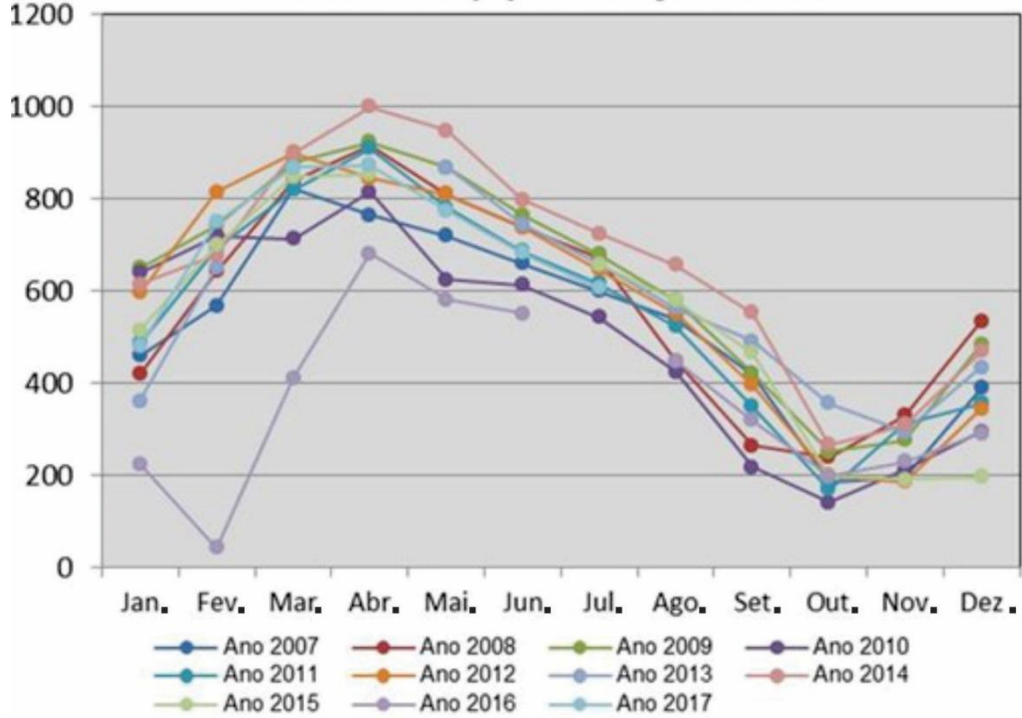
Nesta fase, foi realizado um levantamento do acervo bibliográfico sobre as rochas geradoras da Bacia do Amazonas e das atividades ígneas na área de estudo. Também se definiu as missões de campo, coletas das amostras de folhelhos da Fm. Barreirinha e os procedimentos analíticos a serem aplicados.

3.2 TRABALHOS DE CAMPO

A excursão de campo foi realizada entre os dias 10 a 23 de novembro de 2018, no estado do Pará. O roteiro de campo realizado na Bacia do Amazonas levou em consideração as variações climáticas da região norte do país, visto que uma das coletas de folhelhos da Fm. Barreirinha (Borda Sul) ocorreu ao longo do rio Tapajós. A região norte do Brasil possui clima quente, caracterizado por precipitações elevadas no período de dezembro a maio, e seco entre os meses de junho a novembro. Utilizando o Sistema de Informações Hidrológicas da plataforma HidroWeb da Agência Nacional de Águas (ANA, 2018), foi possível elaborar o gráfico de cotas da principal Estação do rio Tapajós, a Estação Itaituba (Figura 3.1), a qual apresenta os menores valores de cotas entre os meses de outubro e novembro, facilitando o acesso aos afloramentos.

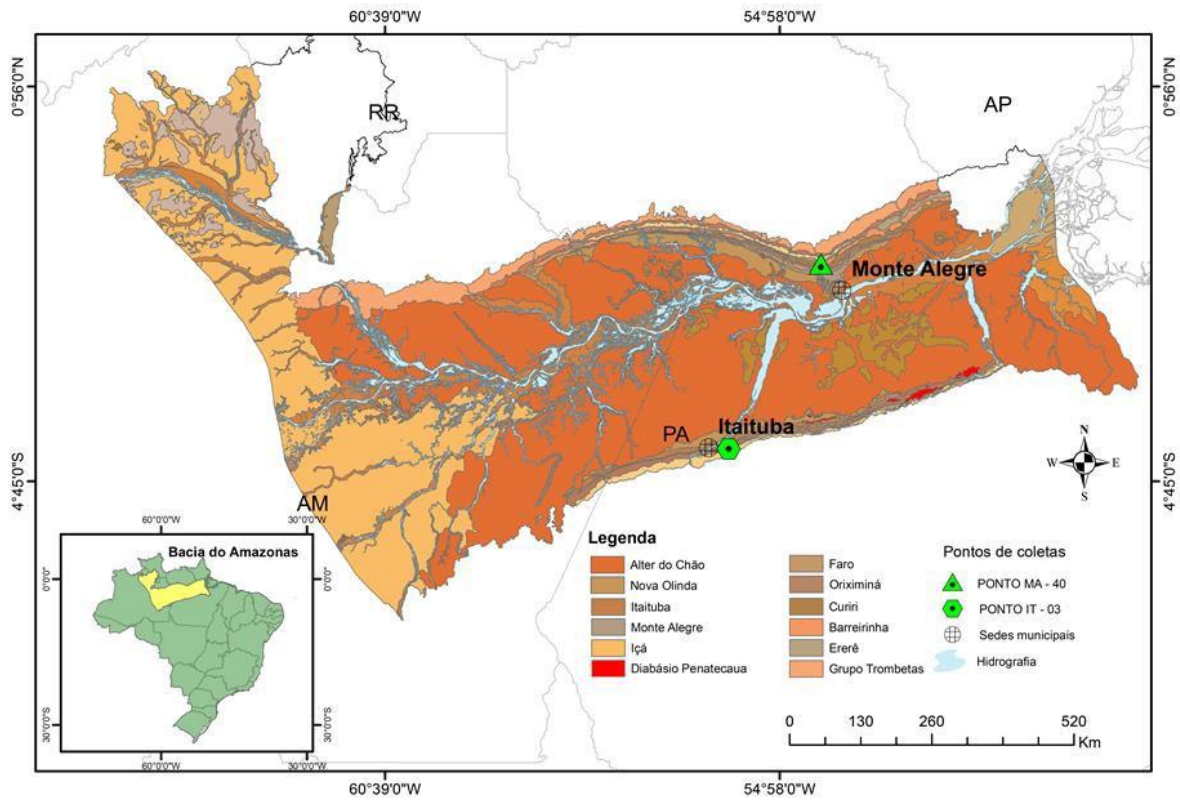
Foram quinze dias de atividades em campo com objetivo de coletar os folhelhos da principal rocha geradora da Bacia do Amazonas, a Fm. Barreirinha. A coleta ocorreu em duas regiões da bacia: uma situada no bloco norte e outro no bloco sul, nos arredores da cidade de Monte Alegre e Itaituba, respectivamente. As coletas nas regiões do Domo de Monte Alegre, na faixa a Norte e na região de Itaituba, na faixa Sul desta bacia (Figura 3.2).

Figura 3.1 - Nível de cotas do Rio Tapajós entre os anos de 2007-2017, estação Itaituba



Fonte: Elaborado a partir de dados da ANA (2018).

Figura 3.2 - Localização dos pontos coleta na Bacia do Amazonas



Fonte: Modificado de CPRM (2019).

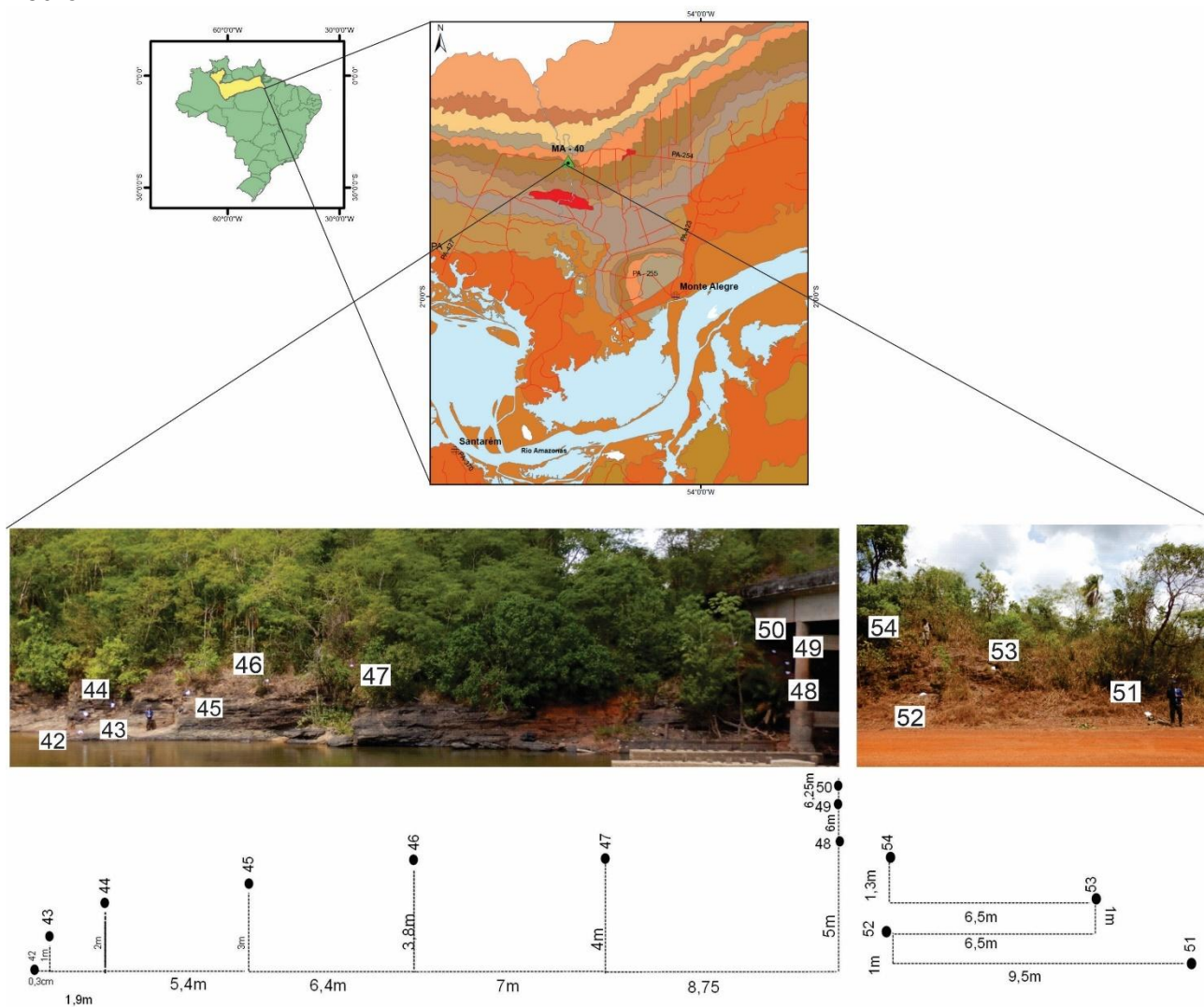
A amostragem dos folhelhos na borda norte foi realizada ao longo da feição geomorfológica denominada de Domo de Monte Alegre, a qual está relacionada com as intrusivas ígneas. Teve-se como objetivo avaliar o efeito do calor na maturação térmica da matéria orgânica.

O afloramento denominado de MA - 40 está situado ao longo da rodovia PA - 254, próximo ao rio Maicuru no município de São Pedro. A amostra da base possui coordenadas geográficas (MA - Amo 42) 01°36'50.3" S de latitude e 54°22'38.9" W de longitude, enquanto a amostra do topo (MA - Amo 50) possui 01°36'48.9" S de latitude e 54°22'38.7" W de longitude.

No ponto, situado ao longo da margem oeste do leito do rio Maicuru, na margem Sul da rodovia PA - 254, foram retiradas de forma sistemática (cerca de 1 m de distância vertical uma da outra) 06 amostras de folhelhos da Fm. Barreirinha (amostras MA-Amo 42 até 47). Logo após, foram coletadas debaixo da ponte sobre o rio Maicuru mais 03 amostras (MA - Amo 48 até 50). E por fim, na margem Norte da rodovia PA - 254, a oeste da ponte sobre o rio Maicuru, foram coletadas mais 04 amostras (MA - Amo 51 até 54), totalizando 13 amostras coletadas nesse ponto. Esses folhelhos apresentavam-se negros, e todas as amostras foram coletadas *in situ* (Figura 3.3).

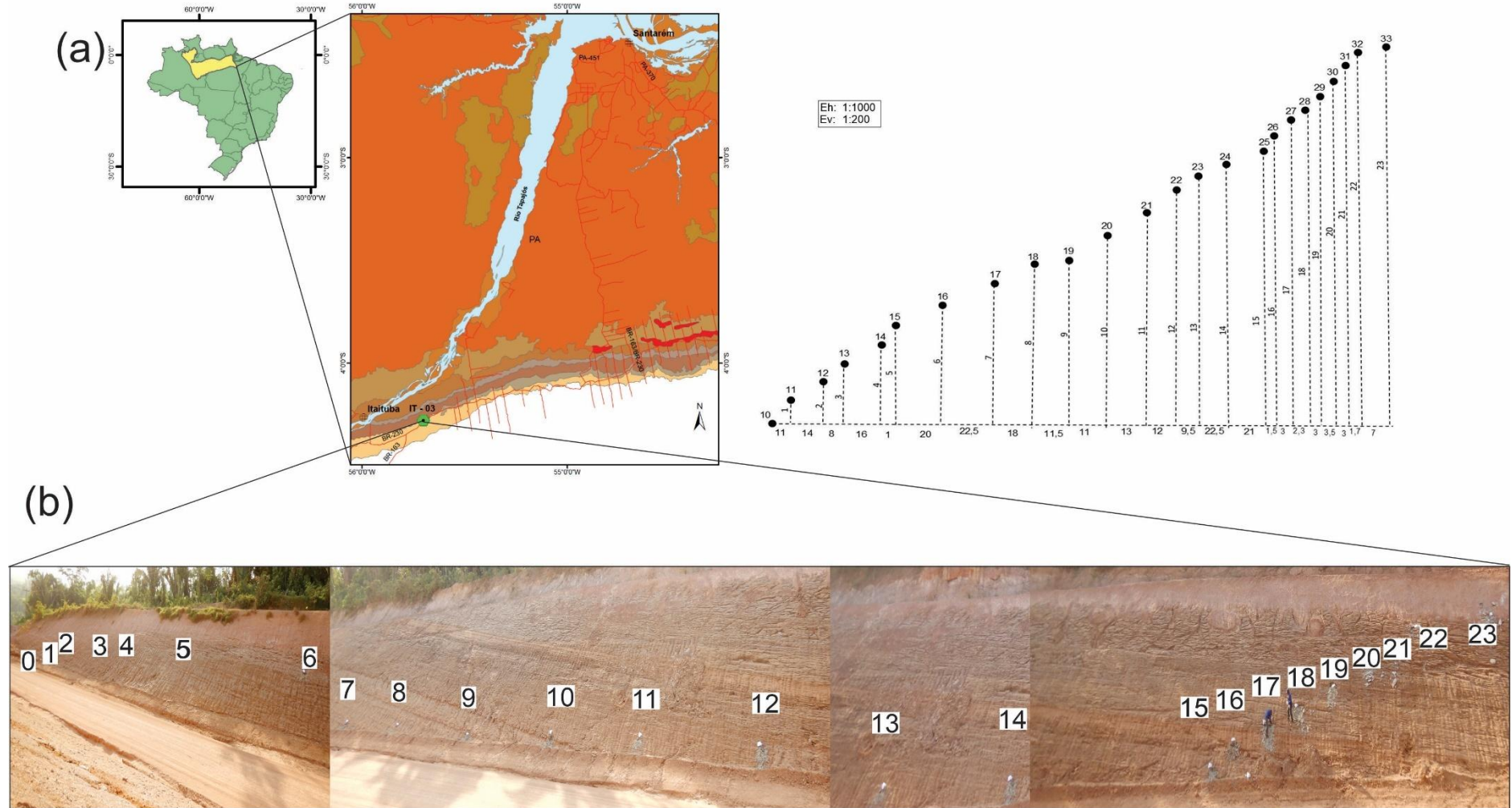
A coleta realizada na borda Sul ocorreu ao longo da rodovia BR - 163 (Cuiabá – Santarém) / BR - 230 (Transamazônica). O afloramento denominado de IT - 03 está localizado no km 688,5 da rodovia BR - 163. A amostra coletada na base possui coordenadas geográfica (IT - 03 Amo 10) de 04°16'48.4" S de latitude e 55°42'06.2" W de longitude, enquanto a amostra do topo (IT - 03 Amo 33) apresenta coordenadas geográficas de 04°16'41.6" S e 55°42'03.2" W. Nesse ponto, foram coletadas 23 amostras de folhelhos da Fm. Barreirinha (amostras IT - 03 - Amo 10 até 33) em afloramento na margem Norte da rodovia. Os folhelhos apresentavam cores variando do cinza claro a negros, sendo bastante físseis e com cheiro de enxofre (Figura 3.4).

Figura 3.3 – Mapa de localização detalhado da área de estudo do ponto MA - 40, situado ao longo da rodovia PA - 254, próximo ao rio Maicuru no município de São Pedro



Fonte: Modificado de CPRM (2019).

Figura 3.4 – (a) Mapa de localização detalhado da área de estudo do ponto IT – 03 localizado no Km 688,5 da rodovia BR - 163(b) Fotografia do afloramento IT03 na BR-163 com escala horizontal e vertical, e pontos mostrando os locais da coleta das amostras ao longo do afloramento, onde o ponto inferior esquerdo é a amostra da base e o ponto superior esquerdo é a amostra do topo



Fonte: Modificado de CPRM (2019).

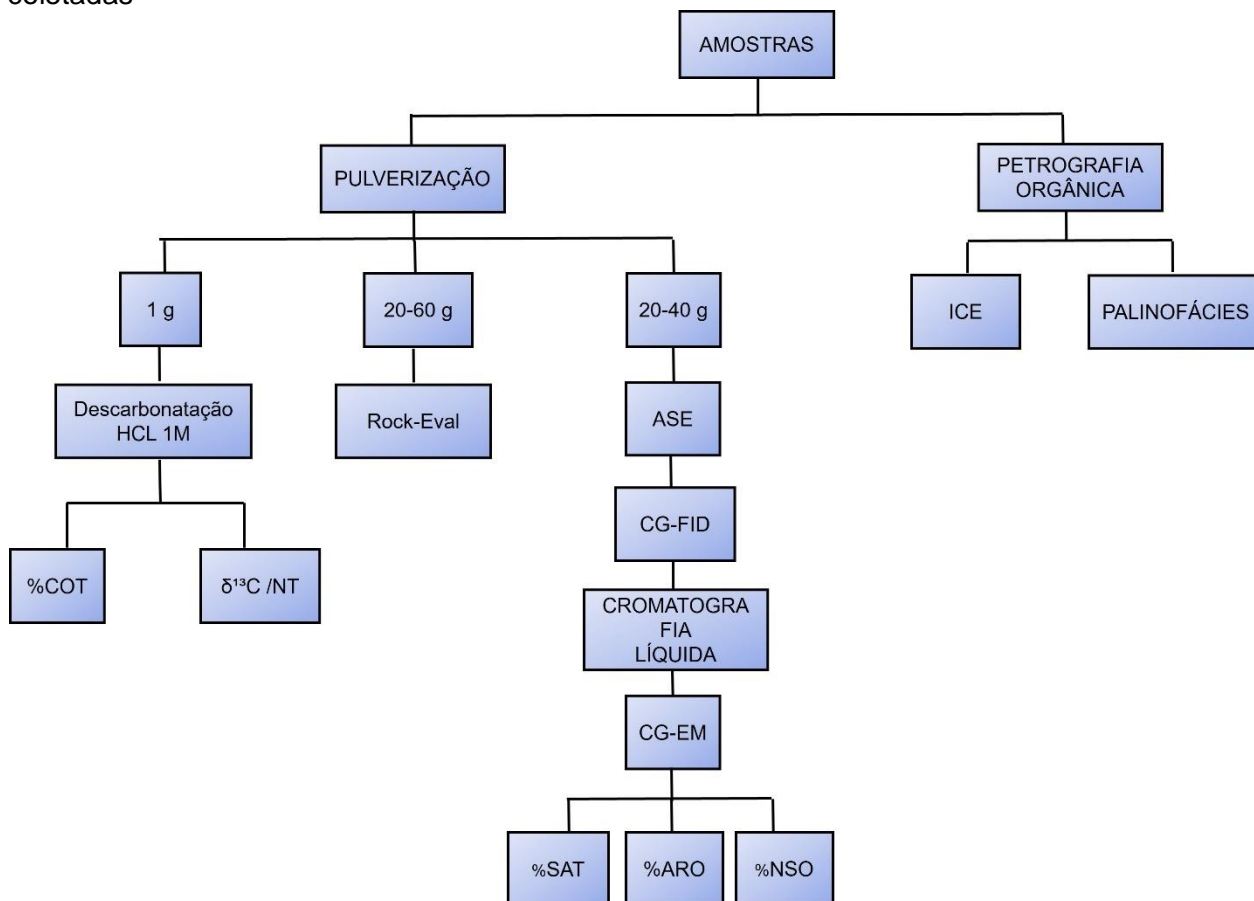
3.3 ANÁLISES

As análises empregadas para caracterização das amostras de folhelhos coletadas envolveram a determinação de carbono orgânico total (COT), Pirólise Rock-Eval, GC/FID; GC/MS, petrografia orgânica e isótopos de carbono, e foram realizadas no laboratório de Excelência em Geoquímica: Petróleo, Energia e Meio Ambiente (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Uma parte das análises da petrografia orgânica ocorreu no Laboratório de Palinomacerais (LBPM) da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) sob a coordenação do Prof. Dr. Rodolfo Dino. As análises de Isótopos de carbono e de nitrogênio foram desenvolvidas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UFBA sob a coordenação do Prof. Dr. José Roberto Bispo de Souza.

Com o objetivo de caracterizar a matéria orgânica, o paleoambiente deposicional, e avaliar o grau de maturação térmica no intervalo de folhelhos coletados na Fm. Barreirinha, tanto na Borda Norte quanto na Borda Sul da Bacia do Amazonas, as 35 amostras foram analisadas segundo a metodologia apresentada no fluxograma mostrado na Figura 3.5. Este procedimento seguiu as etapas:

- a) preparação física das amostras (secagem e moagem) e limpeza dos materiais;
- b) descarbonatação e determinação do COT;
- c) pirólise Rock-Eval;
- d) extração acelerada por solvente (ASE) das amostras de folhelhos da Fm. Barreirinha;
- e) separação das frações saturadas, aromáticas e NSO, por cromatografia em fase líquida;
- f) análise da matéria orgânica por GC/FID;
- g) determinação dos biomarcadores do petróleo por (GC-MS);
- h) determinação dos isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio;
- i) análise da petrografia orgânica para qualificar e quantificar a matéria orgânica, quanto ao ICE para mensurar a maturação térmica da matéria orgânica presente nesses folhelhos.

Figura 3.5 - Sequência dos ensaios laboratoriais realizados nas amostras de folhelhos coletadas



3.4 LIMPEZA DOS MATERIAIS

O procedimento de caracterização de compostos por cromatografia gasosa requer uma rigorosa limpeza de toda a vidraria utilizada para eliminar resíduos orgânicos e evitar contaminação. A sequência de etapas de limpeza de vidraria foi feita no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA utilizou a lavagem com água e detergente neutro não fosfatado Extran® 5% por 24 h; enxágue com água destilada, e secagem em estufa a 100 °C por 2 h. O material foi enxaguado com diclorometano e seco na capela de exaustão.

3.5 PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS DE FOLHELHOS

O preparo foi feito no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA. As amostras de folhelhos foram, inicialmente, fragmentas em tamanhos menores que 4 mm, e posteriormente, passaram por moagem em moinho de esfera planetário com capacidade de 80 mL, por 16 min a 300 rpm. Para evitar contaminação das amostras, as bolas e os jarros de ágata foram limpos com água, detergente neutro e enxaguados com diclorometano entre as triturações. Logo após, os sedimentos foram peneirados a 80 mesh e armazenados em frascos de vidros, para evitar contaminação.

3.6 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A determinação do COT das rochas foi feita no LEPETRO/NEA/IGEO com um analisador elementar LECO 628 CN com detector de infravermelho, que converte o CO₂, proveniente da combustão da matéria orgânica total, em valores de carbono orgânico. A etapa de eliminação do carbono inorgânico (na forma de carbonato) foi realizada previamente.

Na determinação, pesou-se, aproximadamente, 1 g da amostra pulverizada e peneirada a 0,177 mm (80 mesh), em cadinho poroso de porcelana. Adicionou-se, então, HCl 1M, a quente, durante aproximadamente 1 h, para eliminação completa dos carbonatos.

Após esse procedimento, a amostra foi lavada durante 4 h com água quente para eliminação total dos cloretos (teste com AgNO₃, até dar negativo). Em seguida, a amostra foi seca em estufa em temperatura em torno de 80 °C, sendo novamente pesada e levada à combustão no analisador para determinação do COT na amostra em % em peso. Para determinar a quantidade de carbonatos eliminados, utilizou-se as seguintes equações:

$$\text{RI (\%)} = (\text{massa do insolúvel} \times 100) / (\text{massa inicial da amostra})$$

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - \text{RI} \text{ Onde RI é o Resíduo Insolúvel.}$$

3.7 PIRÓLISE ROCK-EVAL

A Pirólise Rock-Eval é uma técnica utilizada para determinação do nível de maturação, do tipo de matéria orgânica presente nas rochas, e do potencial de geração de petróleo. Esta técnica foi desenvolvida por Espitalié et al. (1977) e simula o processo de alteração térmica do querogênio na ausência do oxigênio. No presente trabalho foi utilizado um analisador Rock-Eval 6. Existe no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.

No procedimento, aproximadamente 60-80 mg de amostra pulverizada foram submetidas a cromatografia gasosa a uma temperatura de 300 até 600 °C a um aumento de 25 °C /min durante 20 min. Com um detector de ionização de chama (FID) identificou-se alguns dos componentes orgânicos gerados durante a pirólise, representados em 3 picos distintos S₁ (hidrocarbonetos livres), S₂ (potencial de geração) e o T_{máx} (temperatura máxima que ocorre o craqueamento do querogênio):

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 HC/g COT) (Quadro 3.1). Esses dois índices correspondem, aproximadamente, às razões H/C e O/C da análise elementar do querogênio (EPISTALIÉ et al., 1977), podendo, então, serem plotados em diagramas tipo Van Krevelen, a partir do qual a matéria orgânica é classificada como tipo I, II, III, IV (TISSOT; WELTE, 1984).

Quadro 3.1 -: Tipo de matéria orgânica e produto expelido (PETERS; CASSA 1994)

Potencial Petrolífero	Tipo de Querogênio	IH (mgHC/COT)	S ₂	H/C atômico	IP	Principal produto expelido no pico da maturidade
Excelente	I	>600	>20	>1,5	<0,10 Imatura	Óleo
Muito Bom	II	300-600	10-20	1,2-1,5	0,10 – 0,15 Madura Cedo	Óleo
Bom	II/III	200-300	5-10	1,0-1,2	0,25 – 0,40 Madura Pico	Mistura Óleo-Gás
Moderado	III	50-200	2,5-5	0,7-1,0	>0,40 Madura tardio	Gás
Pobre	IV	<50	0 -2,5	<0,7	Senil	Nenhum

Fonte: Adaptado de Peters; Cassa (1994).

3.8 EXTRAÇÃO ACELERADA POR SOLVENTE (ASE)

A ASE foi realizada no equipamento Dionex ASE 350 existente no LEPETRO/NEA/UFBA, o qual utiliza o Diclorometano como solvente pressurizado e altas temperaturas durante a extração. Inicialmente, de 20-40 g de cada uma das 35 amostras de folhelhos foram acondicionadas numa cela de aço inoxidável. Essa cela de aço foi completada com 20% do valor da amostra de sedimento de terra diatomácea e lâmina de papel filtro. O solvente foi percolado na cela, e o extrato gerado foi armazenado em garrafas de vidro. Essas garrafas já continham fios de cobres ativados para remoção do enxofre livre presentes nos extratos dos folhelhos.

Posteriormente, os 35 extratos foram filtrados com algodão e sulfato de sódio e concentrados a um volume de 1 mL, aproximadamente, com o auxílio de evaporador. Os extratos concentrados foram transferidos para vials e diluídos para serem injetados para análise por CG-FID, para determinação dos hidrocarbonetos totais do petróleo (HTPs). Esses extratos foram analisados também por CG-MS para determinação dos biomarcadores do petróleo.

3.9 REMOÇÃO DO ENXOFRE ELEMENTAR

A ativação do cobre para remoção do enxofre livre, presente nos extratos das rochas, foi realizada no LEPETRO/NEA/UFBA tratando-se, aproximadamente, 5 g de cobre metálico com HCl 10% (v/v). A solução de HCl foi adicionada em um béquer até cobrir o cobre e deixou-se reagir por 5 min (até ficar brilhante). Logo após, o cobre foi retirado do béquer e esse foi lavado com água destilada (5 vezes), com posterior imersão em acetona, hexano e diclorometano.

3.10 ÓLEO TOTAL (FIGERPRINT)

Após a remoção do enxofre, os extratos foram analisados utilizando-se cromatógrafo a gás (CG), marca Agilent (modelo 7890B) acoplado com o detector de ionização de chama (FID), no LEPETRO/NEA/UFBA. Para o procedimento da

análise, foi usada uma coluna capilar de sílica fundida DB-1 (15 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições de análises foram: temperatura do forno 40 °C por 2 min e rampa de aquecimento de 10 °C/ min até 300 °C, permanecendo durante 12 min; temperatura do injetor e do detector a 300 °C, hidrogênio como gás de arraste a 1 mL/min em fluxo constante; concentração do soluto de 0,05 mg amostra /1 µL de diclometano; e volume da injeção 1 µL.

3.11 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

Após a retirada do enxofre elementar, foi realizado o fracionamento dos extratos orgânicos no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA através da técnica de cromatografia líquida preparativa à pressão atmosférica utilizando-se como fase estacionária sílica gel.

Uma suspensão contendo aproximadamente 5 g de sílica em n-hexano foi adicionada em uma coluna de vidro de 12 cm. Foram separadas três frações com a seguinte eluição sequencial de solventes: hidrocarbonetos alifáticos, F1 (30 mL de n-hexano); hidrocarbonetos aromáticos, F2 (40 mL da mistura de hexano: diclorometano (4:1)); resinas e asfaltenos, F3 (40 mL da mistura diclorometano: metanol (4:1)). As frações coletadas foram reduzidas a um volume de aproximadamente 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e transferidas para frascos de cromatografia para posterior quantificações das frações em GC/EM.

3.12 BIOMARCADORES SATURADOS

As frações dos hidrocarbonetos saturados dos extratos orgânicos foram analisadas no cromatógrafo gasoso, marca Agilent (modelo 7890B), acoplado a espectrômetro de massas (GC-EM), marca Agilent (modelo DSM 5977A), equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) no LEPETRO/NEA/UFBA. Hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1 mL/min e pressão constante de 30 psi. A concentração da fração saturada injetada foi de 0,05 mg amostra/ 1 mL de hexano, volume de injeção 1 µL e aquecimento de 60 °C até 310 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min. As amostras foram analisadas por

monitoramento seletivo de íons (MSI). Os picos detectados nos cromatogramas em MSI e referentes aos analitos de interesse foram integrados e as razões entre as áreas dos picos foram usadas para a avaliação da evolução térmica e do paleoambiente deposicional.

3.13 PETROGRAFIA ORGÂNICA

A técnica consiste em separar e isolar o querogênio da matriz mineral de rochas sedimentares. Esta técnica é utilizada para análise de palinofácies, ICE, bioestratigrafia de palinomorfos e reflectância da vitrinita. Vale ressaltar que, nas análises de palinofácies, caracteriza-se a matéria orgânica presente nos folhelhos em termos de quantidade, qualidade e paleoambiente deposicional. O ICE e a reflectância da vitrinita são parâmetros de mensuração térmica a qual foi submetida à rocha geradora.

A preparação das lâminas foi realizada no LEPETRO/IGEO/UFBA e LBPM/UERJ seguindo-se os procedimentos utilizados por Tyson (1995) e Antonioli et al. (2020). As amostras de folhelhos foram fragmentadas utilizando grau de ágata e, posteriormente, foram peneiradas com malhas de 2,8 e 1,0 mm. As peneiras ficaram sobrepostas e o sedimento que ficou retido na malha de 1,0 mm foi utilizado.

Para essa análise apenas as amostras do ponto IT – 03 (borda sul da Bacia) foram utilizadas, pesando-se cerca de 40 g. As amostras foram colocadas em jarra de polipropileno com HCl concentrado (37%, m/m), até cobrir todo o material (100-mL), deixando agir por 18 h e agitando-se cuidadosamente de vez em quando.

Procedeu-se as lavagens das amostras, com peneiramento. Esse procedimento foi feito da seguinte forma: acrescentou-se água destilada até a marca de 800-mL em uma jarra de polipropileno, misturando-se com um bastão, esperando-se decantar por alguns minutos. Após decantação, o sobrenadante foi peneirado em malha de 10 μ m. Repetiu-se o procedimento de três a quatro vezes, ou até a neutralização. Peneirou-se o líquido contendo o querogênio em malha de 10 μ m. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 100-mL, ou uma quantidade suficiente para cobrir toda a amostra, de HF concentrado (40%) e/ ou fluoclor, e deixou-se agir por 24 h, para eliminação da fração silicatada. Após esse tempo, o HCl foi diluído em água destilada para se obter

uma solução a 10%. Essa solução foi aquecida até 50°C e, logo em seguida, foram adicionados a amostra cerca de 100 mL da solução aquecida ou uma quantidade suficiente para cobrir a amostra, deixando o HCl 10% aquecido reagir entre 2 e 4 h, agitando-se, cuidadosamente, de vez em quando, para remoção dos fluorsilicatos.

Procedeu-se nova lavagem com água destilada em malha de poliéster 200 µm e, em seguida, em malha de 10 µm, visando-se eliminar a fração mais grossa do resíduo. Todo o querogênio retido na peneira foi colocado em um tubo Falcon de 50 mL, deixando a amostra decantando por alguns minutos. Em seguida, adicionou-se cloreto de zinco, com densidade entre 1,95 e 2,00 g/cm³, em uma proporção duas vezes em relação à quantidade da amostra e homogeneizou-se bem a mistura, centrifugando por 20 min a 700 rpm. A adição do cloreto de zinco foi para separação da matéria inorgânica residual, e baseou-se na diferença existente entre material orgânico, que sendo mais leve flutua no meio líquido, enquanto o material inorgânico formado por minerais pesados permanece no fundo do tubo.

A separação do resíduo se fez em duas frações: uma parte líquida sobrenadante (contendo o material orgânico) e outra concentrada no fundo do tubo (contendo material inorgânico). A parte líquida sobrenadante foi transferida para um novo tubo de 50-mL e completada com cloreto de zinco, repetindo-se a operação anterior.

Novamente, ocorreu a formação de duas frações: uma parte sobrenadante (em forma de anel) e uma fração pesada no fundo do tubo, que foi descartada. A parte sobrenadante, onde estava concentrada a matéria orgânica, foi transferida para outro tubo de centrifugação 50 mL, e procedeu a remoção do ZnCl₂. Para isso, adicionou-se álcool etílico (comercial) até preencher o tubo e centrifugou-se por 5 min a 600 rpm. Posteriormente, descartou-se o líquido sobrenadante, acrescentou-se água destilada, e centrifugou-se a 600 rpm por 1 min. Repetiu-se a operação por 2 vezes.

Após a lavagem, o líquido sobrenadante foi descartado e completou-se com solução de HCl 10% (v/v) e, após homogeneização, centrifugou-se a 600 rpm por 1 min. A amostra ficou em repouso para decantar. Após a centrifugação, o líquido sobrenadante contendo HCl e ZnCl₂ foi descartado, acrescentado água destilada, homogeneizado e centrifugado por 1 a 2 min a 600 rpm, para neutralizar a amostra. A amostra ficou em repouso para decantação dos sedimentos e as lavagens foram

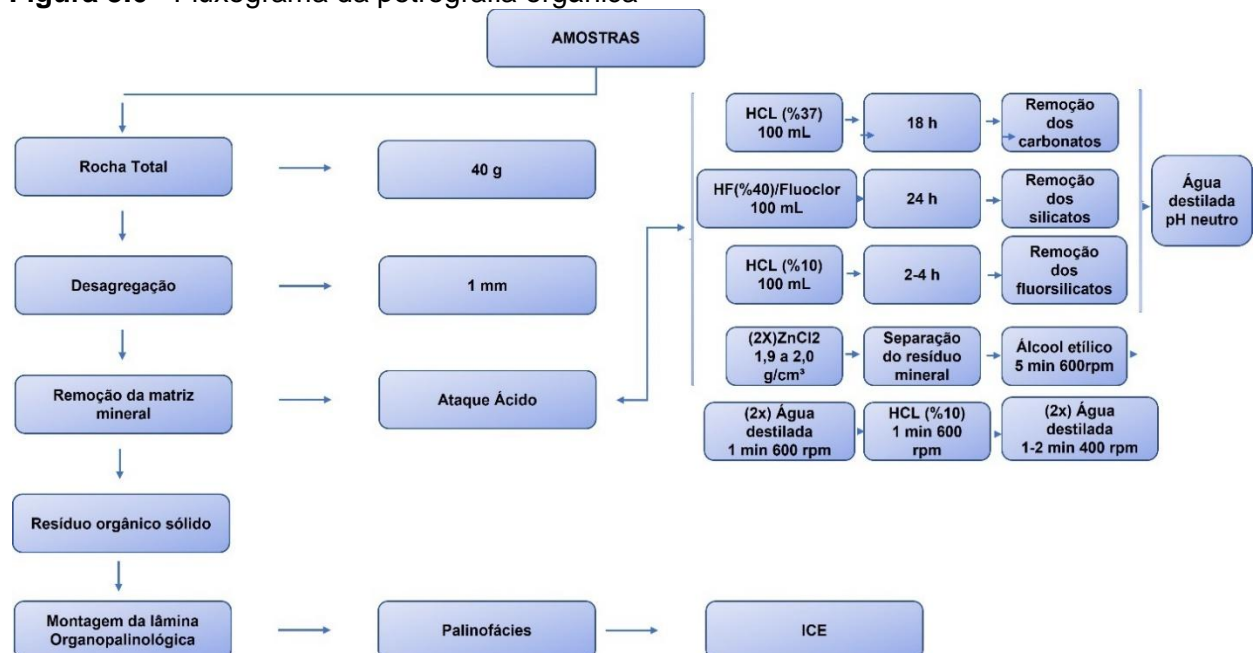
repetidas mais 2 vezes.

Após a última lavagem, a amostra foi peneirada em malha de 10 μm , com água destilada em abundância, a fim de eliminar as partículas pequenas. Posteriormente, foi transferida a fração retida na peneira, para um frasco de vidro transparente (vial ou semelhante com capacidade para 40 mL), devidamente identificado, para posterior preparação das lâminas.

Para a preparação das lâminas organopalinológicas, foi utilizada uma lâmina de vidro (24x76 mm), devidamente etiquetada e identificada, e uma lamela (24x24 mm). O procedimento foi realizado da seguinte maneira:

- Colocou-se a lamela sobre uma placa aquecida entre 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$, e, na sua parte superior, inseriu-se uma gota de goma de acácia, uma gota da solução contendo o material orgânico e uma gota de água destilada;
- Utilizando-se de um palito de madeira para auxiliar, distribuiu-se o resíduo sobre toda a área da lamela, deixando-o secar;
- Na lâmina, inseriu-se uma gota de Entellan-Merck (resina à base de xileno) e colocaram-se as lamelas (24x24 mm), previamente preparadas. Após a secagem da lâmina com as lamelas sobrepostas, foi feita a limpeza para eliminar o excesso de resíduos das bordas (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Fluxograma da petrografia orgânica



3.14 ANÁLISE DA PALINOFÁCIES

Com o concentrado orgânico foram confeccionadas lâminas, nas quais as análises de palinofácies foram realizadas (seguindo o método de Tyson, 1995) em luz branca transmitida e em modo fluorescência em microscópio Zeiss, que permite fotografar as imagens, essas análises foram realizadas no LEPETRO/NEA/UFBA.

A avaliação visual do querogênio em lâminas delgadas foi realizada ao microscópio em luz branca transmitida e refletida (fluorescência), com auxílio de um microscópio Zeiss modelo A2m, com lâmpada de halogênio de 100 w (12V) e de mercúrio, com aumentos de 10, 20, 50 e 100x. As fotomicrografias foram obtidas, com o auxílio de uma câmera digital AxioCam MRc acoplada ao microscópio.

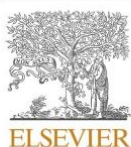
Para as análises quantitativas dos grupos orgânicos, foram estabelecidos os parâmetros descritos por (TYSON, 1995), com a contagem de no mínimo 300 partículas com dimensões superiores a 10 μm . Para tanto, três grupos principais foram individualizados: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa. Para obtenção do índice de alteração térmica, levou-se em conta, o Índice de coloração de esporos, desenvolvida por *Robertson Research International Limited* in Barnard et al. (1981).

3.15 ANÁLISE ISOTÓPICA DO CARBONO ORGÂNICO

As análises dos isótopos de carbono foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Física da UFBA. Para tanto, entre 20 e 60 mg de cada amostra de sedimento (descarbonatada para análise de NT e $\delta^{13}\text{C}$) foram pesadas em balança analítica e acondicionadas em cartuchos de estanho (5 por 8 mm). Essas alíquotas foram submetidas à análise elementar e isotópica em um analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas de razão isotópica (EA-IRMS) (modelo Costech Instruments Elemental System e Thermo Finnigan Delta Plus, respectivamente). Os materiais de referência para as análises isotópicas do COT foram os dois padrões certificados pela United State Geological Survey (USGS): USGS-40 (ácido L-glutâmico: $\delta^{13}\text{C} = -26,39\text{‰}$ vs Pee Dee Belemnite - PDB) e USGS-41 (ácido L-glutâmico enriquecido em ^{13}C . $\delta^{13}\text{C} = +37,63\text{‰}$ vs Pee Dee Belemnite).

4 GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND ORIGIN OF KEROGENS FROM SOURCE-ROCK OF DEVONIAN IN THE AMAZONAS BASIN, BRAZIL

Journal of South American Earth Sciences 111 (2021) 103437



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of South American Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jsames



Geochemical characterization and origin of kerogens from source-rock of Devonian in the Amazonas Basin, Brazil

Iasmine M.S. Souza^a, José Roberto Cerqueira^a, Karina S. Garcia^a, Hélio J.P. Severiano Ribeiro^b,
Olívia M.C. de Oliveira^a, Antônio Fernando S. Queiroz^a, Leonardo S.G. Teixeira^{c,*}

^a Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Campus Universitário de Ondina, 40170-290, Salvador, Bahia, Brazil

^b Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 27925-310, Macaé, Rio de Janeiro, Brazil

^c Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Universitário de Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Amazonas basin
Devonian
Barreirinha formation
Organic matter
Depositional paleoenvironment
Biomarkers

ABSTRACT

Thirty-seven Devonian shale samples from the Barreirinha Formation were collected from the northern and southern borders of the Amazonas Basin and were geochemically analyzed to evaluate their hydrocarbon source potentials and depositional paleoenvironments and to estimate the thermal effects of igneous intrusions on kerogens. The results showed that samples from the northern border exhibited total organic carbon (TOC) and Rock Eval pyrolysis parameters that indicated excellent hydrocarbon source potential and type III kerogen. These TOC values were residual due to the intense hydrocarbon generation from heat from intrusive rocks present in that area. Samples from the southern border had poor to excellent hydrocarbon source potential and type II and III kerogens. Chromatograms of organic extracts and saturated biomarkers suggested marine anoxic to oxic and suboxic to oxic depositional paleoenvironments in the northern and southern borders, respectively. The saturated biomarkers and stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) suggested that the original organic matter was marine with some continental contributions. The maximum pyrolysis temperature (Tmax), Spore Color Index (SCI), kerogen color, Pr/n-C₁₇ and Ph/n-C₁₈ ratios, and biomarker data indicated that the northern border shales are at the end of the oil generation window, while those from the southern border are at the beginning of the oil generation window.

1. Introduction

Devonian shales rich in organic matter comprise one of the main oil-source rocks worldwide and represent one of the six stratigraphic ranges that have contributed more than 90% of the world's discovered oil and gas reserves (Spaak et al., 2020). Shales dating from the Ordovician-Devonian are known for having the best ranges of paleozoic source rocks and have attracted attention from the United States, Europe, Middle East, China and Australia (Sedat et al., 2016).

During the Paleozoic, there were several periods of climatic instability with drastic changes in global marine ecosystems, which were observed mainly between the Devonian (Frasnian and Famennian) and Carboniferous (Carmichael et al., 2019). This period is characterized, according to several researchers, by expansions of plant biomass related to changes in the characteristics of the organic matter incorporated in rocks that generated oil.

The Late Devonian (388–359 Ma) was marked by the deposition of

pelagic sediments rich in organic matter (black shales) under oxidative/reducing anoxic to oxic conditions observed in sedimentary basins around the world. Based on eustatic sea level variations, these anoxic horizons are viewed as the result of global transgressions (Kabanov and Jiang, 2020).

Oil exploration in Brazilian paleozoic sedimentary basins is undoubtedly challenging. Intrusive magmatic rocks are associated with these basins and have been considered to be heat sources for the oil generation process and oil traps. Large quantities of oil were probably generated in the Amazonas, Parnaíba, Solimões and Paraná Basins by the process of heating organic matter, which is related to heat from basic intrusive rocks (Thomaz Filho et al., 2008).

Research on the oil potential of the Barreirinha Formation in the Amazon Basin has evaluated the thermal evolution of organic matter by combining data from optical microscopy (SCI, vitrinite reflectance and fluorescence), pyrolysis Rock Eval (Tmax) and molecular parameters (isomerization of steranes) (Gonzaga et al., 2000). It was found that the

* Corresponding author.

E-mail address: lsqt@ufba.br (L.S.G. Teixeira).

<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103437>

Received 2 March 2021; Received in revised form 26 May 2021; Accepted 17 June 2021

Available online 21 June 2021

0895-9811/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

organic matter deposited in the basal portion (1500 m deep) of this formation has low maturation. In the central part of the basin (4000 m), the maturation levels vary from low to moderate, while at the basin depocenter, the organic matter is in a senile stage. The basin has an overall low burial; therefore, the current stage of thermal maturity is related to the effect of diabase sills. For instance, in the eastern portion of the basin, where most igneous intrusions occur, the organic matter is mature to senile, while in the western portion, where intrusions are absent, maturation is controlled mainly by subsidence; however, the basin has an overall low burial, resulting in low maturation of organic matter (Gonzaga et al., 2000).

In this paper, thirty-seven shale samples from the Barreirinha Formation (Frasnian-Famennian), and their entire range of hydrocarbons, as well as stable carbon isotope composition, were systematically characterized. The main objective of this work is to discuss and evaluate hydrocarbon source potentials, depositional paleoenvironments and to estimate the thermal effects of igneous intrusions on kerogens based on the comprehensive geochemical analysis. This information will contribute to a better understanding of hydrocarbon generation, migration, and accumulation mechanisms from the Barreirinha Formation.

2. Geological setting

The Amazonas Basin, which is located in northern Brazil, has an area of approximately 606,234 km² and covers the states of Amazonas and Pará. The Amazonas Basin is classified as an intracratonic paleozoic basin. In addition, the Amazonas Basin contains source rocks from the Barreirinha Formation, which date from the Upper Devonian, and is considered to be an important hydrocarbon exploratory Brazilian frontier. The basin is bounded to the north and south by the Guyana and Brazilian shields respectively. It is separated from Solimões Basin by the Purus Arch to the west and from the Marajó Basin by the Gurupá Arch to the east. The basin started to develop by the end of the Brazilian Proterozoic cycle, it records paleozoic filling separated by a hiatus spanning most of the Mesozoic, from Late Cretaceous/Cenozoic sedimentary rocks (Neves, 1990; Cunha et al., 2007) (Fig. 1).

The Phanerozoic sedimentary thickness of the Amazon Basin (up to 5000 m thick), includes two first-order megasequences: (i) a less important Mesozoic-Cenozoic; and (ii) a more developed Paleozoic section, which is partially exposed in outcrops along the margins of the basin (Cunha et al., 2007; Melo and Loboziak, 2003). The Paleozoic megasequence can be divided into 4 s-order sequences called Ordovician-Devonian, Devonian-Turnaisian, Late Visean, Pennsylvania-Permian (Cunha et al., 2007). The Ordovician-Devonian sequence comprises the Trombetas Group, dated from the Ordovician Superior to the Initial Devonian; and includes up to 1100 m of marine and glacial strata. The Devonian-Turnaisian is composed of the Urupadi and Curuá groups (approximately 1320 m), dating from Emsiano to Tournaissiano. The Urupadi Group comprises shales, siltstones and sandstones deposited in proximal and paralytic coastal environments, since the beginning of Givetian. Just above is the Curuá Group, which consists of the Barreirinha, Curiri and Oriximiná formations. The Faro Formation, a fluvial-deltaic/shallow platform deposit, is the late Visean sequence. The Pennsylvania-Permian streak is comprised of the Tapajós Group, with river, lake, shallow platform and marine restricted deposits.

The Barreirinha Formation has a maximum thickness of 350 m at the depocenter. It is composed by black fissile shales, rich in organic matter, and, to a lesser extent, by siltstones, and fine sandstones. The lowermost interval comprises black shales, called Abacaxis Member, which corresponds to a condensed sedimentation (about 75 m) deposited in a calm environment, probably deep and euxinic. A characteristic of this member is a greater abundance of chitinozoa, acritarchs and spores, in detriment of shells fossils (rare inarticulate brachiopods, bivalves, and gastropods), and the high content in type II of organic matter, which makes the Abacaxis Member the main hydrocarbon source rock of the

Amazon Basin (Melo, 1989; Gonzaga et al., 2000).

The Abacaxis Member is dated from the beginning of the Frasnian to middle Famennian (Melo and Loboziak, 2003). It is followed by dark gray shales of the Urubu Member (about 70 m); and dark gray shales, and siltstone from the Urariá Member (about 90 m). The Urariá Member is dated from the late Famennian, and commonly contains the fossil trace of Spirophyton and the Protosalvinia plant (Melo and Loboziak, 2003; Cardoso et al., 2015). The chitinozoan biostratigraphy of the Barreirinha Formation in the Tapajós River area was correlated with the myospore zonations of the Euramerica standard (Grahn and Melo, 2002; Cardoso et al., 2015). The Barreirinha Formation is separated by a hiatus and an unconformity (about 150 m) from the diamictites, shales, siltstones, and sandstones of the Curiri Formation, which was deposited in a glacial or periglacial environment during the end of the Famennian (Caputo, 1985; Melo and Loboziak, 2003; Cardoso et al., 2015). After, the deposition of the Oriximiná Formation (420 m) occurred. Its deposition is enriched in sandstone and interpreted as transgressive coastal sands dated from the Famennian to middle Tournaissiano (Melo and Loboziak, 2003; Cardoso et al., 2015).

The Paleozoic sedimentary package is intruded by basic igneous rocks from the Triassic and Jurassic periods, which was related to the North Atlantic Ocean opening, and could be associated to source rocks. These intrusions were emplaced in the Devonian-Tournaissian sequence, precisely in the eastern portion of the Amazon Basin (Cunha et al., 2007). At present, there are two commercial accumulations of natural gas in this basin, and the prospects for new discoveries are encouraging; thus, all essential elements of an oil system are present in the region (Gonzaga et al., 2000; Ibanez et al., 2016).

3. Methodology

3.1. Studied area and samples

Thirty-seven shale samples from the Barreirinha Formation were collected from two outcrops located in both northern border at Monte Alegre and the southern border near the city of Itaituba-Pará State in the Amazonas Basin. The two outcrops from where the samples were collected (MA-40 and IT-03; 01°36'50.3" S and 54°22'38.9" W; and 04°16'48.4" S and 55°42'06.2" W) are shown in Fig. 2. The samples were labelled according to their vertical positions in meters along the outcrop.

The shale samples were initially broken into sizes smaller than 4 mm and were later milled in a planetary ball mill with a capacity of 80 mL for 16 min at 300 rpm. To avoid contamination of the samples, the balls and jars were cleaned with water and neutral detergent and were then rinsed with dichloromethane between crushing sessions. Thereafter, the sediments were sieved with an 80 mesh and stored in glass jars to avoid contamination.

3.2. Determinations of total organic carbon

Sample preparation for the determination of total organic carbon (TOC) consisted of eliminating inorganic carbon through decarbonation using hot 1.0 M HCl and 1.0 g of sample that was previously weighed in a porous porcelain crucible. Thereafter, the sample was washed for 4 h with hot water to completely remove chlorides. Subsequently, the sample was dried at 80 °C and weighed. TOC determinations were performed with an elemental analyzer, LECO, model 628 CN, with an infrared detector. To calculate the amount of eliminated carbonate, Equations (1) and (2) were used:

$$\text{IR} (\%) = (\text{insoluble mass} \times 100) / (\text{initial mass of the sample}) \quad (1)$$

$$\text{Carbonates} (\%) = 100 - \text{IR} \quad (2)$$

Where IR is the insoluble residue.

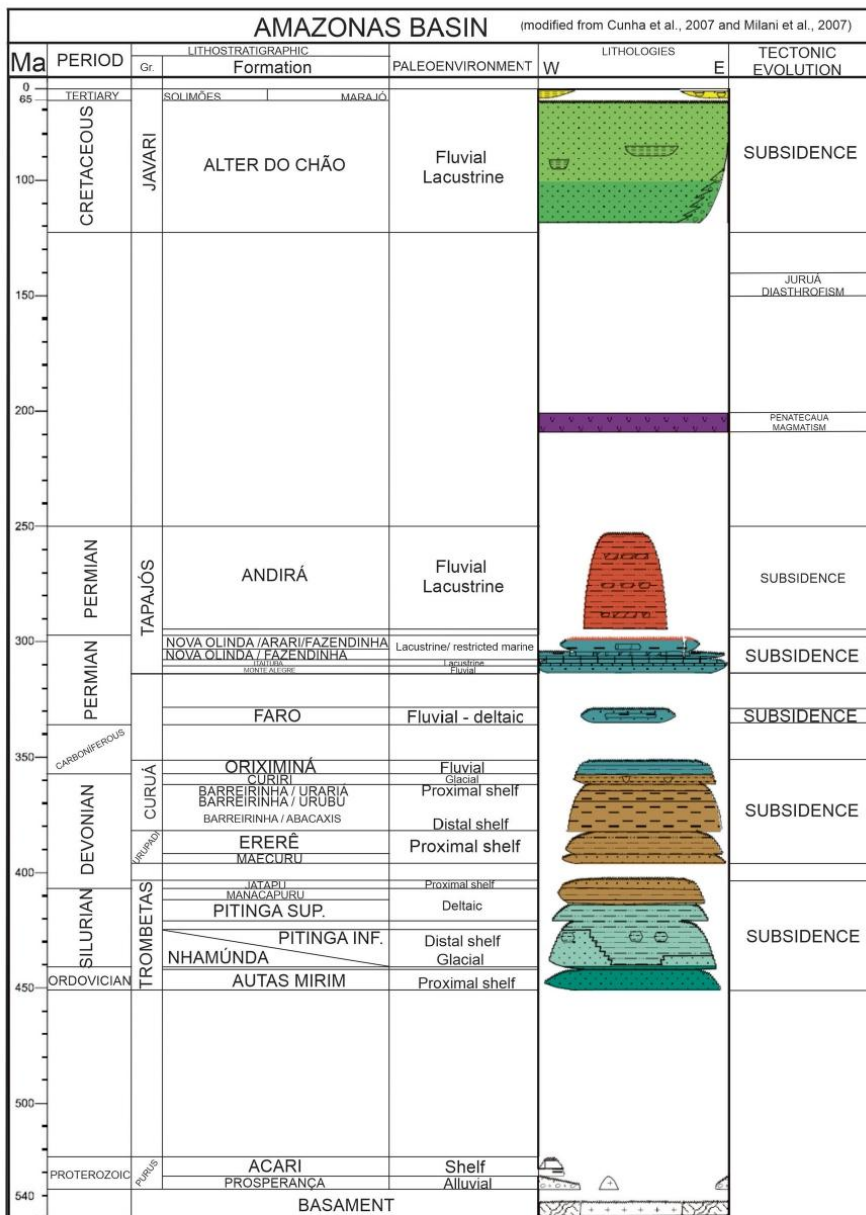


Fig. 1. Stratigraphic chart of the Amazonas Basin, adapted from Cunha et al. (2007) and Milani et al. (2007).

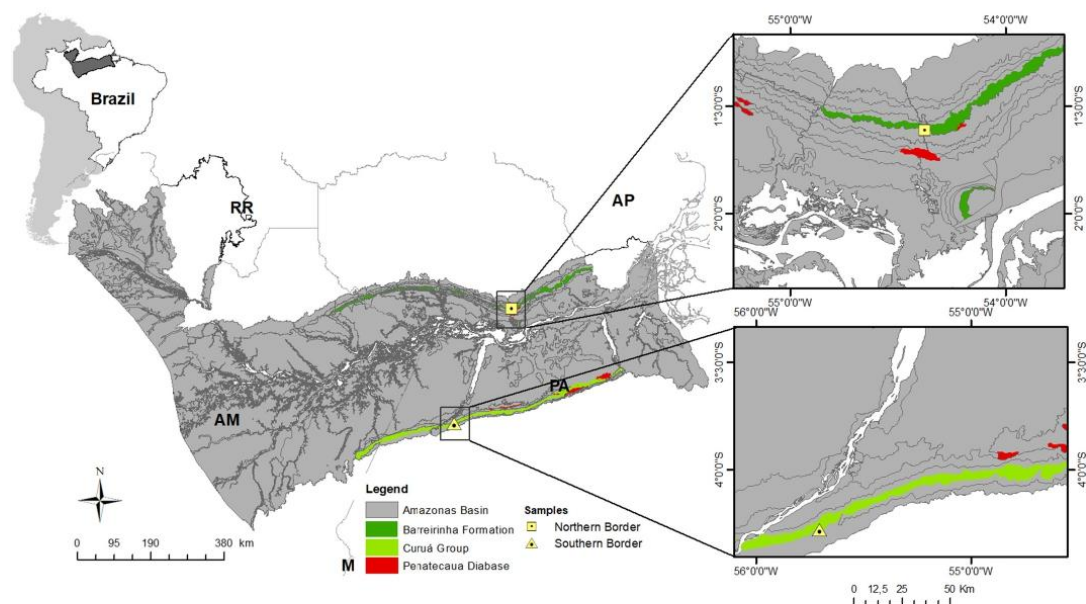


Fig. 2. Location map of the Amazonas Basin with the locations of the sampled sites in the Barreirinha Formation in both the northern and southern border areas, Pará State-Brazil, adapted from CPRM (2020).

3.3. Rock-Eval pyrolysis

Approximately 60–80 mg of powdered sample was analyzed by a Rock-Eval 6 pyrolyzer that was equipped with a flame ionization detector (FID). The temperatures ranged from 300 to 600 °C at a rate of 25 °C/min over 20 min (Espitalié et al., 1977). Three distinct peaks were obtained: S1 (free hydrocarbons present), S₂ (hydrocarbon source potential) and Tmax (maximum temperature, at which complete cracking of the kerogen present in the samples occurred). The hydrogen index (HI) and oxygen index (OI) values were calculated, and a Van Krevelen diagram was drawn, which allowed kerogen classification (Tissot and Welte, 1984). Calculations of the parameters that enabled classification of the organic matter related to the generation of oil or gas were also performed (Table 1).

3.4. Petrographic methods

Optical microscopy was used to determine the thermal maturity of organic matter. Analyses were performed with a Zeiss microscope. In addition, color measurements of the spores were performed with an

optical microscope using transmitted white light and were determined through analysis of the spore coloration index (SCI), which relates numerical values on a scale from 1 to 10 with the color variations that occur in spores (Barnard et al., 1981). SCI determinations were conducted on organofaciological thin sections and were based on the standard table from Robertson Research International Limited (Tyson, 1995).

3.5. Analysis of stable carbon isotopes and nitrogen content

Between 20 and 60 mg of each decarbonated sediment sample were subjected to elemental and isotopic analyses with an elemental analyzer (Costech Instruments Elemental System) coupled to an isotope ratio mass spectrometer (Thermo Finnigan Delta Plus), EA-IRMS. The reference materials used for isotopic analysis were the following standards (certified by the United States Geological Survey (USGS)): USGS-40 (L-glutamic acid: $\delta^{13}\text{C} = -26.39\%$ vs Pee Dee Belemnite - PDB) and USGS-41 (L-glutamic acid enriched in ^{13}C . $\delta^{13}\text{C} = +37.63\%$ vs Pee Dee Belemnite).

3.6. Extraction, liquid chromatography, gas chromatography (GC) and saturated biomarkers (GC-MS)

Approximately 50 g of each powdered sample and 10 g of diatomaceous earth (dehumidifying agent) were subjected to an accelerated solvent extraction process using an ASE 350 Dionex extractor. Sample preparation for analysis of saturated biomarkers consisted of fractionation using liquid chromatography with a gravimetric column, which three fractions were separated with the following sequential solvent elution: aliphatic hydrocarbons, F1 (30 mL of n-hexane); aromatic hydrocarbons, F2 (40 mL of a mixture of hexane:dichloromethane, 4:1); and resins and asphaltene, F3 (40 mL of a mixture of dichloromethane:methanol, 4:1). The fractions were evaporated to 1.0 mL and transferred to vials for further analyses.

To obtain sample fingerprints, the sample extracts were analyzed

Table 1
Organic matter types and expelled products (Peters and Cassa, 1994).

Kerogen Type	HI (mg HC/COT)	S ₂ /S ₃	H/C atomic	PI	Main expulsion product at the maturity peak
I	>600	>15	>1.5	<0.10	Oil
II	300–600	10–15	1.2–1.5	0.10–0.15	Oil
II/III	200–300	5–10	1.0–1.2	0.25–0.40	Mixture of Oil-Gas
III	50–200	1–5	0.7–1.0	>0.40	Late Mature Gas
IV	<50	<1	<0.7	Postmature	None

using a gas chromatograph (GC) (Agilent, 7890B) equipped with FID and a DB-1 fused silica capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The analytical conditions were as follows: an oven temperature of 40 °C for 2 min and heating ramp-up of 10 °C/min to 300 °C, followed by a constant temperature for 12 min; the injector and detector temperatures were 300 °C; and hydrogen was the carrier gas at a constant flow rate of 1.0 mL/min with an injection volume of 1.0 μL (0.05 mg of sample in 1.0 mL of hexane).

The relative abundances of the odd and even n-alkanes were used to measure the thermal maturity stages. The CPI values (carbon preference index) were calculated according to Peters et al. (2005).

The saturated biomarkers (e.g., terpanes, steranes and tetracyclic polyprenoids) present in the organic extracts were analyzed in a gas chromatograph (Agilent, model 7890B) coupled to a mass spectrometer (Agilent, model DSM 5977A) and equipped with a fused-silica DB-5 capillary column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm). Helium was used as the carrier gas with a flow rate of 1.0 mL/min at 30 psi and a heating ramp-up of 2 °C/min from 60 °C to 310 °C. A sample aliquot of 1.0 μL (0.05 mg in 1 mL of hexane) was injected into the column. The samples were analyzed by selective ion monitoring (SIM) at m/z 191, 217 and 259.

4. Results and discussion

4.1. Total organic carbon content and Rock-Eval pyrolysis

The TOC contents of the rock samples from the northern border ranged between 4.50 and 8.14% (Table 2). The high TOC contents observed in these samples indicate optimal conditions for the

accumulation and preservation of organic matter during shale deposition in the Barrerinha Formation and indicate that the samples were from the Abacaxis Member, which is the best hydrocarbon source rock interval in the Amazonas Basin (Peters and Cassa, 1994; Triguís et al., 2010).

The TOC levels of the rock samples from the southern border varied from poor to excellent, with levels of up to 6.29% (Table 2). These samples are possibly representative of facies that are less rich in organic matter from the Abacaxis Member or the Urubu and Urariá Members, which are considered to be secondary source rocks in the basin (Cunha et al., 2007) (Figs. 3 and 4).

The Rock-Eval pyrolysis results for the northern and southern borders of the basin revealed free hydrocarbon quantities (S₁) ranging from 0.2 to 1.69 mg HC/g rock and from 0.02 to 0.26 mg HC/g rock, respectively (Table 2). The higher values of S₁ (>0.5) than S₂ indicate the occurrence of hydrocarbon generation, which only occurred in samples from the northern border. The hydrocarbon source potential (S₂) values for shale samples from the outcrops of the northern and southern borders varied from poor to excellent and ranged from 0.4 to 8.0 mg HC/g rock and from 0.3 to 23.1 mg HC/g rock, respectively. It is important to emphasize that the S₂ values of the samples from the northern border are residual due to the intense generation of hydrocarbons and the high degree of thermal maturation, as discussed below.

The HI values of the outcrop samples from the northern and southern borders ranged from 10 to 105 mg HC/g TOC and from 74 to 435 mg HC/g TOC, respectively (Table 2). In the diagram shown in Fig. 5, the samples from the northern border contain type III kerogen. However, the HI values are residual due to the intense generation of oil and gas under

Table 2

TOC results, Rock-Eval pyrolysis, n-alkanes and isoprenoids in samples from the northern and southern borders of the Barrerinha Formation, Amazonas Basin, Brazil.

Northern Border	Depth	TOC, %	S ₂	S ₁	Tmax, °C	HI	OI	PI	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	CPI
Outcrops	0 m	7.63	8.01	1.69	450	105	1	0.17	0.46	0.03	0.08	0.81
	1 m	7.70	5.82	0.66	448	80	15	0.10	0.11	0.01	0.14	1.00
	2 m	8.14	6.22	0.68	446	77	19	0.10	0.18	0.01	0.07	0.95
	3 m	7.50	3.92	0.33	447	53	29	0.08	0.45	0.03	0.07	0.93
	4 m	6.08	2.47	0.26	445	42	34	0.10	0.09	0.01	0.07	1.54
	5 m	7.31	4.04	0.32	442	58	30	0.07	0.20	0.01	0.07	0.92
	6 m	5.66	1.54	0.11	445	28	38	0.07	0.37	0.02	0.08	0.91
	7 m	6.49	0.71	0.03	591	13	45	0.04	1.24	0.10	0.09	0.79
	8 m	5.16	0.5	0.03	600	11	51	0.06	0.54	0.04	0.08	0.91
	9 m	5.65	4.04	0.55	443	74	2	0.12	1.50	0.29	0.24	0.90
	10 m	6.99	6.35	0.38	440	93	18	0.06	0.31	0.09	0.31	1.03
	11 m	6.13	4.91	0.49	444	84	20	0.09	0.18	0.01	0.08	0.95
12 m	4.50	0.4	0.02	503	10	53	0.05	0.91	0.03	0.04	0.72	
Southern border	0 m	1.74	3.61	0.08	435	199	8	0.82	2.39	0.84	0.42	0.96
	1 m	2.24	7.21	0.15	432	322	4	0.64	2.10	1.02	0.63	1.13
	2 m	1.72	3.13	0.06	433	185	16	0.90	2.16	0.98	0.53	0.96
	3 m	2.25	5.97	0.14	434	263	4	0.64	2.17	1.07	0.55	1.11
	4 m	1.55	4.51	0.14	432	267	4	0.72	2.34	0.92	0.49	1.04
	5 m	1.76	4.83	0.09	432	270	5	0.74	1.85	0.89	0.58	1.08
	6 m	1.48	4.44	0.18	429	272	6	0.80	2.02	0.97	0.58	1.05
	7 m	1.11	3.31	0.07	431	259	6	0.84	1.73	0.94	0.60	0.94
	8 m	2.04	6.25	0.15	429	298	4	0.66	1.76	0.93	0.67	0.97
	9 m	1.00	3.11	0.06	434	264	6	0.86	1.87	1.03	0.62	0.98
	10 m	1.28	0.44	0.02	429	69	33	0.96	2.13	1.01	0.64	0.95
	11 m	0.11	0.28	0.03	426	74	32	1.00	1.87	0.56	0.41	1.12
	12 m	3.95	7.38	0.21	427	205	11	0.74	1.51	1.10	1.01	0.82
	13 m	4.43	4.93	0.15	426	142	18	0.80	1.57	1.04	0.79	0.98
	14 m	4.45	7.03	0.27	424	185	10	0.69	1.60	1.05	0.75	0.90
15 m	2.30	3.83	0.06	429	162	19	0.89	1.95	0.96	0.59	0.89	
16 m	6.29	23.1	0.41	429	435	5	0.44	1.73	0.59	0.50	0.93	
17 m	1.80	3.18	0.12	429	173	15	0.89	1.62	1.08	0.91	0.93	
18 m	1.39	3.18	0.08	431	216	13	0.90	1.60	1.03	0.73	1.02	
19 m	1.85	3.52	0.09	429	192	8	0.81	1.79	1.12	0.79	1.04	
20 m	1.63	4.87	0.13	427	286	4	0.71	1.56	1.05	0.93	0.78	
21 m	3.66	12.5	0.39	425	359	3	0.45	3.72	1.63	0.59	0.94	
22 m	4.34	15.7	0.37	426	377	5	0.54	1.96	1.22	0.99	0.84	
23 m	3.86	13.8	0.33	427	367	5	0.56	1.66	1.88	1.00	1.03	

S₁ = mg HC/g rock; S₂ = mg HC/g rock; S₃ = mg CO₂/g rock; HI = mg HC/g TOC; OI = mg CO₂/g TOC; Pr/Ph: pristane/phytane; Pr/n-C₁₇: pristane/n-C₁₇; F/n-C₁₅: phytane/n-C₁₅; and CPI: 2ⁿ(n-C₂₃ + n-C₂₅ + n-C₂₇ + n-C₂₉)/n-C₂₂+2ⁿ(n-C₂₄+ n-C₂₆ + n-C₂₈) + n-C₃₀.

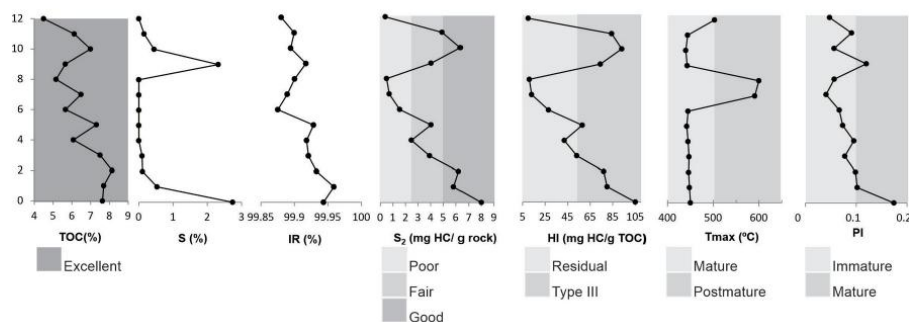


Fig. 3. Profiles of the geochemical parameters of samples from the northern border of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

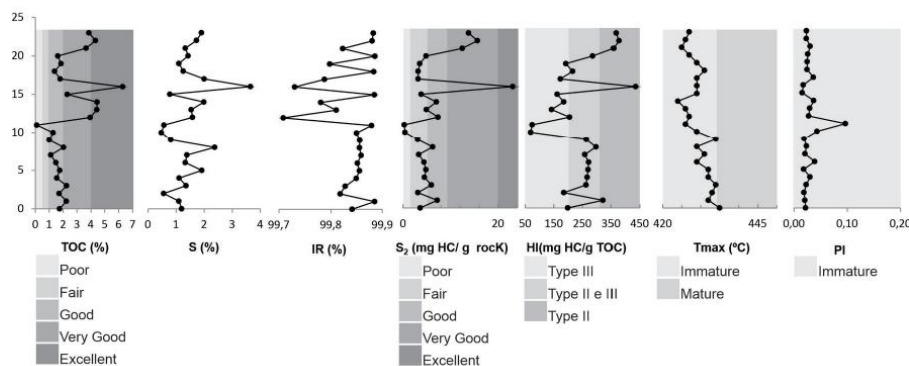


Fig. 4. Profiles of the geochemical parameters of samples from the southern border of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

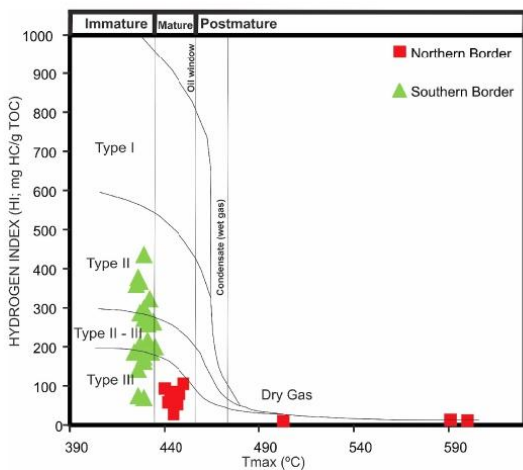


Fig. 5. Tmax versus the Hydrogen Index (HI) chart for shales from outcrops of the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil, adapted from Delvaux et al. (1990), and El Gawad et al. (2019).

the effects of heat from the intrusive rocks in that area, and it is probable that the original kerogen was predominantly type II. The HI values of the samples from the southern border, as shown in Fig. 5, indicate that they contain kerogens of types II, II/III and III (Peters and Cassa, 1994; Hu et al., 2020).

The Tmax values of the samples from the northern and southern borders varied between 442 and 600 °C and between 424 and 435 °C, respectively (Table 2 and Figs. 4 and 5). The Tmax values of the samples from the southern border increase toward the base of the outcrop and reach values of 435 °C, which suggest an increase in thermal maturity in that direction. These values indicate oil generation in the initial stage of thermal maturation. The rock samples from the northern border had Tmax values above 442 °C, indicating that the degree of thermal evolution was related to the end of the oil generation window. Furthermore, some samples from this outcrop had Tmax values above 500 °C, which are not reliable due to the low S₂ values (Peters and Cassa, 1994; Hu et al., 2020).

The OI values for samples from the northern and southern borders ranged from 1 to 45 mg CO₂/g TOC and from 3 to 32 mg CO₂/g TOC, respectively (Table 2). These low values in all samples suggest a depositional paleoenvironment that is poor in oxygen, even though these values are residual for the samples from the northern border.

The production index (PI) values of samples from the northern and southern borders ranged from 0.04 to 0.17 mg/g and from 0.02 to 0.10 mg/g rock, respectively (Table 2), and indicated a higher degree of thermal evolution for samples from the northern border. These values would be indicative of the beginning of oil generation for type II kerogens (Espitalié et al., 1985). However, as the calculation of this index considers the value of S₂, which is residual in the samples from the

northern border, they are not reliable. The samples from the southern border, on the other hand, show a low degree of thermal evolution (immature), mainly for samples at the top of the outcrop. Moreover, there are increased PI values toward the base of this outcrop, suggesting an increase in maturity in that direction. This index also considers S_1 values, and, under the effect of heat from intrusive rocks, it may not be a reliable parameter, which would generally be the case for samples from the northern border, due to the intense expulsion and subsequent return of generated hydrocarbons.

4.2. Origin and conditions of the sedimentary environment and maturity

4.2.1. Gas chromatography

Gas chromatographic method with flame ionization detection (GC-FID) analysis of samples from the Barreirinha Formation at the northern and southern borders of the Amazonas Basin revealed similar characteristics related to their origin, as well as differences in redox conditions and degrees of thermal evolution. Two typical chromatograms from the organic extracts of samples from the northern and southern borders were selected to verify these similarities and differences (Fig. 6).

The presence of n-paraffins (i.e., $<n-C_{11}$ to $>n-C_{30}$) and the predominance of low molecular weight paraffins, n- C_{11} to n- C_{19} , were observed and suggest a marine organic matter origin. The pristane/phytane (Pr/Ph) ratios, which vary from 0.11 to 1.50 in the samples from the northern border, indicate that the depositional paleoenvironment of the sediments varied from anoxic to oxic and also showed substantial preservation of organic matter. For the southern border, the pristane/phytane (Pr/Ph) values, which ranged from 1.51 to 3.72, suggest a suboxic to oxic paleoenvironment, with less preservation of organic matter (Table 2).

The Pr/n- C_{17} and Ph/n- C_{18} ratios indicate that the extracts from the northern border were much more thermally evolved than those from the southern border, which showed immature extracts for hydrocarbon generation. It is presumed that the samples from the northern border represent the Abacaxis Member because they are more enriched in TOC, although they show more maturity than the samples from the southern border. Although the samples from the southern border are immature, they are less enriched in organic matter, suggesting that they possibly represent shales from the Urubu or Urariá Members or shales containing a sedimentary facies that is less enriched in organic matter from the Abacaxis Member (Table 2).

The carbon preference index (CPI) values were calculated to determine the predominance of odd or even n-paraffins. As a result, it was observed that the samples from the northern border had values between

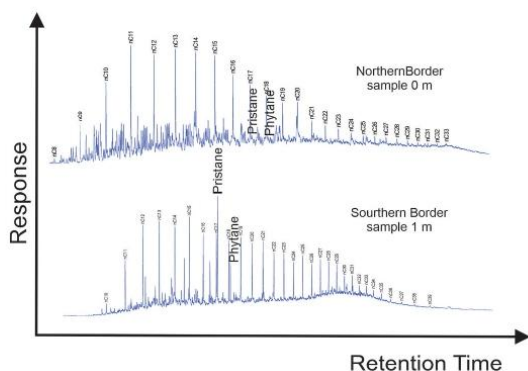


Fig. 6. Chromatograms of total organic extracts that are representative of the shales from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

0.72 and 1.03, suggesting the contribution of organic matter of marine origin. In addition, in the samples from the southern border, the CPIs ranged from 0.78 to 1.13, also suggesting the contribution of marine organic matter (Table 2).

4.2.2. Saturated biomarkers (GC-MS)

The distributions and abundances of the saturated biomarkers were determined through gas chromatography analyses coupled to mass spectrometry (GC-MS) by monitoring m/z 191 ions for tricyclic and pentacyclic terpanes, m/z 217 for steranes, and m/z 259 for tetracyclic polyprenoids (Table 3). Mass chromatograms of m/z 191 and 217, which are representative of the samples of each studied outcrop, are shown in Fig. 7.

The sedimentary environments and their anoxic conditions were evaluated using hopane/sterane and Ph/F versus gammacerane/gammacerane + hopane ratios (Peters et al., 2005; El Diasty and Moldowan, 2012). Organic matter sources were evaluated using ternary diagrams of the relative percentages of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ (Waples and Machihara, 1990; Peters et al., 2005; Idris et al., 2008; Hu et al., 2020; Zhong-Zhen et al., 2020) as well as the ratios between polyprenoids pentacyclics and diasteranes (TPP/TPP + diasterans) (Holba, 2003).

The hopanes/steranes ratios allow the proportions of organic matter derived from bacteria, algae and higher plants, which are present in sedimentary rocks, to be determined (Peters et al., 2005; Thompson Butler et al., 2019). Based on the correlations between the Pr/Ph and hopanes/steranes ratios (Fig. 8), variations of anoxia in the depositional paleoenvironment of the studied rock samples were determined as well as the organic matter characterizations. Most samples exhibited hopanes/steranes ratios below than 4, indicating a predominance of planktonic and algae organic matter of marine origin, with a paleo-sedimentary environment that was more anoxic in the northern border than in the southern border (El Diasty and Moldowan, 2012). Some northern-border samples exhibited hopane/sterane ratios greater than 4. However, these ratios were due to the high level of thermal evolution caused by the heat from intrusive rocks, which possibly destroyed some of the steranes present in these samples.

The Pr/Ph ratios varied from 0.11 to 1.50 for the organic extracts from samples from the northern border, suggesting that the depositional paleoenvironment for these sediments varied from anoxic to oxic and had substantial preservation of organic matter (Ping et al., 2019). The organic extracts from the samples from the southern border exhibited Pr/Ph values ranging from 1.51 to 3.72, suggesting a suboxic to oxic paleoenvironment and lower preservation of organic matter.

On the other hand, the values of the homohopane ratio C₃₅ (C₃₅/HHI) for the organic extracts of samples from the northern and southern borders showed low values that were between 0.04 and 0.10 and between 0.05 and 0.08, respectively (Table 3), indicating that the redox conditions of the depositional paleoenvironments varied from anoxic to suboxic (Peters and Moldowan, 2005).

For salinity and water column stratification evaluations, the GAM/GAM + C₃₀ hopane ratio was used, and it was considered that the higher water salinities in the depositional environment resulted in higher GAM/GAM + C₃₀ hopane ratios (Sinninghe-Damste et al., 1995; Peters et al., 2005; Song et al., 2014).

Samples from the top of the southern border outcrop showed higher salinities (Fig. 9) than other samples, suggesting a small salinity increase. In addition, it was possible to observe in this outcrop an increase in the Pr/Ph ratio that is characteristic of a paleoenvironment that is between suboxic and oxic. On the other hand, the ratios of the samples collected at the northern border suggest that the sediments were almost entirely deposited in an anoxic to suboxic environment without a significant increase in salinity.

The proportions among steranes with configurations of $\alpha\alpha$ C₂₇R, C₂₈R e C₂₉R are useful for characterizing the depositional paleoenvironments of organic matter (Peters et al., 2005; Waples and Machihara, 1990; Idris et al., 2008; Song et al., 2019; Thompson Butler et al., 2019;

Table 3

Results of the stable carbon isotope ratios, nitrogen contents and saturated biomarkers of samples from the northern and southern borders of the Barreinha Formation, Amazonas Basin, Brazil.

Outcrop	Depth, m	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	TN (%)	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	HOP/ST	TTP/TPP + DIA	C35HHI	GAM/GAM + H30	C29(S + R) $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S + R)	
Northern border	0	-28.13	1.95	-	-	-	-	-	0.13	0.02	-	-	
	1	-28.29	1.85	44.67	7.81	47.52	0.72	0.02	0.07	0.05	0.28	0.33	
	2	-28.29	1.90	40.57	8.40	51.03	3.38	0.11	0.10	0.02	0.30	0.31	
	3	-28.19	1.82	35.64	14.24	50.12	5.08	0.38	0.08	0.02	0.44	0.45	
	4	-28.30	1.66	-	-	-	-	8.83	0.30	0.09	0.04	0.05	0.85
	5	-28.41	1.82	-	-	-	-	-	-	0.00	-	-	-
	6	-28.37	1.78	41.85	8.24	49.91	2.55	0.15	0.07	0.02	0.28	0.27	
	7	-28.45	1.76	31.88	-	68.12	3.35	0.29	0.09	0.03	0.31	0.34	
	8	-28.60	1.20	36.48	1.24	62.28	2.36	0.32	0.10	0.06	0.41	0.29	
	9	-29.03	1.56	54.51	4.28	41.21	8.62	0.41	0.05	0.04	0.41	0.65	
	10	-28.68	1.88	-	-	-	-	-	0.04	0.24	-	-	-
	11	-28.76	1.75	-	-	-	-	-	0.06	0.03	-	-	-
12	-29.16	1.54	43.47	7.28	49.25	5.59	0.42	0.07	0.06	0.37	0.45		
Southern border	0	-28.92	0.14	31.13	10.84	58.03	2.03	0.14	0.05	0.03	0.23	0.30	
	1	-30.80	0.15	31.63	9.93	58.44	3.08	0.15	0.05	0.02	0.25	0.30	
	2	-28.88	0.14	31.90	10.82	57.28	0.76	0.14	0.06	0.04	0.24	0.33	
	3	-28.88	0.81	32.80	11.12	56.08	1.40	0.12	0.06	0.02	0.23	0.34	
	4	-29.17	0.15	30.31	9.42	60.28	0.93	0.17	0.06	0.02	0.24	0.30	
	5	-29.25	0.15	33.98	8.61	57.41	1.43	0.14	0.07	0.02	0.25	0.33	
	6	-31.51	0.16	31.87	13.87	54.26	2.09	0.14	0.07	0.02	0.24	0.36	
	7	-29.21	0.12	40.73	2.40	56.87	1.96	0.11	0.05	0.01	0.38	0.30	
	8	-29.24	0.15	33.33	13.49	53.18	0.30	0.09	0.08	0.04	0.27	0.33	
	9	-29.16	0.13	32.10	12.94	54.96	0.86	0.12	0.07	0.10	0.25	0.34	
	10	-28.88	0.14	31.43	12.28	56.29	4.14	0.15	0.08	0.03	0.27	0.35	
	11	-	-	31.70	12.01	56.29	0.93	0.17	0.08	0.03	0.25	0.35	
12	-29.54	0.85	39.83	9.34	50.83	1.19	0.06	0.09	0.04	0.27	0.32		
13	-29.51	0.97	37.53	12.04	50.42	0.46	0.06	0.08	0.05	0.26	0.34		
14	-28.70	1.07	35.84	15.58	48.58	0.68	0.07	0.09	0.03	0.28	0.30		
15	-29.48	0.72	37.89	10.10	52.01	0.61	0.07	0.08	0.04	0.27	0.34		
16	-29.38	1.20	39.36	15.84	44.80	0.13	0.03	0.06	0.08	0.27	0.34		
17	-30.29	0.13	40.25	11.04	48.70	1.38	0.04	0.07	0.08	0.27	0.30		
18	-30.37	0.12	43.85	9.01	47.15	1.14	0.05	0.07	0.08	0.27	0.32		
19	-30.27	0.15	44.24	7.36	48.40	0.78	0.05	0.06	0.07	0.29	0.32		
20	-30.70	0.14	46.06	8.27	45.66	0.34	0.03	0.06	0.08	0.26	0.31		
21	-30.66	0.81	38.68	12.21	49.11	0.32	0.04	0.07	0.10	0.31	0.28		
22	-30.45	0.98	38.60	14.84	46.55	0.19	0.05	0.07	0.09	0.27	0.32		
23	-30.30	0.80	41.15	10.11	48.74	1.00	0.03	0.07	0.11	0.30	0.28		

-values under the detection limit; %C₂₇: C₂₇/(C₂₇-C₂₉) $\alpha\alpha\alpha$ -20R steranes* 100%; %C₂₈: C₂₈/(C₂₇-C₂₉) $\alpha\alpha\alpha$ -20R steranes* 100%; %C₂₉: C₂₉/(C₂₇-C₂₉) $\alpha\alpha\alpha$ -20R steranes* 100%; hopane/sterane: $\Sigma\text{C}_{27}\text{-C}_{30}$ (22S + 22R included) hopanes (without moretanes, DH30, NOR30H, gam)/ $\Sigma\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$ steranes (20S + 20R included); TPP/TPP + DIA: (C₃₀ TPP 18 α (H), 21R + C₃₀ TPP 18 α (H), 21S)/(C₂₇ diacolestane R e S); C₃₅HHI: C₃₅/ $\Sigma\text{C}_{31}\text{-C}_{35}$ homohopanes (22S + 22R); GAM/GAM + H30: gammacerane/GAM + C₃₀ hopane; C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$: 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) (20R + 20S)/(5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) (20R + 20S)); C29 20S/(20S + 20R): 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S/(5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 20S+5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R); C₃₀ HOP/(HOP + M): 17 α (H),21 β (H)-hopane/(17 α (H),21 β (H)-hopane + 17 β (H),21 α (H)-hopane (morethane).

Atwah et al., 2020; Hu et al., 2020; Zhong-Zhen et al., 2020; Martins et al., 2020). Low percentages of C₂₈ steranes were observed in the examined organic extracts for samples from both the northern (12%–14%) and southern borders (2%–16%). These percentages are low in comparison to the percentages of C₂₇ and C₂₉ of organic extracts from samples from the northern (32%–55% and 32%–44%, respectively) and southern border (41%–68% and 45%–60%, respectively). The relative sterane percentages for C₂₇, C₂₈ and C₂₉ in the organic extracts are shown in Fig. 10. It is evident that the samples from the northern border were predominantly concentrated in the field corresponding to organic matter in an open marine environment, with only two samples falling in the terrestrial organic matter field. Likewise, samples from the southern border plotted predominantly in the marine organic matter field. However, a small group of these samples plotted in the boundary between the open and terrestrial marine fields. This distribution indicates the presence of organic matter in an open marine environment with a contribution of some organic matter of continental origin for both the northern and southern borders of the Amazonas Basin.

The ratios between the pentacyclic polyprenoids and diasteranes (TPP/TPP + diasteranes) are used to verify the possible presence of freshwater algae and brackish algae in rocks of lacustrine and deltaic environments, as well as in marine transitional rock facies (Holba, 2003). TPP/TPP + diasteranes ratios >0.4 indicate the presence of

organic material derived from freshwater/brackish algae in the sedimentary environment, while samples with values < 0.4 indicate predominantly marine organic matter. This fact, when combined with the TOC values, can assist interpretations regarding the occurrence of marine transgressions. The values of the ratio mentioned above for the studied samples indicate that organic matter was deposited in a marine paleoenvironment with occasional contributions of terrestrial material.

In the samples from the southern border, the values of the TPP/TPP + diasteranes ratios increased slightly from the base (0 m) to the middle of the outcrop (11 m) and varied between 0.14 and 0.17 (Table 3). These variations, which are related to the origin of the organic matter deposited, were evaluated through the inverse relationship of TOC and TPP/diasteranes (Fig. 11A). The results showed that from the middle to top of the southern border outcrop (11 m–23 m), the TOC values were highest (3.95%–6.29%) and were associated with the lowest values of TPP/TPP + diasteranes ratios (0.03–0.07), suggesting that samples from this interval could represent shales deposited in an environment with a stronger marine influence (Fig. 11A).

The TPP/TPP + diasterane ratios of the samples from the northern border showed values between 0.02 and 0.42, and the TOC levels were higher than those of samples from the southern border (Fig. 11B). As suggested for the case of the hopanes/steranes ratios, the high level of thermal maturation may have influenced the values of the TPP/TPP +

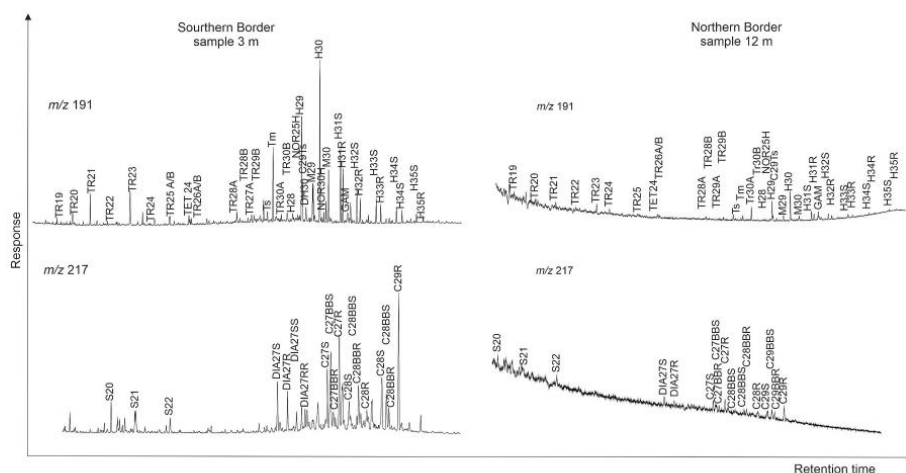


Fig. 7. m/z 191 and 217 mass chromatograms of organic extracts that are representative of shales from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

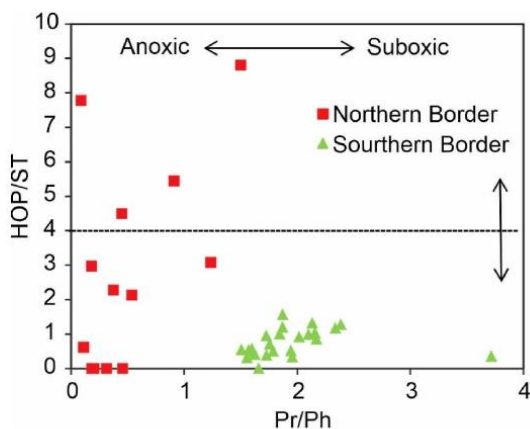


Fig. 8. Correlation of the hopanes/steranes (HOP/ST) and pristane/phytane (Pr/Ph) ratios in the rock sample extracts studied for the shales of the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil, adapted from El Diasty and Moldowan (2012).

diasterane ratios.

For thermal maturity evaluations of the extracts from the analyzed samples, the C_{29} steranes $20S/(20S + 20R)$ and $\alpha\beta/(\alpha\beta + \alpha\alpha)$ ratios were used, as suggested by Seifert and Moldowan (1986), Zhong-Zhen et al. (2020), Souza et al. (2020), Martins et al. (2020) for which the equilibrium values are approximately 0.55 and 0.70, respectively.

The values of the C_{29} steranes $20S/(20S + 20R)$ and $\alpha\beta/(\alpha\beta + \alpha\alpha)$ ratios for the organic extracts from the shale samples from the southern border, where the influence of the heat from diabase intrusions was minor, exhibited values below 0.40. This result indicates low thermal maturity for hydrocarbon generation (Fig. 12) despite the fact that the T_{max} values from Rock Eval pyrolysis indicated the beginning of the oil window. It is possible that the relatively rapid heating caused by intrusive rocks was not an ideal condition for the isomerization of the steranes.

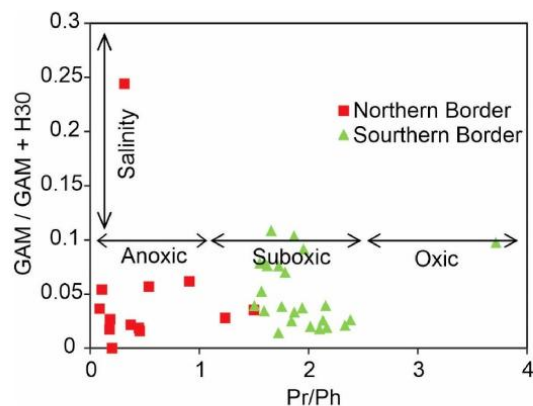


Fig. 9. Variations of pristane/phytane (redox) and the Gammacerane index (salinity) of rock sample extracts from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil, adapted from Peters et al. (2005).

The organic extracts from the shale samples from the northern border, where the greater volumes and effects of the heat from diabase intrusions occurred, mostly presented values above 0.40 for both ratios. These results suggest that these samples are in the hydrocarbon generation window, although some of the samples had values below 0.40 (Fig. 12). In the northern border, there was intense generation and mobilization of light oil and gas due to the heat from the intrusions, which created a mixture of high-thermal-evolution oil without biomarkers with immature extracts from more distant samples of the intrusions. For this reason, it is possible that the maturation ratios of the steranes in the samples from the northern border are not representative of their true thermal maturities. It is important to highlight that the T_{max} values from the Rock Eval pyrolysis for samples from the northern border indicated that their thermal maturity corresponds to the end of the oil window.

It is also important to highlight that it was not possible to obtain

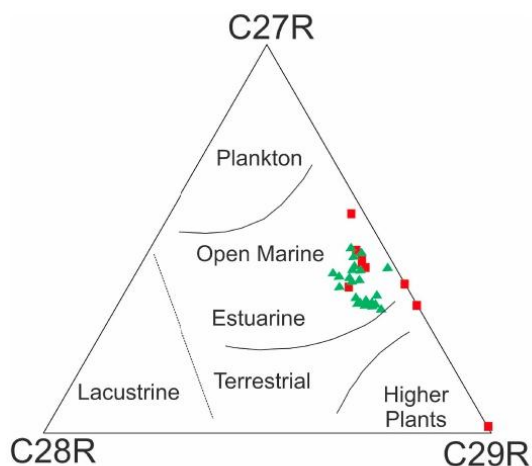


Fig. 10. Ternary diagram characterizing the paleoenvironments of shale outcrops from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil, adapted from [Waples and Machihara \(1990\)](#).

organic extracts from all the outcrop samples of the northern border as a result of the high thermal maturity caused by the heat from intrusive rocks, which led to the generation of light oil and gas in that area. For instance, the calculated values of the biomarker ratios, which are indicative of an organic matter source, sedimentary paleoenvironment and thermal maturation, may have been affected by the high temperatures. In addition, with the intense generation of light oil and gas, it is possible that great remobilization of fluids occurred in the area and that the organic extracts obtained may not be original. Regardless, the interpretations of the depositional environments described here seem to be consistent with those interpreted for the southern border, where there are few igneous intrusions and the thermal evolution level was not as high.

4.3. Spore color index, kerogen color and fluorescence

Photomicrographs of kerogen, fluorescence ([Fig. 13](#)) and the spore color index (SCI) contributed to the interpretations of the thermal maturation of the samples based on the Tmax values from the Rock Eval pyrolysis and from C₂₉ steranes. The kerogen is completely black, no fluorescence was observed, and the SCI is 10 (postmature zone) due to the intense heat of the intrusive rocks in the samples from the northern border. In samples from the southern border, where the effect of the heat from intrusions was minor, the kerogen color toward the base of the outcrop was yellowish-orange to orange, the fluorescence was green to yellowish-green, and the SCI ranged from 4 to 5 (immature to the start of the oil window).

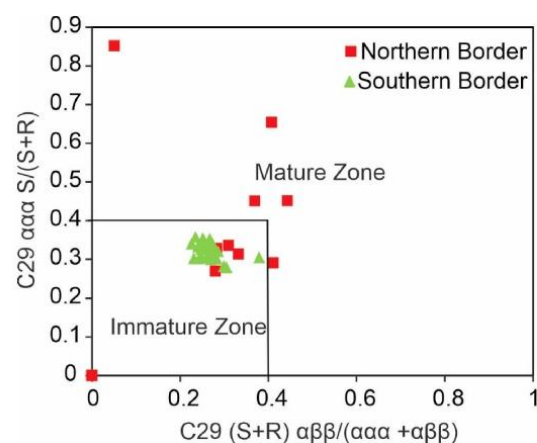


Fig. 12. Molecular indicators of thermal maturation according to C₂₉ sterane isomerization of the shale outcrops from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

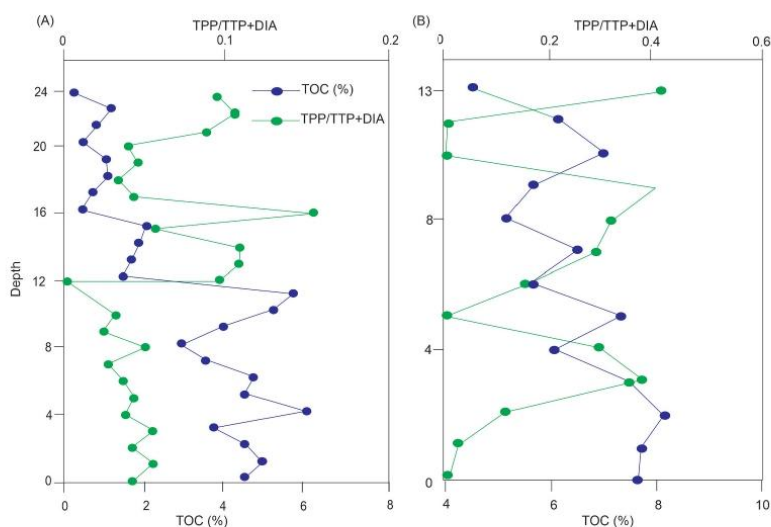


Fig. 11. Diagrams showing the TPP/diasterane (TPP/TPP + DIA) ratios and %TOC in samples from the southern (A) and northern (B) borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

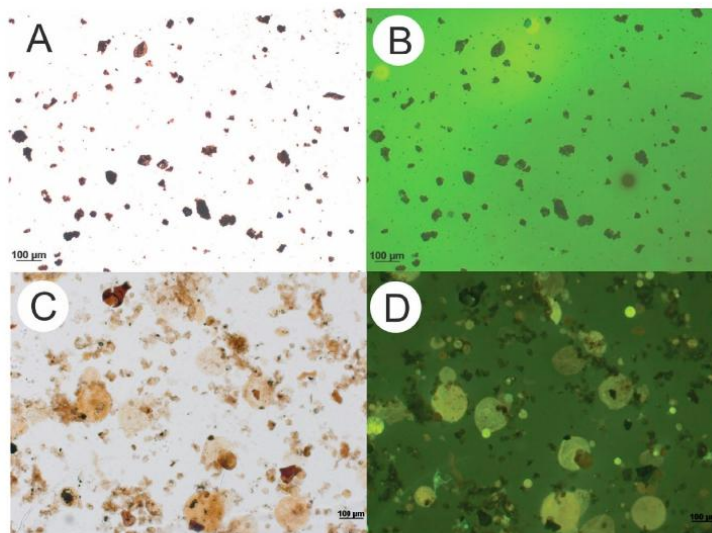


Fig. 13. Photomicrographs of organic matter in transmitted white light (left) and fluorescent ultraviolet light (right). (A) Northern border sample collected at the base of the outcrop (0 m), (B) northern border sample collected at the base of the outcrop (0 m) with no fluorescence, (C) southern border sample collected at the base of the outcrop (0 m), and (D) southern border sample collected at the base of the outcrop (0 m) with moderate to low fluorescence.

4.4. Stable carbon isotopes and nitrogen contents

The values of the stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) were combined with the ratios between total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) as well as the GAM/GAM + HOP ratios and were used to infer the nature of the organic matter in the shale samples from the Barreirinha Formation (Fig. 14).

According to the $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios, the organic matter present in the sedimentary rocks can be classified into three groups: the first group, with $\delta^{13}\text{C}$ values between -20‰ and -22‰ , presents a predominance of marine organisms; in the second group, with $\delta^{13}\text{C}$ values between -22‰ and -25‰ , the organic matter was also marine but it may have contained some inputs of terrestrial organic matter; and the third group had $\delta^{13}\text{C}$ values below -25‰ , implying a dominant supply of organic matter of continental origin (Freire et al., 2013). According to this classification, the organic matter present in the studied samples indicates a continental origin because the $\delta^{13}\text{C}$ values are more negative

than -28‰ (Figs. 14 and 15). Despite these results, the biomarkers and geology of the Amazonas Basin indicate a marine environment for the Barreirinha Formation.

Goñi et al. (1995) demonstrated that $\delta^{13}\text{C}$ values near -28‰ for organic matter depleted in ^{13}C can lead to mistakes in interpretations of organic matter sources. Based on this observation, to characterize organic matter, it would be necessary to use other indicators, such as the TOC/TN ratio. TOC/TN ratios greater than 20 indicate an environment with contributions of organic matter with marine origin (Prahll et al., 1980; Lamb et al., 2006; Hu et al., 2020).

The TN levels and TOC/TN ratios in the outcrop samples from the Barreirinha Formation on the northern and southern borders of the Amazonas Basin had values between 4 and 15, indicating that the organic matter is of marine origin (Fig. 14).

As stated in Meyers (2014), the values of the $\delta^{13}\text{C}$ ratios of marine organic matter present in the dated Phanerozoic shales had average

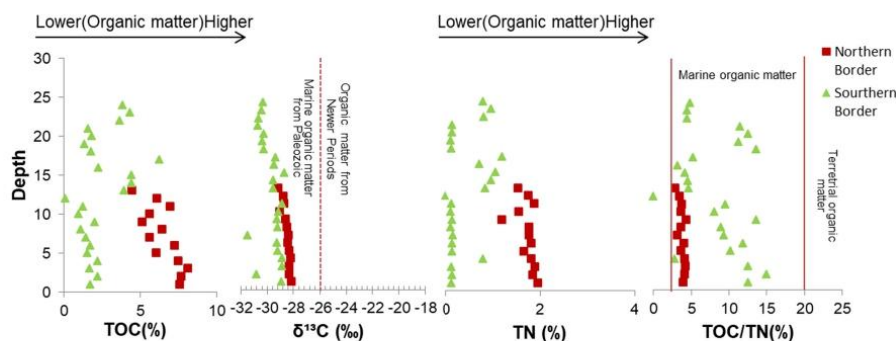


Fig. 14. Graphs of the TOC, TN, $\delta^{13}\text{C}$ contents, and TOC/TN ratios used to characterize the organic matter in the shales from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

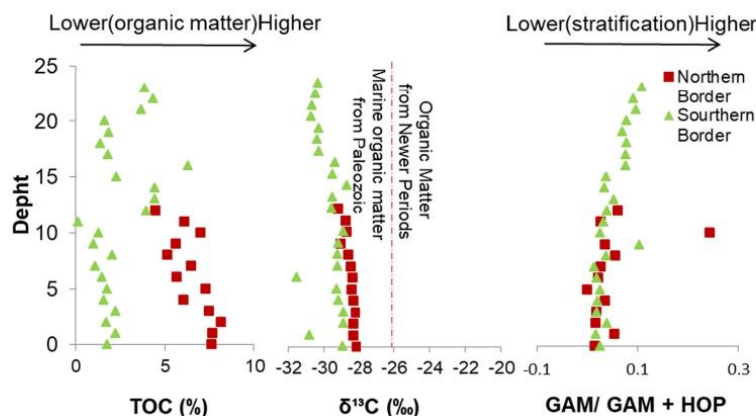


Fig. 15. Graphs of the TOC, $\delta^{13}\text{C}$, and GAM/GAM + HOP ratios for the shales from the northern and southern borders of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Pará-Brazil.

values of -27% , while those present in the most recent marine sediments had values between -20% and -25% . According to this author, the hypotheses that best explain the very negative values of $\delta^{13}\text{C}$ for the Phanerozoic black shales, more precisely the Paleozoic black shales, are associated with photosynthetic fractionation during periods of high $p\text{CO}_2$ atmospheric concentrations in stratified marine waters with high organic matter productivity from photosynthesis, which would primarily be the CO_2 enriched in ^{12}C from the depleted organic matter in the photic zone that is present during periods with warmer and humid climates (greenhouse).

The $\delta^{13}\text{C}$ ratios were combined with the total organic carbon (TOC) contents and the GAM/GAM + HOP ratios and were used to infer the nature of organic matter in the studied shale samples from the Barreirinha Formation (Fig. 15). The samples from the southern border, which contained organic matter that was less thermally evolved for hydrocarbon generation, showed the highest TOC contents at the top of the outcrop, where the $\delta^{13}\text{C}$ values were the most negative and where the GAM/GAM + HOP ratios were higher, suggesting higher salinity, which may have caused greater water stratification in that interval. This finding seems to be consistent with the discussion in the previous paragraph according to Meyers (2014). On the other hand, the positive values of the $\delta^{13}\text{C}$ ratios toward the base of the outcrop are remarkable and may also have resulted from an increase in thermal evolution in that direction despite its minor expression. The TOC contents of the outcrop samples from the northern border are residual when considering hydrocarbon generation resulting from the intense thermal maturity that was promoted by the heat from the igneous intrusions present in the region, which caused ^{12}C depletion and, for this reason, exhibited slightly less negative $\delta^{13}\text{C}$ values.

5. Conclusions

The samples from the Barreirinha Formation, which were collected from the outcrop of the northern border of the Amazonas Basin and were located in the state of Pará-Brazil area and had a large heat effect from igneous intrusions, exhibited high TOC and S_2 values, ranging from moderate to excellent, and were located at the end of the oil window and the beginning of the gas generation. The kerogens were classified as type III, but as the area generated light hydrocarbons, the TOC, S_2 and HI values were residual. The results of the analysis of the saturated biomarkers indicate a marine origin for the organic matter, which was deposited in an anoxic to suboxic marine depositional paleoenvironment. These results suggest that the sampled interval on the northern

border of the basin is probably from the Abacaxis Member, which is the main hydrocarbon source rock in the Amazonas Basin (Table 4).

In the outcrop samples collected from the southern border of the Amazonas Basin, where there was a lesser influence from the heat of the igneous rocks, the TOC and S_2 values varied from poor to excellent with kerogen types II/III and III, indicating low maturation for hydrocarbon generation, except for the samples from the base of the outcrop, suggesting a small heat effect from the intrusive rocks in that direction. The analysis results of the saturated biomarkers indicate a marine origin for organic matter with some contributions of organic matter of continental origin. These shales were deposited in a suboxic to oxic environment. It is believed that this interval was deposited on the southern border of the Amazonas Basin as part of the Urubu or Urariá Members or perhaps a less-enriched organic matter facies of the Abacaxis Member (Table 4).

The stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) ratios for all the samples, although very negative (less than -28%), along with the results of biomarker analysis, indicate a marine depositional paleoenvironment in periods of high $p\text{CO}_2$ atmospheric concentrations from stratified marine waters with high organic matter productivity that, to conduct photosynthesis, used CO_2 enriched in ^{12}C in the degraded organic matter in the photic zone during periods of warmer and humid climates (greenhouse).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

Table 4
Summary the results found from the northern and southern borders samples of the Barreirinha Formation, Amazonas Basin, Brazil.

Geochemical parameters	Northern Border	Southern Border
Diabase Dykes TOC and S_2	Yes (Large) Moderate to excellent	Yes (Small) Poor to excellent
T_{max}	Oil window and gas generation	Low maturation
Kerogen Type Saturated biomarkers Origin	Residual Marine	Types II/III and III Marine and continental
Environment $\delta^{13}\text{C}$	Anoxic to suboxic less than -28%	Suboxic to oxic less than -28%
Member Barreirinha Formation	Abacaxis Member	Urubu/Urariá members or less-enriched organic matter facies of the Abacaxis Member

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was carried out in association with the ongoing P&D project registered as ANP No. 20075-8, "Petroleum Systems Research Project in Brazilian Sedimentary Basins" (UFBA/Shell Brasil/ANP) - title of the ANP project (Research in Petroleum Systems of Brazilian Sedimentary Basins), sponsored by Shell Brasil under the ANP and P&D fee as "Investment Commitment to Research and Development". The authors are also grateful for the support granted by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, Brazil) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) for providing grants, fellowships and other financial support. This study also was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

References

- Atwah, I., Puckette, J., Becker, Mand, Moldowan, J.M., 2020. Source-rock reservoirs geochemistry of Devonian – mississippian mudrocks in central Oklahoma. AAPG (Am. Assoc. Pet. Geol.) Bull. 104, 657–680.
- Barnard, P.C., Collins, A.G., Cooper, B.S., 1981. Generation of hydrocarbons – time, temperature and source rock quality. In: Brooks, J. (Ed.), *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, London, pp. 337–342.
- Cardoso, C.N., Sanz-López, J., Silva, B.F., Lemos, V.B., Scamozzo, A.K., 2015. Frasnian conodonts at high palaeolatitude (Amazonas Basin, north Brazil). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 418, 57–64.
- Carmichael, S.K., Waters, J.A., Königshof, P., Suttner, T.J., Kido, E., 2019. Paleogeography and paleoenvironments of the Late Devonian Kellwasser event: a review of its sedimentological and geochemical expression. *Global Planet. Change* 183, 102984.
- Caputo, M.V., 1985. Late devonian glaciation in south America: palaeogeography, palaeoclimatology. *Palaeogeography* 51, 291–317.
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2020. *Dados Informações e Produtos do Serviço Geológico do Brasil*. <http://geosgb.cprm.gov.br>. (Accessed 1 March 2020).
- Cunha, P.R.C., Mello, J.H.G., Silva, O.B., 2007. Bacia do Amazonas. *Bol. Geociências Petrobras* 15, 227–251.
- Delvaux, D., Martin, H., Leplat, P., Paulet, J., 1990. Geochemical characterization of sedimentary organic matter by means of pyrolysis kinetic parameters. *Org. Geochem.* 16, 175–187.
- El Dinasty, W.S.H., Moldowan, J.M., 2012. Application of biological markers in the recognition of the geochemical characteristics of some crude oils from Abu Gharadig Basin, north Western Desert-Egypt. *Mar. Petrol. Geol.* 35, 28–40.
- El Gawad, E.A.A., Ghanem, M.F., Makiad, W.A., Mousa, D.A., Lotfy, M.M., Temraz, M.G., Shehata, A.M., 2019. Source rock evaluation of subsurface devonian-carboniferous succession based on palyno-organic facies analysis in faghur basin, north western desert of Egypt: a division of the north africa paleozoic basins. *Arabian Journal of Geosciences* 12, 655.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. In: *Première Partie*, vol. 40. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, pp. 563–579.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Mennig, J.J., Leplat, P., 1977. Source rock Characterization method for petroleum exploration. In: *Annual Offshore Techn. Conference: 9th: Proceedings*, pp. 439–444.
- Freire, A.F.M., Monteiro, M.C., 2013. A novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments on the basis of TOC: TN and $\delta^{13}\text{C}$ org signatures. *Sci. Res. (N. Y.)* 3, 19.
- Goni, M.A., Hedges, J.I., 1995. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochem. Cosmochim. Acta* 59, 2965–2981.
- Gonzaga, F.G., Gonçalves, F.T.T., Coutinho, L.F.C., 2000. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modelling of hydrocarbon generation and migration. In: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, vol. 73. American Association of Petroleum Geologists Memoir, pp. 159–178.
- Grahn, Y., Melo, J.H.G., 2002. Chitinozoan biostratigraphy of the late devonian formations in well caima PH-2, Tapajós River area. *Amazonas Basin, northern Brazil: Rev. Palaeobot. Palynol.* 118, 115–139.
- Holba, A.G., Dzou, L.L., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Hughes, W.B., 2003. Application of tetracyclic polyrenoids as indicators of input from freshwater brackish water environments. *Org. Geochem.* 34, 441–469.
- Hu, S.Y., Peng, S., Nicolaj, M., Kai, M., Chuambo, S., Shuifu, L., Kai, Z., 2020. Impact of marine incursions on lacustrine source rocks: organic matter quantity, quality, and kinetics in the Paleocene South Yellow Sea Basin. *offshore eastern China Shouzhi: Org. Geochem.* 148, 104084.
- Ibanez, D.M., Almeida-Filho, R., Miranda, F.P., 2016. Analysis of SRTM data as an aid to hydrocarbon exploration in a frontier area of the Amazonas Sedimentary Basin, northern Brazil. *Mar. Petrol. Geol.* 73, 528–538.
- Idris, H.K., Salihu, A., Abdulkadir, I., Almustapha, M.N., 2008. Application of geochemical parameters for characterization of oil samples using GC-MS technique. *Int. J. Phys. Sci.* 3, 152–155.
- Kabanov, P., Jiang, C., 2020. Photic-zone euxinia and anoxic events in a Middle-Late Devonian shelfal sea of Panthalassan continental margin, NW Canada: changing paradigm of Devonian ocean and sea level fluctuations. *Global Planet. Change* 188, 103153.
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth Sci. Rev.* 75, 29–57.
- Martins, C.M.S., Cerqueira, J.R., Ribeiro, H.J.P.S., Garcia, K.S., Silva, N.N., Queiroz, A.F.S., 2020. Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Parana Basin, Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 100, 102559.
- Melo, J.H.G., 1989. The malvinokaffric realm in the devonian of Brazil. In: McMillan, N. J., Embry, A.F., Glass, D.J. (Eds.), *Devonian of the World*, vol. 1. Canadian Society of Petroleum Geologists, Memoir, pp. 669–703.
- Melo, J.H.G., Loboziak, S., 2003. Devonian-Early carboniferous miospore biostratigraphy of the Amazon Basin. *Northern Brazil: Rev. Palaeobot. Palynol.* 124, 131–202.
- Meyers, P.A., 2014. Why are the $\delta^{13}\text{C}$ values in Phanerozoic black shales more negative than in modern marine organic matter? *G-cubed* 15, 3085–3106.
- Milani, E.J., Rangel, H.D., Bueno, G.V., Stica, J.M., Winter, W.R., Caixeta, J.M., Pessoa, J.M., Neto, O.C., 2007. Bacias sedimentares brasileiras – cartas estratigráficas. *Bol. Geociências Petrobras* 15, 183–205.
- Neves, C.A.O., 1990. Prospectos potenciais e áreas prioritárias para exploração na Bacia do Amazonas. *Bol. Geociências Petrobras* 4, 95–103.
- Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *The Petroleum System - from Source to Trap*, vol. 60. American Association of Petroleum Geologists Memoir, pp. 93–120.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, second ed. Cambridge University Press.
- Ping, H., Chen, H., Zhai, P., Zhu, J., George, S.C., 2019. Petroleum charge history in the Baiyun depression and Panyu lower uplift in the Pearl River Mouth Basin, northern South China Sea: constraints from integration of organic geochemical and fluid inclusion data. *AAPG (Am. Assoc. Pet. Geol.) Bull.* 103, 1401–1442.
- Sadat, I., Fariborz, G., Andreas, S.M., Khaled, A., Salman, Q., Omid, H.A., Tulay, I., Amer, A.T., 2016. The silurian quassaib hot shales of Saudi arabia: an integrated assessment of thermal maturity. *Mar. Petrol. Geol.* 159, 107–119.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods Geochem. Geophys.* 24, 261–290.
- Sinningh-Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., De Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochem. Cosmochim. Acta* 59, 1895–1990.
- Song, J., Littke, R., Maquil, R., Weniger, P., 2014. Organic facies variability in the Posidonia Black Shale from Luxembourg: implications for thermal maturation and depositional environment. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 410, 316–336.
- Song, D., Li, M., Shi, S., Han, Z., Meng, B., 2019. Geochemistry and possible origin of crude oils from Bashituo oil field. *Tarim Basin: AAPG (Am. Assoc. Pet. Geol.) Bull.* 103, 973–995.
- Sousa, A.A.C., Sousa, E.S., Rocha, M.S., Sousa Junior, G.R., Souza, I.V.A.F., Brito, A.S., Souza, A.A., Lopes, J.A.D., Nogueira, A.C.R., Lima, S.G., 2020. Aliphatic and aromatic biomarkers of the devonian source rocks from the western Paranaíba basin Brazil: pimenteira formation. *J. S. Am. Earth Sci.* 99, 102493.
- Spaak, G., Edwards, D.S., Foster, C.B., Murray, A., Sherwood, N., Grice, K., 2020. Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia. *Mar. Petrol. Geol.* 113, 104073.
- Thompson Butler, W., Peters, K.E., Magoon, L.B., Scheirer, A.H., Moldowan, J.M., Blanco, V.O., Gonzalez, R.E.G., Graham, S.A., Zumberge, J.E., Warrick, D.A., 2019. Identification of genetically distinct petroleum tribes in the Middle Magdalena Valley, Colombia. *AAPG (Am. Assoc. Pet. Geol.) Bull.* 103, 3003–3034.
- Thomas Filho, A., Mizusaki, A.M.P., Antoniolli, L., 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian paleozoic basins. *Mar. Petrol. Geol.* 25, 143–151.
- Tissot, B., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, second ed. Springer Verlag, New York.
- Triguís, J.A., Rodrigues, R., Celino, J.J., Severiano, R.H.J.P., Queiroz, A.F.S., 2010. Chemical stratigraphy of the type Barreirinha Formation (upper devonian) Amazon Basin, Brazil. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* 1, 83–3.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Altyofacies*, first ed. Chapman and Hall, London, p. 615.
- Waples, D.W., Machihara, T., 1990. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. *Bull. Can. Petrol. Geol.* 38, 357–380.
- Zhong-Zhen, Ma, Zuo-Ji, T., Yu-Bing, Z., Xiao-Fa, Y., Yuan, T., 2020. Geochemical characterization and origin of crude oils in the Oriente basin, Ecuador, South America. *J. S. Am. Earth Sci.* 104, 102790.

5 CONTEÚDO ORGÂNICO DE UMA SEÇÃO AFLORANTE DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA (DEVONIANO), BORDA SUL DA BACIA DO AMAZONAS, BRASIL: IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS

5.1 RESUMO

Neste trabalho, são apresentados dados relacionados ao conteúdo orgânico presente em sedimentos devonianos da Formação Barreirinha localizados na borda Sul da Bacia do Amazonas. Com objetivo de caracterizar a matéria orgânica, foram aplicadas técnicas de palinofácies e geoquímica orgânica. A integração dos dados de carbono orgânico total (COT) e pirólise possibilitou a identificação de dois níveis de predominância do querogênio: tipo II na porção média a superior da seção; e tipos III e II/III na porção inferior da seção. Verificou-se, também, a individualização de duas palinofácies distintas. Dentre os palinomorfos, predominam os de origem marinha, representados, principalmente, por acritarcas, muito bem preservados. Com os resultados das análises de geoquímica orgânica, verificou-se que o material apresenta bom potencial para geração de hidrocarbonetos, como definido pelos teores de COT que alcançaram percentuais de até 6,29 %, S₂ atingindo 23,1 (mg HC/g rocha), e o IH com valores entre 69 e 377 (mg HC/ g rocha). Os valores de T_{máx} variaram de 425 a 435 °C, e os valores de índice de coloração de esporos (ICE) entre 3,5 e 4,5, indicando imaturidade térmica para a geração de hidrocarbonetos. Os resultados das análises de palinofácies e associações palinológicas indicaram que a sedimentação da Formação Barreirinha ocorreu inicialmente, nessa seção, em ambiente marinho raso deltaico, gradando para ambiente deposicional marinho distal.

Palavras-chave: Bacia do Amazonas; Formação Barreirinha; Devoniano; Geoquímica orgânica; Palinofácies.

5.2 ABSTRACT

In this work, new data related to the organic content present in Devonian sediments of the Barreirinha Formation located on the southern border of the Amazon Basin are presented. In order to characterize the organic matter, palynofacies and organic geochemistry (TOC and Pyrolysis) techniques were applied. The integration of these data made it possible to identify two levels of kerogen predominance, being type II in the middle to upper portion of the section and types III and II/III in the lower portion of the section, and also allowed the individualization of two distinct palynofacies. Among the palynomorphs, those of marine origin predominate, represented mainly by acritarchs, very well preserved. The results of the organic geochemistry analysis show that the material has a good potential for generating hydrocarbons, as defined by the TOC contents that reach percentages of up to 6.29%, S₂ reaching 23.1 (mg HC/g rock), and the HI with values between 69 and 377 (mg HC/g rock). The T_{max} values ranged from 425 to 435 °C, and the ICE values between 3.5 and 4.5, indicating thermal immaturity for the generation of hydrocarbons. The results of the analysis of palynofacies and

palynological associations indicate that the sedimentation of the Barreirinha Formation occurred initially, in this section, in a shallow deltaic marine environment, grading to a distal marine depositional environment.

Keywords: Amazon Basin; Barreirinha Formation; Devonian; Organic geochemistry; Palynofacies.

5.3 INTRODUÇÃO

A Bacia do Amazonas possui um sistema petrolífero atípico e ativo em função da ocorrência de espessas intrusões de diabásio na bacia, as quais forneceram calor para a geração dos hidrocarbonetos, ao mesmo tempo em que possibilitaram a formação de trapas e selo para as acumulações dos hidrocarbonetos (ANP, 2015). Ao longo de décadas de exploração, novas perspectivas surgiram para descoberta de outras províncias produtoras nessa bacia, classificada como de nova fronteira, contendo vastas dimensões. Os folhelhos radioativos do Neodevoniano da Formação Barreirinha são os mais importantes geradores de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas (CUNHA et al., 2007). A região leste da bacia é favorável a ocorrência de gás, enquanto a região oeste apresenta potencialidade tanto hidrocarbonetos líquidos, quanto gasosos (NEVES, 1990).

Grahn e Melo (2002; 2004) e Melo e Loboziak (2003) apontam que os primeiros estudos palinológicos do Devoniano da Bacia do Amazonas remontam a década de 50. Contudo poucos trabalhos foram publicados relacionados a caracterização do conteúdo palinológico da seção devoniana superior. Os novos dados apresentados no presente trabalho fornecem elementos que podem ajudar na compreensão das variações do conteúdo palinofaciológico, bem como as mudanças nas condições deposicionais ocorridas nessa seção. A boa preservação e abundância da assembleia palinológica presente nas sucessões sedimentares do Paleozoico da Bacia do Amazonas ensejam estudos para sua caracterização paleoambiental.

Pretende-se aqui, através de uma descrição detalhada das palinofácies e da geoquímica orgânica da Formação Barreirinha aflorante na borda sul da Bacia do Amazonas, contribuir com novos dados para a avaliação de seu paleoambiente deposicional.

5.4 CONTEXTO GEOLÓGICO

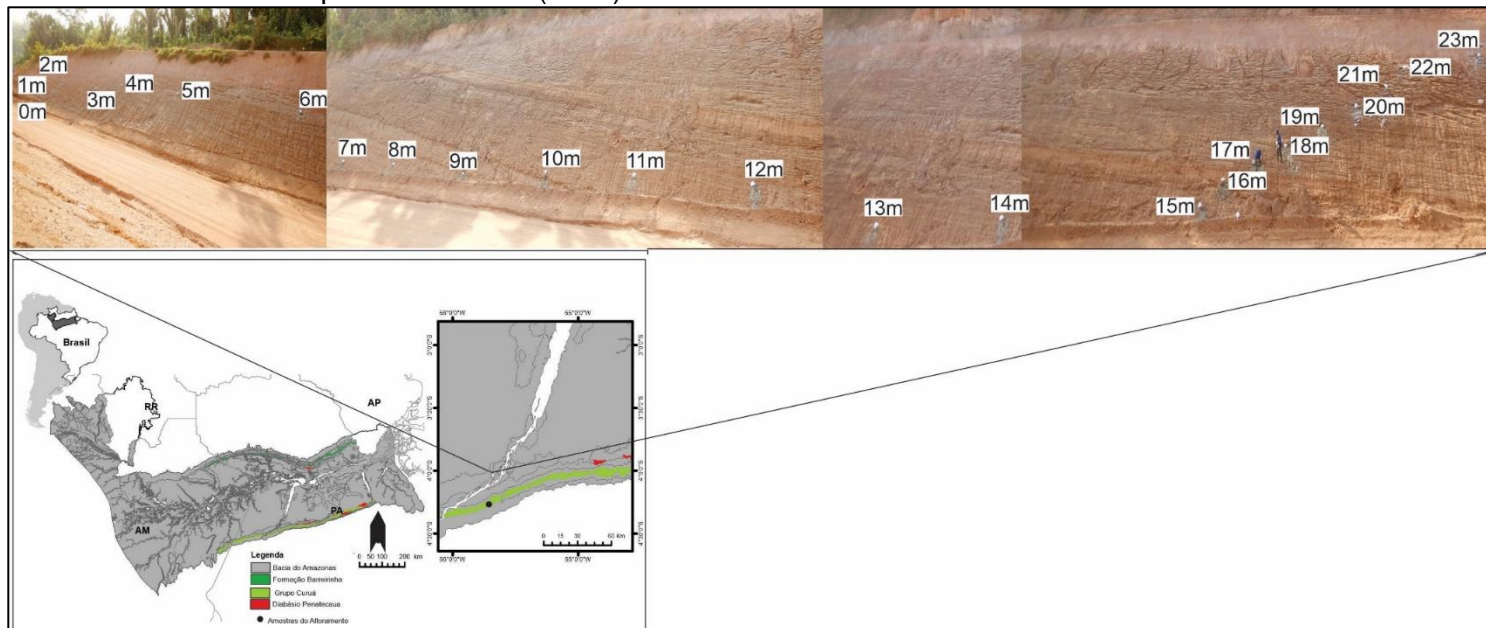
A Bacia do Amazonas ocupa uma área de aproximadamente 620.000 km², abrangendo parte dos estados do Amazonas e Pará, estando preenchida por rochas paleozoicas e, secundariamente, neocretácicas/ terciárias (Figura 5.1) (CUNHA et al., 2007). A Bacia do Amazonas, classificada como do tipo intracratônica, está inserida entre os escudos pré-cambrianos das Guianas, ao norte, e o Brasileiro, ao sul. É uma região limitada pelos arcos de Purus (oeste) e Gurupá (leste). Sua origem está relacionada ao fechamento do ciclo proterozoico brasileiro (Neves, 1990). Segundo a ANP (2015), essa bacia possui 217 poços exploratórios, 40.298,68 km de sísmica 2D, e 1.354,99 km² de sísmica 3D. Existem quatro blocos em concessão, e dois campos de gás em escala comercial viáveis: os campos de Azulão e Japim. Esses campos possuem reservas totais de óleo de 1,46 milhão de barris e de 200 bilhões de pés cúbicos de gás.

5.5 ESTRATIGRAFIA

O arcabouço estratigráfico da Bacia do Amazonas apresenta duas megassequências de primeira ordem, com 5,000 m de preenchimento sedimentar e ígneo, sendo uma paleozoica e a outra mesozoico-cenozoica. A Megassequência Paleozoica está dividida em quatro sequências de segunda ordem, denominadas de Sequência Ordovício-Devoniana, Sequência Devoniana-Tournaisiana, Sequência Neoviseana e Pensilvaniano-Permiana, todas delimitadas pelas expressivas discordâncias regionais que as separam (CUNHA et al., 2007) (Figura 5.2).

A Sequência Devoniana-Tournaisiana originou a deposição dos grupos Urupadi e Curuá. Esses grupos compõem a segunda sequência de segunda ordem do Paleozoico da bacia, representando um estágio deposicional marinho com incursões glaciais. O Grupo Urupadi abrange as formações Maecuru e Ererê e está associado às oscilações climáticas oriundas das variações da órbita terrestre dentro da banda de frequência de Milankovitch (CUNHA, 2000). Sobreposto ao Grupo Urupadi, seguiu-se a deposição de espessa seção sedimentar denominada de Grupo Curuá, constituída pelas formações Barreirinha, Curiri e Oriximiná. A Formação Barreirinha está dividida em três membros: Abacaxis, Urubu e Urariá (CUNHA et al., 2007).

Figura 5.1 – Mapa de localização da Bacia do Amazonas com indicação do local de coleta das amostras e suas coordenadas. Grupo Curuá, Borda Sul, Estado do Pará-Brasil. Adaptado de CPRM (2020)



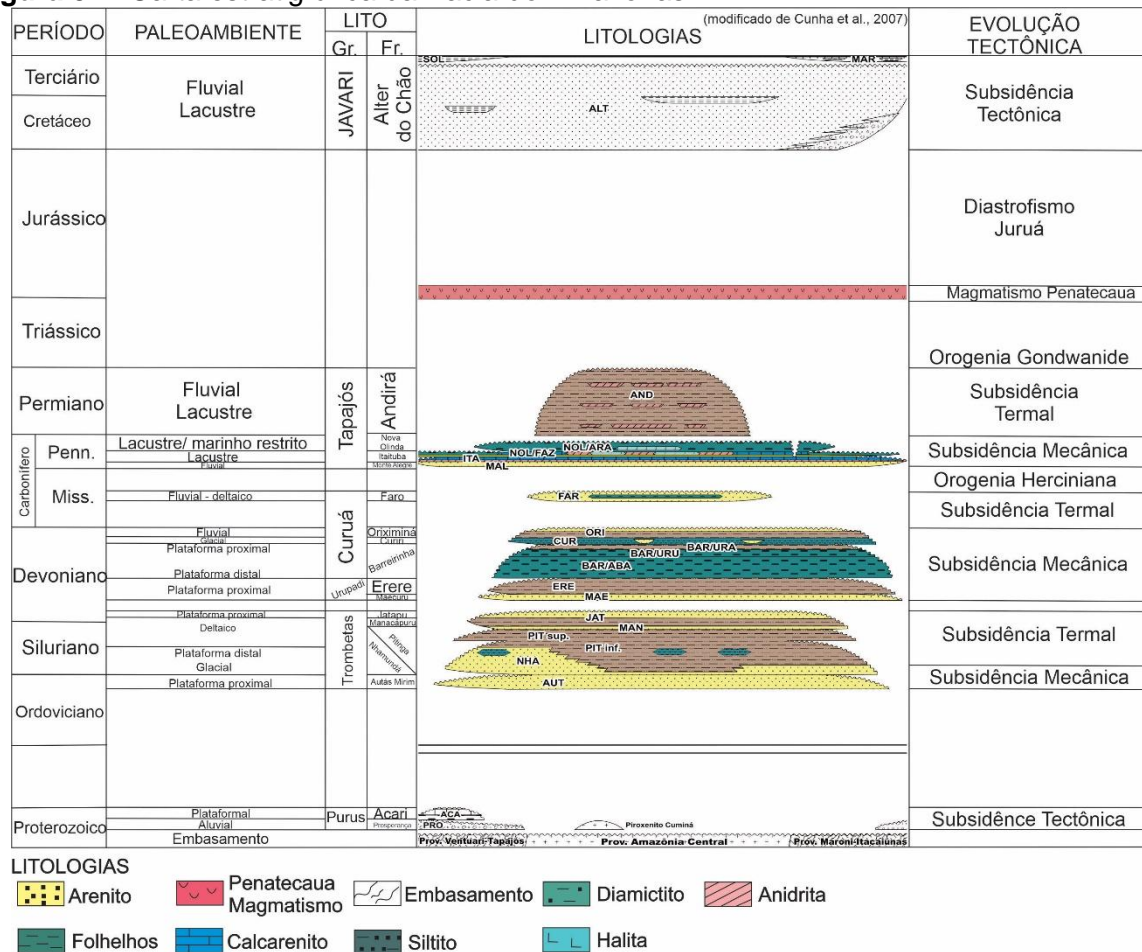
A Formação Barreirinha consiste em folhelhos cinza-escuros a pretos, físseis, carbonosos, com perfis elétrico-radioativos com baixa densidade, alta resistividade e radioatividade, e com baixa velocidade sônica. São os principais geradores de hidrocarbonetos da bacia e foram depositados sob regime de sedimentação condensada em ambiente marinho distal e euxínico, que perdurou desde o eofrasniano até o eo-mesofameniano. Esses folhelhos correspondem a superfície de inundação máxima (SIM), sendo denominados de Membro Abacaxis. O terço médio da Formação Barreirinha, representado por folhelhos cinza-escuros, depositados em ambiente marinho levemente regressivo ou progracional, possui menor radioatividade, baixa resistividade, e velocidade sônica mais alta. É denominado de Membro Urubu de idade meso-neofameninana (Melo e Loboziak, 2003). O terço superior da Formação Barreirinha, denominado de membro Urariá, é caracterizado por folhelhos cinza escuros a claros e siltitos, provenientes de uma sedimentação marinha regressiva de idade neofameninana. Esse possui radioatividade e velocidade sônica regular e altos valores de resistividade, com características diagnósticas adicionais a presença de *Spirophyton* e de Protosalvínia, além da ausência de diamictitos (MELO E LOBOZIAK., 2003; CUNHA et al., 2007).

5.6 MATERIAL E MÉTODOS

5.6.1 Amostragem

Os métodos analíticos utilizados envolveram análises de palinofácies e geoquímica orgânica, incluindo carbono orgânico total (COT) e pirólise. Foram utilizadas 23 amostras pertencentes a Formação Barreirinha, coletadas no afloramento situado ao longo da rodovia BR 163 (Cuiabá-Santarém) / BR 230 (Transamazônica), no estado do Pará, na borda sul da Bacia do Amazonas (Figura 5.1). As amostras foram coletadas de forma sistemática, com espaçamento vertical de metro em metro, recaindo, principalmente, em amostras de níveis de folhelhos. As amostras foram processadas utilizando os procedimentos palinológicos não oxidativos de Tyson (1995) e Antonioli et al. (2020), os quais consistem em tratamentos sucessivos com HCl (37%, m/m) e HF (40%, m/m) para eliminação da fração mineral nas amostras (carbonatos e silicatos).

Figura 5.2. Carta estratigráfica da Bacia do Amazonas



Fonte: Adaptado de Cunha et al. (2007).

Foram confeccionadas lâminas de palinofácies com resíduo orgânico total, e lâminas palinológicas utilizando peneira com malha com abertura de 10 µm. As amostras foram preparadas e armazenadas no Laboratório de Palinomacerais (LBPM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), e no LEPETRO – Excelência em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Com o concentrado orgânico, foram confeccionadas lâminas para posterior análise em luz branca transmitida e em modo fluorescência (segundo o método de Tyson, 1995).

Para as análises quantitativas dos grupos orgânicos, foram estabelecidos os parâmetros descritos por Tyson (1995), com a contagem de no mínimo 300 partículas com dimensões superiores a 10 µm. Para tanto, foram individualizados três grupos principais: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa. Para obtenção do índice de alteração térmica, levou-se em conta, o índice de coloração

de esporos (ICE), desenvolvido por Robertson Research International Limited in Barnard et al. (1981).

Para a determinação do COT, a fração inorgânica da rocha foi eliminada utilizando-se HCl 1,0 M, e analisada por um analisador elementar, LECO, modelo 628 CN. A Pirólise Rock-Eval foi realizada em amostras com teores de COT > 0,5%. Os picos S₁, S₂, S₃, o índice de hidrogênio (IH), índice de oxigênio (IO) e a temperatura máxima de pirólise (T_{máx}) foram obtidos para possibilitar a caracterização da rocha fonte.

As individualizações da palinofácies foram estabelecidas com base na integração dos resultados dos diferentes grupos orgânicos, teores de COT e pirólise.

5.7 RESULTADOS

5.7.1 Geoquímica orgânica (cot% e pirólise *rock-eval*)

Com os resultados obtidos a partir da geoquímica orgânica (Tabela 1), pode-se inferir que a seção estudada é detentora de material orgânico em excelentes condições para geração de óleo e gás, como comprovado pelos valores percentuais de COT que estão entre 1,0% e 6,29%. O potencial gerador de hidrocarbonetos (S₂) variou de pobre a muito bom (0,28 a 23,1 mgHC/g rocha) (PETERS E CASSA, 1994), e os valores de IH variaram de 69 a 435 mg HC/ g COT. Os valores do IO variaram de 4 a 33 mg CO₂/ g COT, sendo baixo em todas as amostras, sugerindo um paleoambiente deposicional pobre em oxigênio.

A temperatura máxima da pirólise Rock Eval (T_{máx}) variou entre 424 °C, no topo da seção, e 435 °C, na base, indicando imaturidade para a geração de hidrocarbonetos. Exceção a esses dados foi observado para a amostra de 11 m em que os valores de COT foram da ordem de 0,11%, provavelmente, relacionado a níveis sílticos-arenosos presentes no Membro Abacaxis.

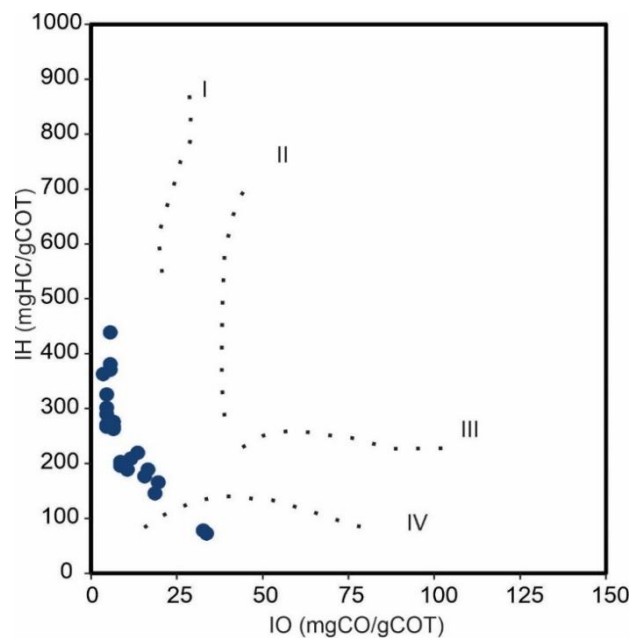
A partir da relação entre IH e IO, verificou-se que o querogênio pode ser classificado como sendo predominantemente dos tipos II, e minoritariamente dos tipos III e III/IV (Figura 5.3).

Tabela 1 - Resultados de carbono orgânico total (COT) e Pirólise Rock-Eval para amostras coletadas na Formação Barreirinha, Bacia do Amazonas, Brasil

Altura da coleta, m	COT, %	S ₂	S ₁	Tmax, °C	IH	IO
23	3,86	13,8	0,3	427	367	5
22	4,34	15,7	0,37	426	377	5
21	3,66	12,5	0,39	425	359	3
20	1,63	4,87	0,13	427	286	4
19	1,85	3,52	0,09	429	192	8
18	1,39	3,18	0,08	431	216	13
17	1,80	3,18	0,12	429	173	15
16	6,29	23,1	0,41	429	435	5
15	2,30	3,83	0,06	429	162	19
14	4,45	7,03	0,27	424	185	10
13	4,43	4,93	0,15	426	142	18
12	3,95	7,38	0,21	427	205	11
11	0,11	0,28	0,03	426	74	32
10	1,28	0,44	0,02	429	69	33
9	1,00	3,11	0,06	434	264	6
8	2,04	6,25	0,15	429	298	4
7	1,11	3,31	0,07	431	259	6
6	1,48	4,44	0,18	429	272	6
5	1,76	4,83	0,09	432	270	5
4	1,55	4,51	0,14	432	267	4
3	2,25	5,97	0,14	434	263	4
2	1,72	3,13	0,06	433	185	16
1	2,24	7,21	0,15	432	322	4
0	1,74	3,61	0,08	435	199	8

S₁ = mg HC/g rocha; S₂ = mg HC/g rocha; índice de hidrogênio (IH) = mg HC/g COT; índice de oxigênio (IO) = mg CO₂/g COT.

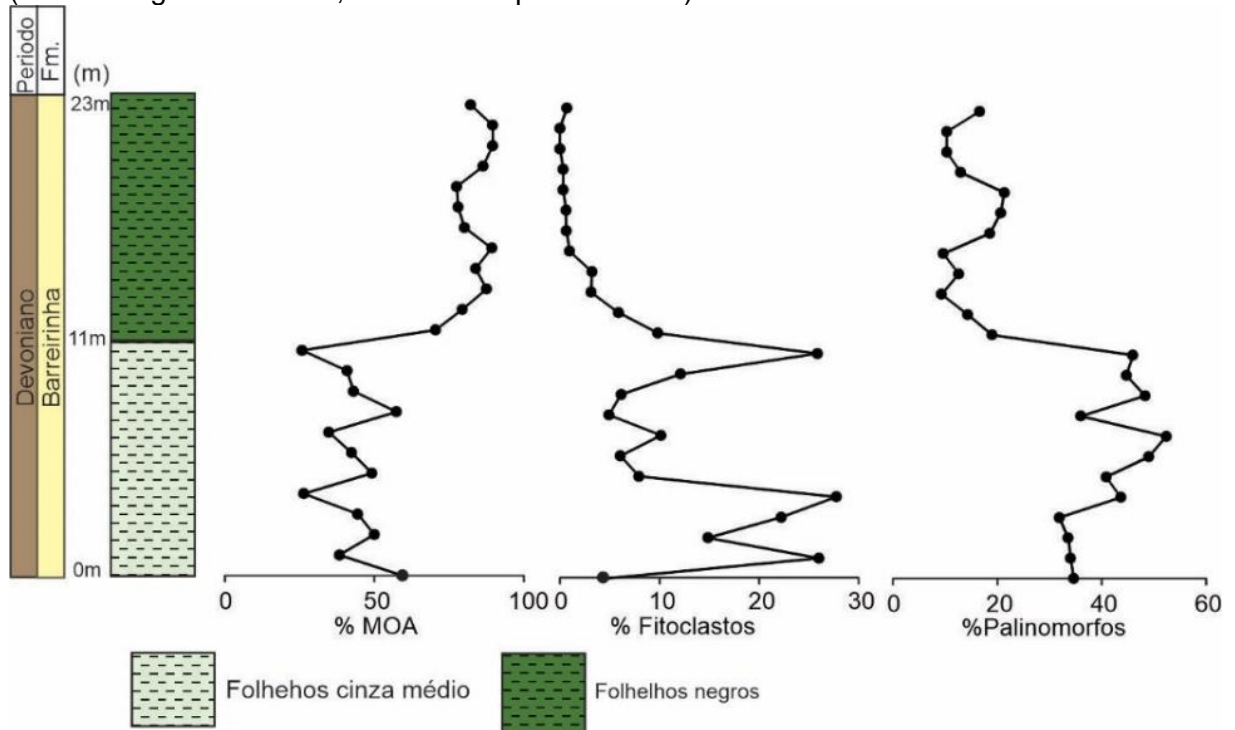
Figura 5.3 - Diagrama binário apresentando os tipos de querogênio, IH x IO (Adaptado de Espitalié et al., 1977)



5.7.2 constituintes orgânicos do querogênio

Os resultados quantitativos dos componentes orgânicos apresentaram valores percentuais distribuídos ao longo da seção estudada conforme mostrado na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Gráfico apresentando a porcentagem relativa entre os grupos de querogênio (matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinórfos)



A matéria orgânica amorfa mostrou predominância na porção superior da seção estudada (12 a 23 m), variando de 26,4% a 89,6% com média de 62,8%. Os resultados da quantificação dos palinórfos apresentaram valores entre 9,4 e 51,1%, com média de 29,2%, e predominância na porção inferior da seção estudada. Os fitoclastos dos subgrupos opacos e não opacos apresentaram registro de até 27,8% com média de 8,1%, um resultado pouco expressivo, e com maior predominância na base da seção (0 a 11 m).

A maior proporção na composição total do querogênio na seção analisada é representada por matéria orgânica amorfa de forma globosa e por microplâncton marinho. Entretanto, na base da seção, é possível verificar um nível com maior contribuição terrígena.

O estado de preservação do material foi estudado utilizando-se critérios

ópticos, por meio de avaliação da intensidade de fluorescência. No querogênio analisado, observou-se ausência de fluorescência da matéria orgânica amorfa ao longo de toda a seção. Os acritarcos e prasinófitas apresentam grau de fluorescência alta, enquanto, para os miósporos, o grau de fluorescência variou entre ausente a alto. Os fitoclastos, em geral, apresentaram grau de fluorescência baixo.

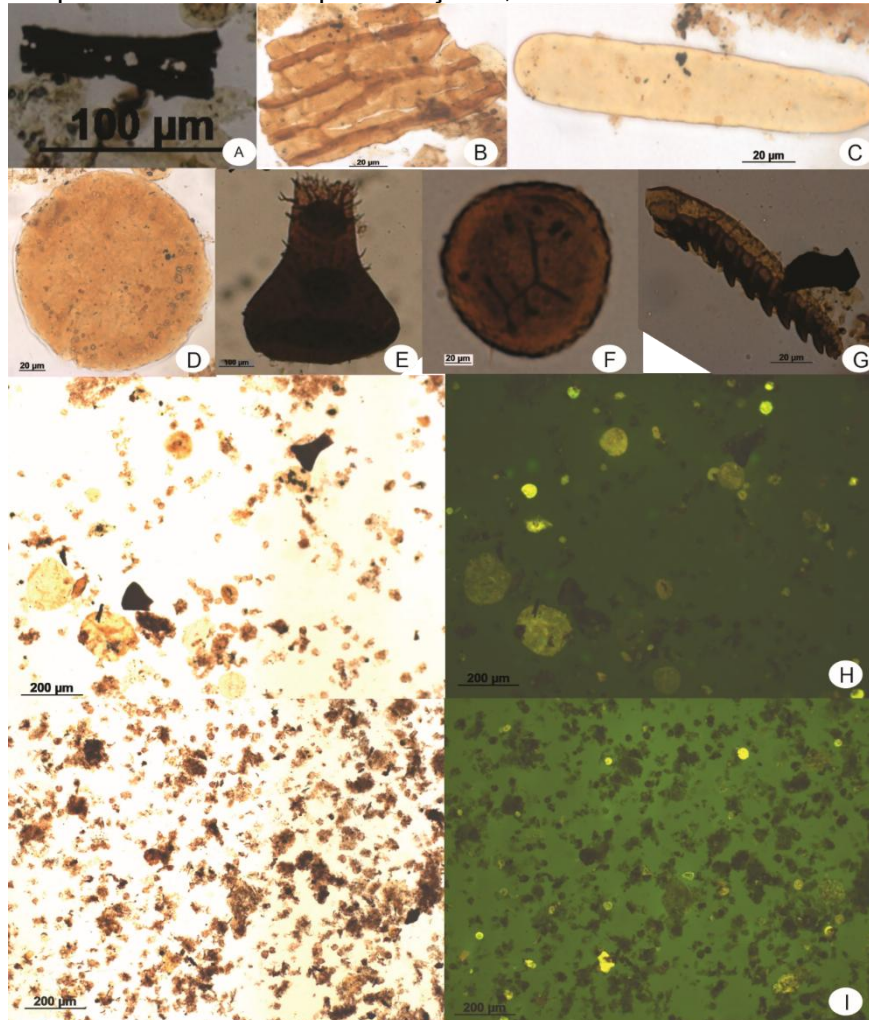
Segundo Tyson (1993), as grandes quantidades de matéria orgânica resultam de um ambiente com alta taxa de preservação e baixa energia. A preservação está diretamente relacionada às condições disóxica a anóxica e a alta produtividade primária. Uma porcentagem dominante do querogênio total como matéria orgânica amorfa (MOA) pode ser interpretada como um ambiente redutor ou temporariamente por um ambiente disóxico a anóxico com alta preservação da matéria orgânica autóctone planctônica.

Apesar da matéria orgânica de toda a seção estudada apresentar ausência de fluorescência sugerindo baixa taxa de preservação, Tyson (1993) considera que nos casos que o microplâncton domina o grupo do palinomorfo, o ambiente pode ser plataformal distal.

Foi possível também individualizar, por meio da microscopia de luz branca transmitida e fluorescência, três grupos de querogênio: fitoclastos, palinomorfos e MOA. As análises visuais de querogênio mostram que o material orgânico particulado é constituído, principalmente, por elementos originados do paleomicroplâncton marinho e MOA, com alguma contribuição de matéria orgânica de origem continental (Figura 5.5).

Os fitoclastos, presentes na base da seção estudada, foram encontrados em variadas formas e tamanhos e classificados como opacos e não opacos, sendo os opacos caracterizados pela coloração preta, tamanhos variáveis, formas alongadas, equidimensionais e corroídos. Fitoclastos opacos apresentam, ainda, contornos nítidos e retilíneos e sem fluorescência. Os fitoclastos não opacos apresentaram cor marrom a alaranjada com formas equidimensionais e ausência de fluorescência. Foram individualizados em degradados, não degradados, bioestruturados e não bioestruturados, e tecidos cuticulares.

Figura 5.5 - Fotomicrografia em luz branca transmitida (A) fitoclastos opaco; (B) fitoclastos não opacos; (C) acritarca; (D) frasinófitas; (E) quitinozoários; (F) escolcodontes; (G) esporo; (H) matéria orgânica amorfa em luz transmitida a esquerda, retirada da base da seção e, em luz ultravioleta fluorescente a direita; (I) matéria orgânica amorfa em luz transmitida a esquerda retirada do topo da seção e, em luz ultravioleta fluorescente a direita



Foram identificadas 27 espécies de palinórfos correspondentes a 12 gêneros pertencentes ao paleomicroplâncton marinho (Figuras 5.6 e 5.7), e 15 espécies de esporos (STREEL et al., 2000; MELO; LOBOZIAK, 2003) (Figuras 5.8 e 5.9). O grupo dos palinórfos é representado por acritarcos, prasinófitas, quitinozoários, escolcodontes e esporos. Os miosporos apresentaram baixa/ausência de incidência da fluorescência, enquanto os acritarcos e prasinófitas apresentaram fluorescência alta.

A matéria orgânica amorfa apresentou-se, predominantemente, globosa ao longo da seção com coloração marrom-claro na porção inferior e com coloração marrom-escuro no topo da seção.

Os parâmetros de querogênio foram utilizados na caracterização dos ambientes, considerando a indicação de que a tendência proximal-distal é um dos principais fatores que controlam a distribuição do querogênio (Tyson, 1995).

Figura 5.6 - Fotomicrografias representativas do grupo do microplâncton recuperados. **A**, *Maranhites stockmansii* Martin, 1984. 0m; G48.1 **B**, *Polyedrixium decorum* Deunff, 1995. 6m; H51.1 **C**, *Pterospermella reticulata* Loeblich e Wicander, 1976. 4m; J30.2 **D**, *Maranhites brasiliensis* (Brito) Burjack e Oliveira, 1989. 4m; R56.1 **E**, *Leiosphaeridia* spp.; 0m; W56.4 **F**, *Duvernaysphaera angelae* Deunff, 1964. 4m; G54.1. Escalas/Scale bars: A – F = 20µm

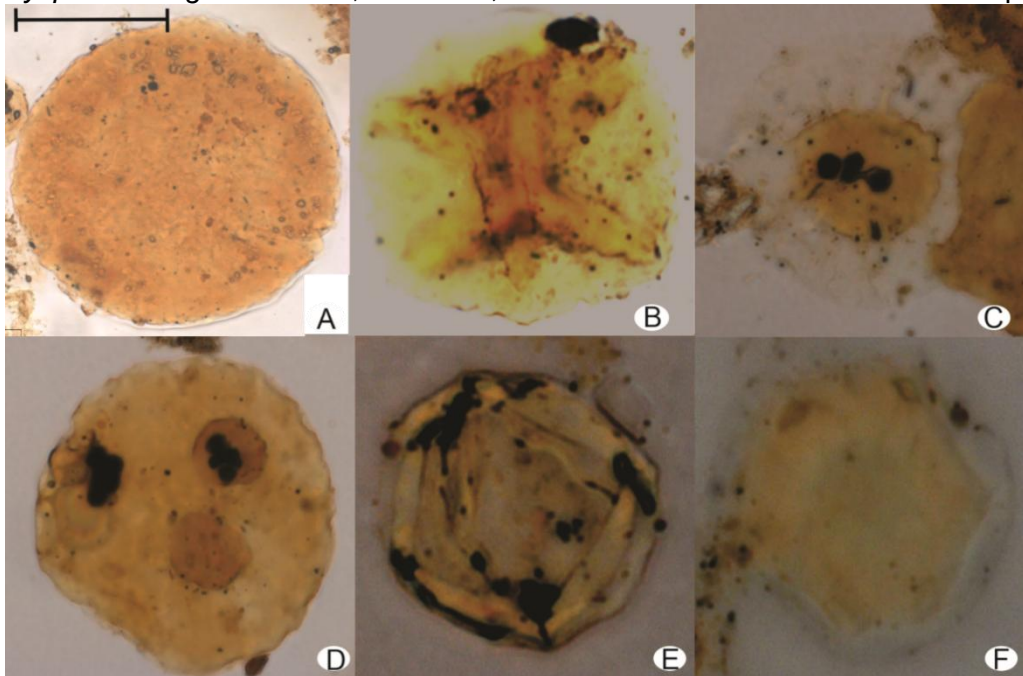


Figura 5.7 - Fotomicrografias representativas das espécies do grupo do microplâncton recuperadas **A**, *Evittia remota* (Deunff) Lister, 1970. 0m; X34.3 **B**, *Polyedryxium pharaonis* Deunff, 1961. 4m; Q55.2 **C**, *Unellium ampullium* Wicander, 1974; 4m; S55.1 **D**, *Multiplicisphaeridium Loriferum* (Deunff) Lister 1970. 4m; Q56.1 **E**, *Duvernaysphaera angelae* Deunff, 1964. 1m; O42. **F**, *Leiofusa pyrena* Wicander e Wood, 1981. 0m; Q55.1; Escalas/Scale bars: A – F = 20µm

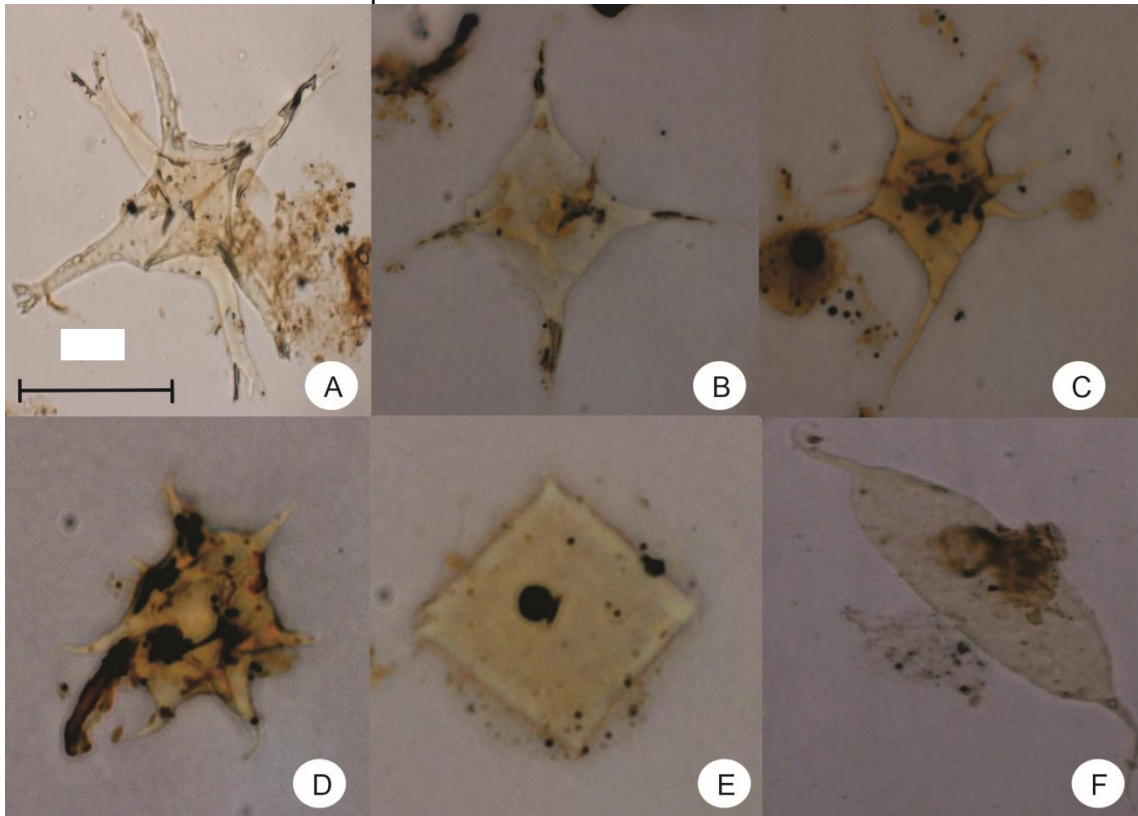


Figura 5.8 - Fotomicrografias representativas do grupo dos miósporos recuperados. A, *Grandispora echinata* Hacquebard, 1957. 0m; W25.2. B, *Synorisporites* sp. cf. *V. grandis* McGregor, 1960. 0m; k45.1. C, *Geminospora macromanifesta* (Naumova) Arkhangelska, 1953.1m; F47.3. D, *Diducites mucronatus* (Kedo) Van Veen, 1981.1m; J48.1. E, *Grandispora echinata* Hacquebard, 1957. 0m; T48.4. F, *Verrucosisporites premnus* Richardson, 1965. 0m; O37.1. G, *Auroraspora macra* Sullivan, 1968. 2m; J48.1. H, cf. *Planisporites* spp. X40.4. I, cf. *Colatisporites denticulatus* Neville, in Neves, Gueinn, Clayton, Ioannides, Neville and Kruskewska, 1973. 0m; R38.4. Escalas/Scale bars: A – I = 20µm

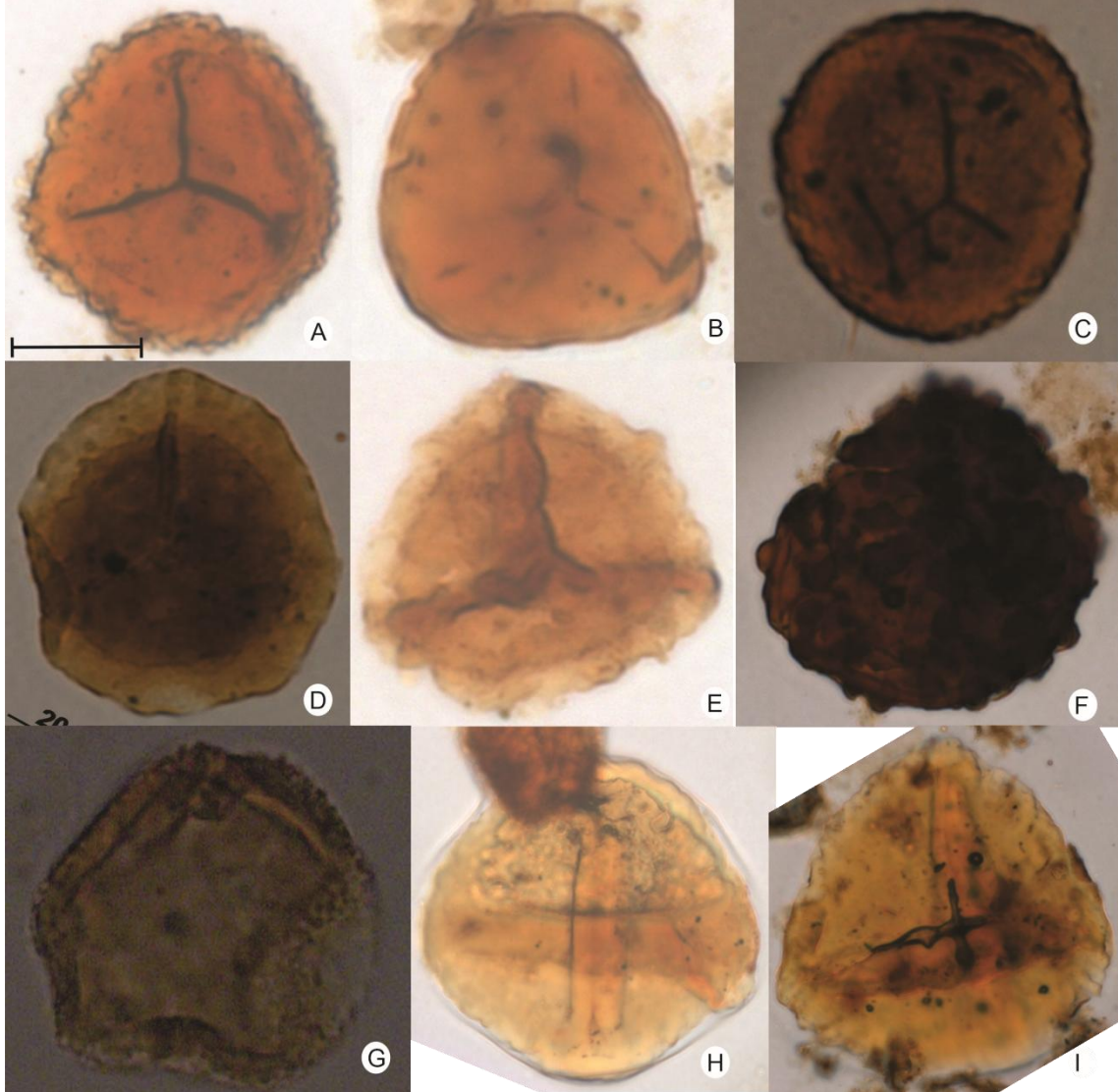
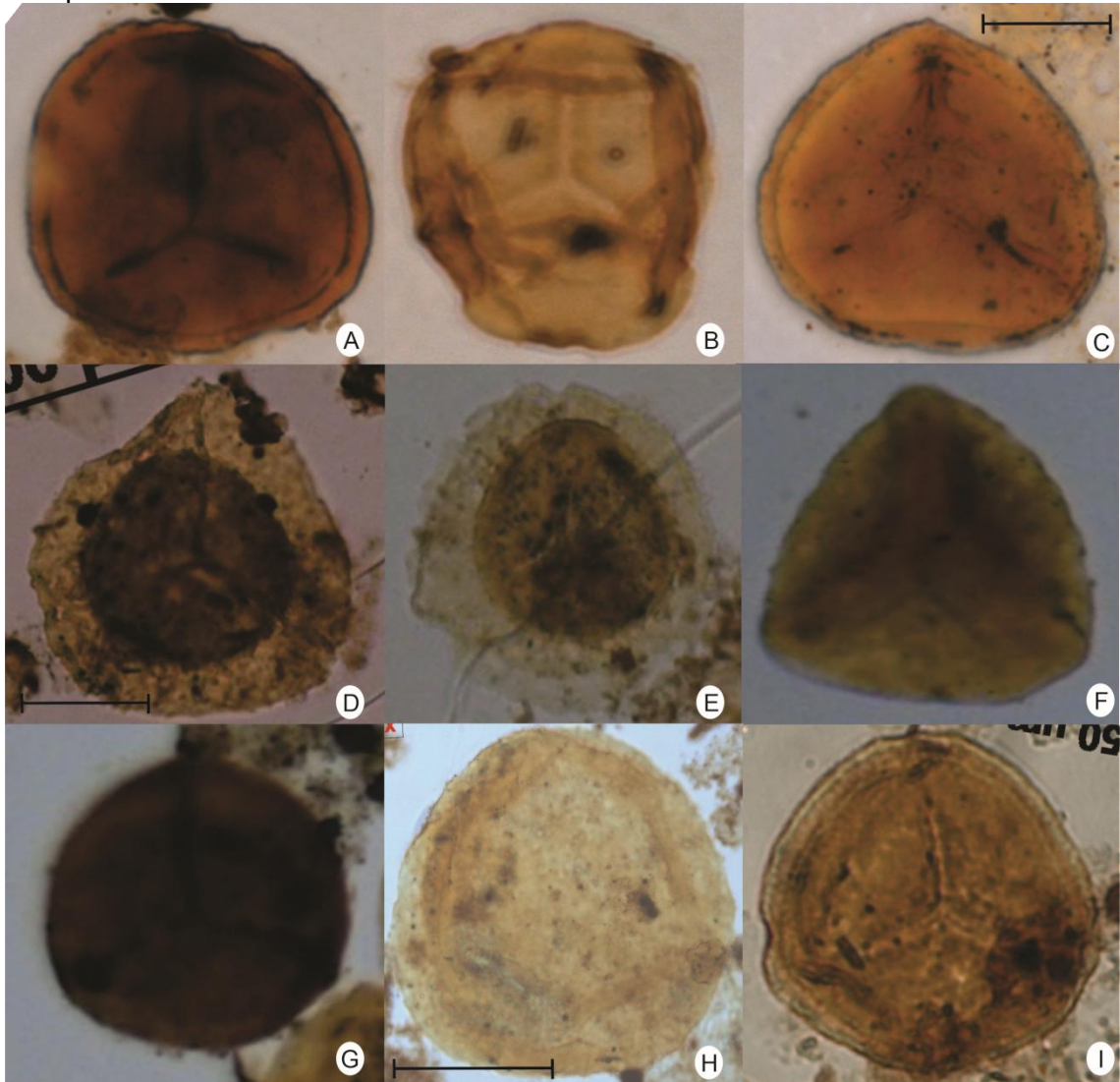


Figura 5.9 - Fotomicrografias representativas das espécies do grupo dos miósporos recuperadas A, *Geminospora lemurata* Balme emend. Playford, 1983. 3m; W39.1. B, *Retusotriletes triangulatus* (Streel) Streel, 1967. 4m; R55.2. C, *Geminospora lemurata* Balme emend. Playford, 1983.4M; W56.4. D, *Grandispora libyensis* Moreau-Benoit, 1980. 0m; S41.1. E, *Grandispora gabesensis* Loboziak e Streel, 1989.0m; W40.3. F, *Gulisporites torpidus* Playford in di Pasquo et al., 2014. 0m; T48.4 G, *Geminospora svalbardiae* (Vigran) Allen, 1965.8m; W31.1.H, *Auroraspora macra* Sullivan, 1968.0m; O31.4. I, *Retusotriletes leptocentum* Higgs, 1975.0m; W34.2. Escalas/Scale bars: A – C = 20 μ m; D – G = 100 μ m; H – I = 50 μ m



5.8 ÍNDICE DE COLORAÇÃO DOS ESPOROS

Os resultados obtidos através dos ICE corroboram com os dados das fotomicrografias do querogênio à luz de fluorescência e os resultados de T_{máx} da pirólise Rock-Eval. Os valores de ICE apresentam variações, ao longo de toda a seção, em torno de 3.5 e 4.5, correspondendo a 0,5% da reflectância da vitrinita (%Ro). Utilizando-se a tabela padrão da *Roberton Research* como referência de maturação, foi possível caracterizar o material orgânico como termicamente imaturo para a geração de hidrocarbonetos.

5.9 INDIVIDUALIZAÇÃO DAS PALINOFÁCIES E CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL

Através da integração dos resultados das análises qualitativas e quantitativas do material orgânico, aliado aos resultados da geoquímica orgânica (COT e Pirolise Rock Eval) foi possível caracterizar e identificar duas palinofácies distintas para a seção (Figura 5.10). As palinofácies I (base da seção 0 a 11m) foram caracterizadas pelo intervalo no qual os teores de COT atingiram 2,25%, com o predomínio da matéria orgânica amorfa entre 25,9 e 57,4%, com ausência de fluorescência. Observou-se uma contribuição expressiva dos grupos dos palinomorfos (33,3 a 48,3%), principalmente, o grupo dos Maranhites, acritarca e prasinófitas (Tasmanites) em alta fluorescência. Verificou-se, também, contribuição de matéria orgânica de origem continental como esporos e fitoclastos (4,4 a 27,8%) com ausência de fluorescência.

Utilizando o diagrama ternário elaborado por Tyson (1993), foram plotados os resultados quantitativos dos grupos identificados, visando a classificação do paleoambiente deposicional. Os resultados mostram o material concentrado no campo da palinofácies VII, o que reflete uma plataforma proximal disóxica a anóxica (TYSON, 1993). A presença dos componentes de origem continental permitiu inferir que essa contribuição continental estaria associada ao transporte flúvio – deltaico ou uma proximidade maior de áreas com vegetação terrestre (Figura 5.11).

As palinofácies II (porção superior da seção 12 a 23 m) foram caracterizadas pelo intervalo no qual o teor de COT atingiu 6,29%, com o predomínio da matéria orgânica amorfa (70,5 a 89,6%), com ausência de fluorescência. Para essas palinofácies, observou-se baixas concentrações de palinomorfos, tanto marinhos

quanto continentais (9,4 a 22,2%), e de fitoclastos (0 a 5,9%). Em relação a preservação, o grupo do microplâcton marinho apresentou fluorescência alta; enquanto o grupo dos esporos mostrou fluorescência moderada a baixa.

Utilizando-se o diagrama ternário elaborado por Tyson (1993), foram plotados os resultados quantitativos dos grupos orgânicos identificados, visando-se caracterizar o paleoambiente deposicional. Observou-se material concentrado no campo da palinofácies VIII e IX, sugerindo uma plataforma distal disóxica-óxica e bacia distal subóxica-anóxica. Esse resultado pode estar relacionado a contribuição da matéria orgânica amorfa, que apesar de dominante, e mostrando alta produtividade primária, se apresenta mal preservada ao longo de toda a seção.

5.10 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pelas análises dos principais constituintes orgânicos de folhelhos da Formação Barreirinha, foi possível reconhecer duas palinofácies distintas: Palinofácies I e Palinofácies II. No caso das Palinofácies I, verificou-se uma maior contribuição de palinomorfos de origem continental (17,3%), moderado conteúdo de fitoclastos (14,4%), ausência de fluorescência, valores de COT atingindo 2,25%, valores de S2 variando entre pobre a bom potencial para geração de hidrocarbonetos (7,21 – 0,28 mgHc/g rocha); e T_{máx} demonstrando um pequeno aumento na maturação próximo a base da seção, variando entre 426 a 435°C. Para as Palinofácies II, verificou-se predomínio de MOA (88,2%), sem fluorescência, baixo conteúdo de palinomorfos (15%) e fitoclastos (2,1%), com valores de COT atingindo percentuais de 6,29%; os valores de S2 variaram entre bom a muito bom potencial de geração de hidrocarbonetos (3,18 – 23,1 mgHc/g rocha), e T_{máx} variando entre 426 a 429 °C classificando como imaturo. Os valores de ICE variam de 3,5 – 4,5, caracterizando o estágio imaturo para geração de hidrocarbonetos. A integração das análises geoquímicas, de palinofácies e das associações palinológicas, permitiu concluir que a sedimentação da base da seção reflete um ambiente plataformal distal disóxico-anóxico, com sutil aporte de matéria orgânica de origem continental, enquanto a porção superior da seção caracteriza um ambiente de deposição marinho distal euxínico.

Figura 5.10 - Gráficos com a relação entre os grupos de querogênio, palinofácies, índice de hidrogênio e carbono orgânico total

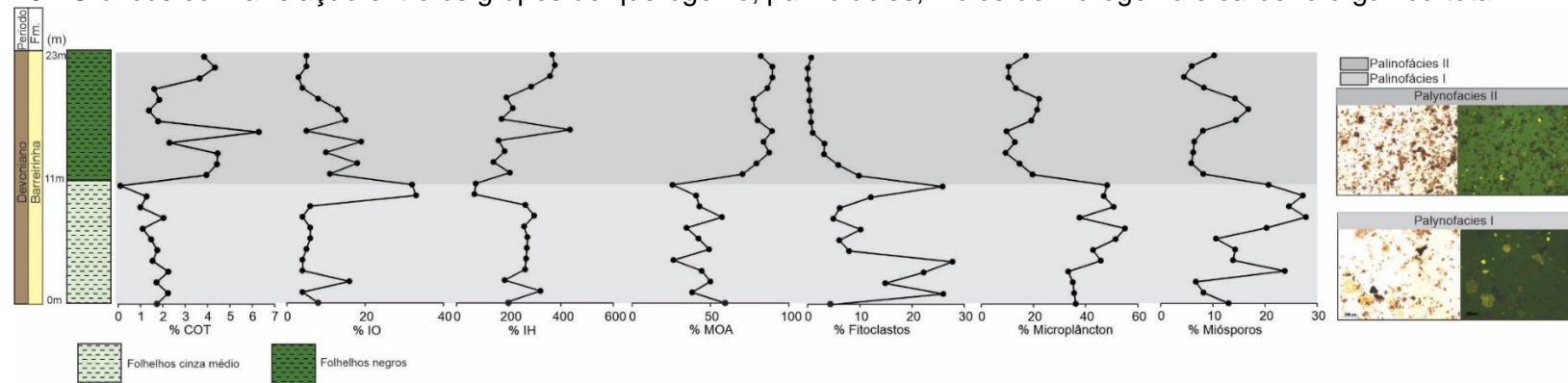
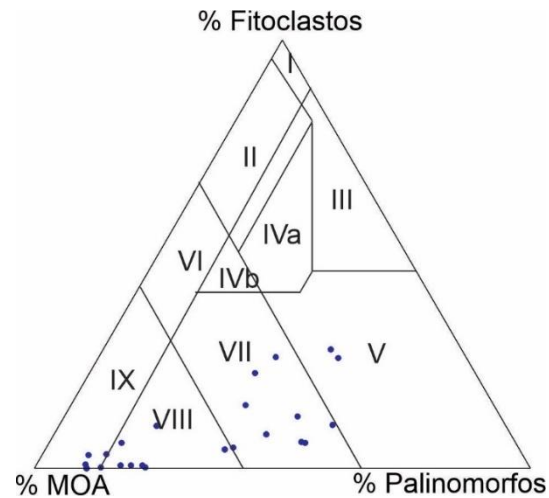


Figura 5.9 - Gráfico representando a porcentagem relativa entre os grupos de querogênio (matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinomorfos). I – Bacia ou plataforma altamente proximal; II – Bacia marginal disóxica – anóxica; III – Plataforma óxica heterolítica; IV – Transição plataforma – bacia; V – Plataforma óxica dominada por lama; VI – Plataforma proximal subóxica – anóxica; VII – Plataforma distal disóxica – anóxica; VIII – Plataforma distal disóxica – óxica; XI – Bacia distal subóxica – anóxica / Plataforma carbonática/ Marinho Restrito (modificado de Tyson 1993, 1995)



5.11 AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D em andamento registrado como ANP Nº 20075-8, “Projeto Pesquisa de Sistemas Petrolíferos em Bacias Sedimentares Brasileiras” (UFBA / Shell Brasil / ANP) - título do projeto ANP (Pesquisas em Sistemas Petrolíferos de Bacias Sedimentares Brasileiras), patrocinado pela Shell Brasil sob a taxa de P&D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem aos laboratórios LEPETRO/IGEO/UFBA e ao LBPM/UERJ pelo apoio técnico e científico.

6 CONCLUSÃO GERAL

Com base na integração dos dados obtidos pelas análises da geoquímica e da petrografia orgânica, na avaliação do paleoambiente deposicional, potencial de geração do petróleo e maturação térmica das amostras da Fm. Barreirinha, coletadas em afloramentos situados nas Bordas Norte e Sul da Bacia do Amazonas, foi possível concluir que:

- as amostras da Fm. Barreirinha, coletadas no afloramento da Borda Norte da Bacia do Amazonas, área na qual ocorre grande efeito do calor das intrusões ígneas, possuem excelentes valores de COT, Potencial gerador (S_2) variando de moderado à excelente e estão no final da janela de geração de óleo e início de geração de gás, segundo o $T_{máx}$ de 440 °C. O querogênio foi classificado como sendo do tipo III, os valores de COT, S_2 e IH são residuais;
- para as amostras coletadas no afloramento da Borda Norte, os resultados das razões dos biomarcadores saturados como HOP/EST; TTP/TTP+DIA; GAM/GAM+H₃₀; e %C₂₉; %C₂₈; e %C₂₇ indicam a origem marinha da matéria orgânica, que foi depositada em paleoambiente deposicional marinho anóxico a subóxico;
- as amostras coletadas no afloramento da Borda Sul da Bacia do Amazonas, onde a influência do calor das rochas ígneas é menor, o COT e o S_2 variaram de pobre a excelente, com querogênio dos tipos II/III e III, encontrando-se com baixa maturação para a geração de hidrocarbonetos, com valores de $T_{máx}$ menores que 435 °C;
- para as amostras coletadas no afloramento da Borda Sul os resultados das razões dos biomarcadores saturados como HOP/EST; TTP/TTP+DIA; GAM/GAM+H₃₀, e %C₂₉; %C₂₈; e %C₂₇ indicam que a sedimentação na base da seção reflete um ambiente plataformal distal disóxico-anóxico, enquanto a porção superior da seção, caracteriza um ambiente de deposição marinho distal euxínico, com sutil aumento da salinidade nessa porção superior (topo da seção 12 a 23m);
- as análises dos principais constituintes orgânicos para a Borda Sul, dividiu duas palinofácies: palinofácies I (base da seção 0 a 11 m), apresentando maior contribuição

de palinomorfos de origem marinha, uma contribuição de palinomorfos de origem continental, moderado conteúdo de fitoclastos, e valores de COT atingindo 2.25%. A palinofácies I variou no diagrama ternário elaborado por Tyson entre os campos VII e V, sugerindo uma plataforma proximal disóxica a anóxica. A palinofácies II (topo da seção 12 a 23 m), apresentando predomínio de matéria orgânica amorfa, sem fluorescência, baixo conteúdo de palinomorfos e fitoclastos, com valores de COT atingindo percentuais de 6.29%. A palinofácies II, utilizando o diagrama ternário elaborado por Tyson variou entre os campos VIII e IX, sugerindo uma plataforma distal disóxica-óxica e bacia distal subóxica-anóxica. Os valores de ICE variam de 3,5 – 4,5, caracterizando o estágio imaturo para geração de hidrocarbonetos;

- para mensurar o estágio de maturação dos extratos orgânicos foram utilizadas as razões $20S/(S+R)$ do C_{29} esterano e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ do C_{29} esterano sugerindo imaturidade para as amostras da Borda Sul, sendo as razões com valores menores que 0.4, enquanto que na Borda Norte os valores dessas razões variaram de menores a maiores que 0.4, devido ao efeito da intrusiva ígnea;

- os valores da razão dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$), para todas as amostras, apesar de muito negativos (menores que -28‰), juntamente com os resultados das análises dos biomarcadores, indicam paleoambiente deposicional marinho.

REFERÊNCIAS

ADEDOSU, T. A.; SONIBARE O.O.; TUO, J.; EKUNDAY. Biomarkers, carbon isotopic composition and source rock potentials of Awgu coals, middle Benue trough, Nigeria. **Journal of African Earth Sciences**, v. 66–67, p.13–21, 2012.

ALVES, J. C.; ARAUJO, R.G. O.; SOUZA, E. S.; SOARES, S. A. R.; CERQUEIRA, J. R.; GARCIA, K. S.; QUEIROZ, A. F.S.; VALE, M. G. R.; BORGES, A. R. Correlações geoquímicas entre amostras de petróleo da Bacia Potiguar e definição de suas possíveis rochas geradoras. **Química Nova**, v. 41, n. 4, 417-428, 2018.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Portal HidroWeb**. Disponível em: <<http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/apresentacao.jsf>>. Acesso em: 05 mar 2018.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL. **Décima terceira rodada de licitações 2015**. Disponível em: <<http://www.brasil-rounds.gov.br>>. Acesso em: 03 dez 2017.

ANTONIOLI, L.; DINO, R.; PORTELA, A. H.; AMARAL, F. P. New Method of Rock Samples Preparation for Palynological and Palynofaciological Analysis. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, v. 43, n.1, p. 339-345. 2020.

ARAUJO, C. V.; BORREGO, A. G.; CARDOTT, B.; DAS CHAGAS, R.; BRENAND, A.; FLORES, D.; GONÇALVES, P.; HACKLEY, P.C.; HOWER, J. C.; KERN, M. L.; KUS, J.; MASTARLZ, M.; MENDONÇA FILHO, J.G.; DE OLIVEIRA, M. J.; MENEZES, T. R.; NEWMAN, J.; SUAREZ-RUIZ, I.; DA SILVA, F. S.; DE SOUZA, I. V. Petrographic maturity parameters of a Devonian shale maturation series, Appalachian Basin, USA. ICCP Thermal Indices Working Group interlaboratory exercise. **International Journal of Coal Geology**, v.130, p.89-101, 2004.

BARNARD P.C., COLLINS A.G., COOPER B.S. Generation of hydrocarbons – Time, temperature, and source rock quality. In: BROOKS J. (Ed.) **Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration**. London: Academic Press, 1981. p.337-342.

CAPUTO, M. V. **Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil**. PhD Thesis. California University, Santa Barbara, 1984.

CARDOSO, C.N. SANZ - LÓPEZ, J.; SILVIA, B.F.; LEMOS, V.B.; SCOMAZZON, A. K. Frasnian conodonts at high palaeolatitude (Amazonas Basin, north Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v.418, p.57-64, 2015.

CARDOSO, C.N., SANZ-LÓPEZ, J., BLANCO-FERRERA, S., LEMOS, V.B. SCOMAZZON, A.K. Conodont color alteration index and upper Paleozoic thermal history of the Amazonas Basin, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.64, p.139-151, 2015.

CPRM – Companhia de pesquisa de recursos minerais. **Dados, informações e produtos do Serviço Geológico do Brasil**. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br>. Acesso em: 14 abr. 2021.

CUNHA, P. R. C. **Análise estratigráfica dos sedimentos eo/mesodevonianos da porção ocidental da Bacia do Amazonas sob a ótica da estratigrafia de seqüências no interior cratônico**. 2000. 263f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, 2000.

CUNHA, P. R. C.; MELO, J. H. G.; SILVA, O. B. Bacia do Amazonas. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 227-251, 2007.

ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B.; MENNIG J.J.; LEPLAT P. Source rock characterization method for petroleum exploration. In: ANNUAL OFFSHORE TECHN. CONFERENCE, 9th, 1977. **Proceedings**, 1977. p. 439-444.

FILHO, T. A, MIZUSAKI, A. N. P, ANTONIOLI, L. Magmatism, and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. **Marine and Petroleum Geology**, v. 25, 2008.

FOWLER, M.G.; STASIUK, L.D.; HEARN, M.; OBERMAJER, M.; WEISSENBERG R, JOHN, A.W.; POTMA, K. Devonian hydrocarbon source rocks and their derived oils in the Western Canada Sedimentary Basin. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, v.49, n.1, p.117-148, 2001.

FREIRE, A.F.M., MONTEIRO, M.C. A novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments based on TOC: TN and $\delta^{13}\text{C}$ org signatures. **Scientific Research**, v. 3, n. 19, 2013.

GOÑI, M. A., HEDGES, J. I. Sources and Reactivities of Marine-Derived Organic Matter in Coastal Sediments as Determined by Alkaline CuO Oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 14, 2965- 2981,1995.

GONZAGA, F. G.; GONÇALVES, F. T. T.; COUTINHO, L. F. C. Petroleum geology of the Amazonas Basin, Brazil: modelling of hydrocarbon generation and migration. In: MELLO, M. R.; KATZ, B. J. (Ed.). **Petroleum systems of South Atlantic margins**. American Association of Petroleum Geologists Memoir, 2000, cap.13, p. 159-178. v.73.

GRAHN, Y, MELO, J. H. G. DE. Integrated Middle Devonian chitinozoan and miospore zonation of the Amazonas Basin, northern Brazil. **Revue de micropaléontologie**, v.47, p. 71-85, 2004.

GRAHN, Y. Devonian chitinozoan biozones of Western Gondwana. **Acta Geologica Polonica**, v. 55, p. 211-227, 2005.

GRAHN, Y., MELO, J. H. G. DE. Chitinozoan biostratigraphy of the Late Devonian formations in well Caima PH-2, Tapajós River area, Amazonas Basin, northern Brazil. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 118, p. 115-139, 2002.

GRICE, K.; RIDING, J.B.; FOSTER, C.B.; NAEHER S.; GREENWOOD P.F. Vascular plant biomarker distributions and stable carbon isotopic signatures from the Middle and Upper Jurassic (Callovian–Kimmeridgian) strata of Staffin Bay, Isle of Skye, northwest Scotland. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 440, p. 307–315, 2015.

HECKMANN, J.R.; LANDAU. L.; GONÇALVES, F.T.T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, D.A. Avaliação Geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. **Química Nova**, v.34, n.8, p.1328-1333, 2011.

HOLBA, A. G.; DZOU, L. I.; WOOD, G. D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; HUGHES, W. B. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from freshbrackish water environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 3, p. 441-469, 2003.

IBANEZ, D. M, ALMEIDA-FILHO, R, MIRANDA, F. P. Analysis of SRTM data as an aid to hydrocarbon exploration in a frontier area of the Amazonas Sedimentary Basin, northern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v.73, 2016.

KABANOV, P, JIANG, C. Photic-zone euxinia and anoxic events in a Middle-Late Devonian shelfal sea of Panthalassan continental margin, NW Canada: Changing paradigm of Devonian Ocean and sea level fluctuations. **Global and Planetary Change**, v.188, 2020.

KATZ, B.J.; EVERETT, M.A. An overview of pre-Devonian petroleum systems – Unique characteristics and elevated risks. **Marine and Petroleum Geology**, v. 73, p.492-516, 2016.

LAMB, A. L, WILSON, G. P, LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1, p. 29-57, 2006.

MAHMOUDI, S.; MOHAMED, A.B.; SAIDI, M.; REZGUI, F. Geochemical characteristics and reservoir continuity of Silurian Acacus in Ghadames Basin, Southern Tunisia. **Journal of African Earth Sciences**, v.135, p.14-23, 2017.

MATSUDA, N. S.; WINTER, W. R.; WANDERLEY FILHO, J. R.; CACELA, A. S.M. O Paleozóico da borda sul da Bacia do Amazonas, Rio Tapajós – Estado do Pará. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 18, p. 123-152, 2009.

MELO, J.H.G., LOBOZIAK, S. Devonian-early carboniferous biostratigraphy of the amazon Basin, northern Brazil. **Rev. Palaeobot. Palynology**, v. 124, p. 131 – 202, 2003.

MENDONÇA FILHO, J. G. **Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânicas em rochas do Paleozoico Superior da Bacia do Paraná, sul do Brasil**. 1999. 254 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, 1999.

MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R.; MENDONÇA, J.O.; OLIVEIRA, A.D.; SILVA, T.F.; RONDON, N.F.; SILVA, F.S. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. In: PANAGIOTARAS, D. (Org.), **Geochemistry Earth's System Processes**. InTech, Patras, p. 211-245 2012. ISBN: 9789535105862.

MENEZES, T. R.; FILHO G.J.M.; ARAUJO. V.C.; SOUZA, F.A.V.I.; MENDONÇA. O.J. Fácies Orgânica: Conceitos, métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 80-90, p. 80-96, 2008.

MEYERS, P. A. Why are the $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ values in Phanerozoic black shales more negative than in modern marine organic matter? **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v.15, p. 3085-3106, 2014.

MILANI, E. J., BRANDAO, J. A. S. L., ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n.3, 2001.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 351-396, 2000.

NAIHUANG, J.; ZHENYAN, T.; DONGLING, R. The discovery of retene in Precambrian and Lower Paleozoic marine formations, **Journal of Geochem.**, v.14, n.1, p. 41-55, 1995.

NASCIMENTO, S. **Conodontes e a cronoestratigrafia da base da seção Pensilvaniana, na região de Itaituba, porção sul da Bacia do Amazonas, Brasil.** 2008. 246f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

NEVES, C. A. O. Prospectos potenciais e áreas prioritárias para exploração na Bacia do Amazonas. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 95-103, 1990.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history.** 2 ed. Universidade de Cambridge, 2005. 700 p.

PETERS, K.; CASSA, M. R. Applied Source Rock Geochemistry. In: AAPG Memoir 60. **The petroleum system from source to trap.** Texas: Magoon, L. B, and W. G. Dow, eds., 1994, p. 93-120.

PRAHL, F. G, J. BENNETT, T, CARPENTER, R. The Early Diagenesis of Aliphatic Hydrocarbons and Organic Matter in Sedimentary Particulates from Dabob Bay, Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.44, n. 12, p. 1967-1976, 1980.

ROMERO-SARMIENTO, M.F.; RIBOULLEAU, A.; VECOLI, M.; VERSTEEGH, G. Occurrence of retene in upper Silurian–Lower Devonian sediments from North Africa: origin and implications. **Organic Geochemistry**, v.41, p. 302–306, 2010.

RUBENSTEIN, D. R.; HOBSON, K. A. From birds to butterflies: animal movement patterns and stable isotopes. **Trends in Ecology & Evolution**, Cambridge, v. 19, n. 5, p. 256-263, 2004.

SEDAT, İ.; FARIBORZ, G.; ANDREAS, S. M.; KHALED, A.; SALMAN, Q.; OMID, H. A.; TULAY, İ; AMER, A.T. The Silurian Qusaiba Hot Shales of Saudi Arabia: An integrated assessment of thermal maturity. **Marine and Petroleum Geology**, v. 159, p.107–119,2016.

SEIFERT, W. K. AND MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, p. 229–37,1980.

SPAACK, G, EDWARDSB, D. S, FOSTERC, C. B, MURRAYD, A, SHERWOODE, N, GRICEA, K. Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia. **Marine and Petroleum Geology**, v. 113, 2020.

STREEL, M., CAPUTO, M. V., LOBOZIAK, S., MELO, J.H.G DE. Late Frasnian -

Famennian climates based on palynomorph quantitative analyses and the question of the Late Devonian glaciations. **Earth-Science Reviews**, v.52, p.121 – 173, 2000.

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

TRIGUIS, J.A.; ARAUJO, L.M. Aplicação da petrografia orgânica na caracterização dos tipos de sistemas. In: RIBEIRO, H.J.S.P. (Org.). **Estratigrafia de seqüências: fundamentos e aplicações**. São Leopoldo, RS: Editora da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2001, cap.9, p.261-302.

TRIGUIS, J.A.; RODRIGUES, R.; SOUZA, E.S.; CELINO, J.J.; OLIVEIRA, O.M.C.; SEVERIANO, R.H.J.P.; QUEIROZ, A.F.S. Chemical stratigraphy of the type Barreirinha Formation (Upper Devonian) Amazon Basin, Brazil. **Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica**, v. 1, p. 83-93, 2010.

TRINDADE, V. S. F. **Palinologia e palinofacies da sucessão devoniana da borda oeste da Bacia do Parnaíba: Estudo paleoambiental e registro do paleomicrofitoplâncton marinho**. 2015. 112f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

TYSON R.V. Palynofacies Analysis. In: JENKINS, D.J. (Eds.). **Applied Micropaleontology**. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 153-191.

TYSON, R.V. **Sedimentary Organic Matter**. Londres: Chap. & Hall, 1995. 615 p.

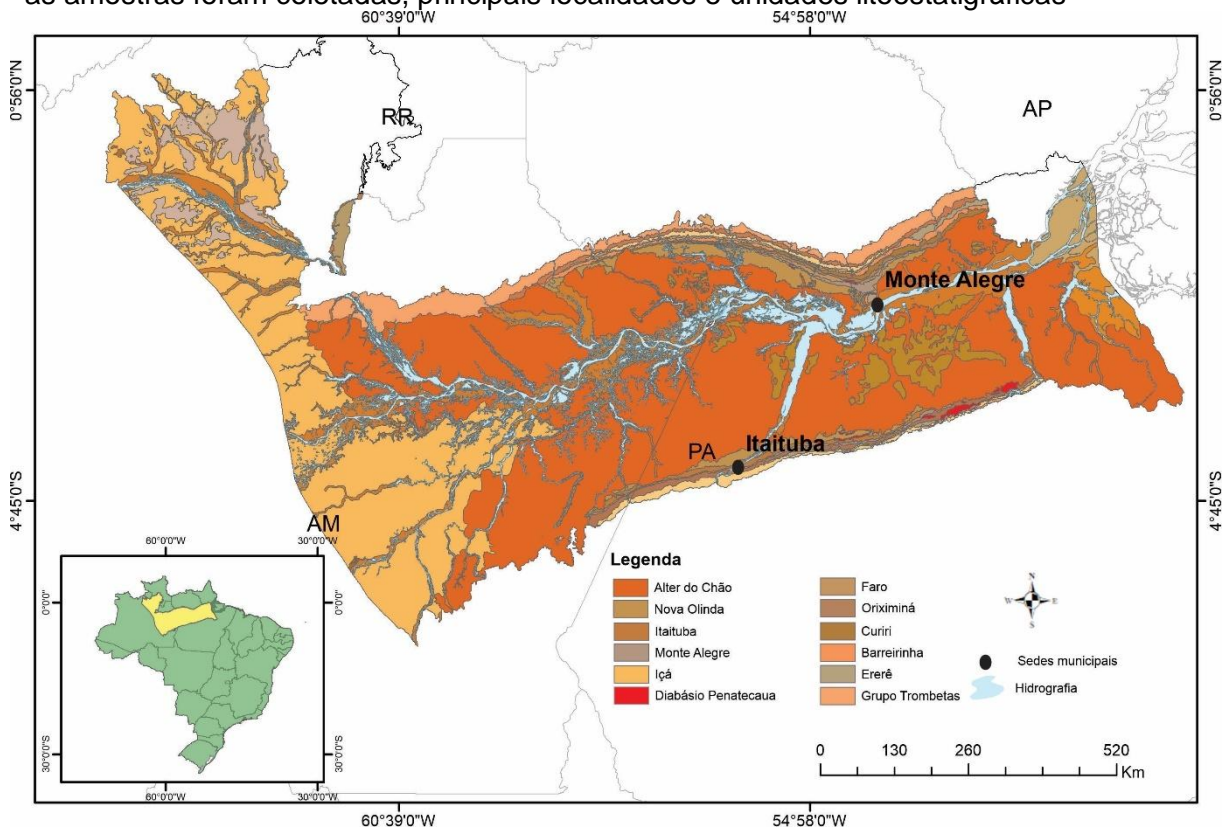
WAPLES, D.W., MACHIHARA, T., AND TSUTOMO, M. Biomarcadores e indicadores de facies orgânicas: em Waples, D.W., Machihara, T., ed. **Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology: Volume especial da Associação Americana de Petróleo**, p. 41-61, 1991.

APÊNDICE REVISÃO TEÓRICA

A.1 BACIA DO AMAZONAS

A Bacia do Amazonas ocupa uma área de aproximadamente 620.000 km², abrangendo parte dos estados do Amazonas e Pará, estando preenchida por rochas paleozoicas e, secundariamente, neocretácias/ terciárias (CUNHA et al., 2007) (Figura A.1). Segundo a ANP (2015), essa bacia possui 217 poços exploratórios, 40.298,68 km de sísmica 2D, e 1.354,99 km² de sísmica 3D. Existem quatro blocos em concessão, e dois campos de gás em escala comercial viáveis: os campos de Azulão e Japim. Esses campos possuem reservas totais de óleo de 1,46 milhão de barris e de 200 bilhões de pés cúbicos de gás.

Figura A.1 – Localização da Bacia do Amazonas e dos afloramentos (MA-40 e IT-03) onde amostras foram coletadas, principais localidades e unidades litoestratigráficas

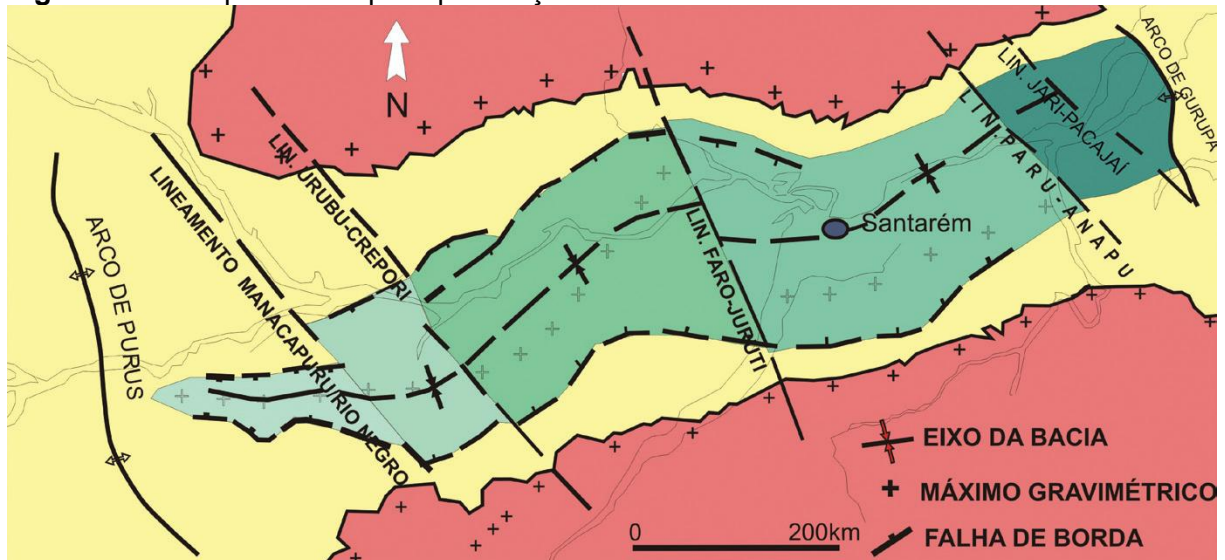


Fonte: Adaptado de CPRM (2019).

A. 2 EVOLUÇÃO TECTONO-SEDIMENTAR

A Bacia do Amazonas classificada como do tipo intracratônica está inserida entre os escudos pré-cambrianos das Guianas, ao norte, e o Brasileiro, ao sul. É uma região limitada pelos arcos de Purus (oeste) e Gurupá (leste) (Figura A. 2).

Figura A.2 – Mapa com as principais feições estruturais da Bacia do Amazonas



Fonte: Extraído de Matsuda et al. (2010).

A bacia começou a se desenvolver no final do ciclo do proterozoico brasileiro, registrando preenchimento paleozoico, separado por um hiato das rochas sedimentares do cretáceo superior /cenozoico ao Mesozoico (NEVES, 1990; CUNHA et al., 2007).

A espessura sedimentar fanerozoica da Bacia Amazônica (até 5000 m de espessura) inclui duas megasequências de primeira ordem: (i) a menos importante Mesozoico-Cenozoica; e (ii) uma seção Paleozoica mais desenvolvida, que está parcialmente exposta em afloramentos ao longo das margens da bacia (CUNHA et al., 2007; MELO; LOBOZIAK, 2003).

A megasequência paleozoica pode ser dividida em 4 sequências de segunda ordem chamadas: Ordovício-Devoniana, Devono-Tournaisiana, Neoviseana, Pensilvaniano-Permiana (CUNHA et al., 2007). A sequência Ordovício-Devoniana compreende o Grupo Trombetas, datado do Ordoviciano Superior ao Devoniano inicial; e inclui até 1100 m de estratos marinhos e glaciais. A sequência Devono-Tournaisiana é composta pelos grupos Urupadi e Curuá (aproximadamente 1320 m), datados de Emsiano ao Tournaisiano. O Grupo Urupadi compreende xistos, siltitos e

arenitos depositados em ambientes costeiros proximais e paralícos do Givetiano inicial. Logo acima está o Grupo Curuá, que consiste nas formações Barreirinha, Curiri e Oriximiná. A formação Faro foi depositada em uma plataforma fluvio-deltaica rasa, datada do viseano tardio. A sequência Pensilvaniano-Permiana é composta pelo Grupo Tapajós, composto por sedimentos de rios, lagos, plataforma rasa e depósitos marinhos restritos. Logo após, ocorreu deposição da Formação Oriximina (420 m) com depocentro enriquecido em arenito e interpretado como areias costeiras transgressivas datadas do Fameniano ao médio Tournaisiano (MELO; LOBOZIAK, 2003).

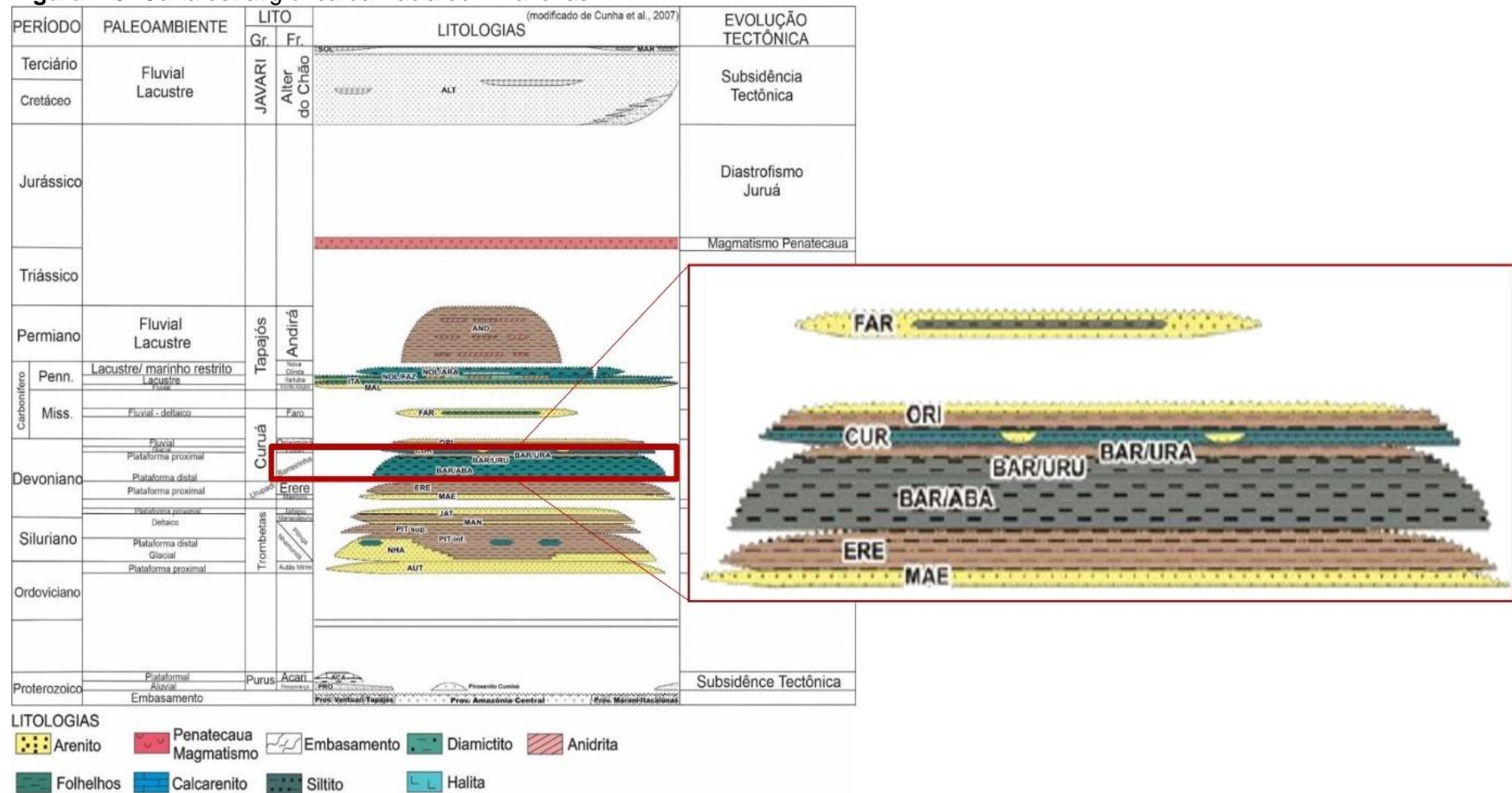
O pacote sedimentar paleozoico é intrudido por rochas ígneas básicas dos períodos Triássico e Jurássico, que estão relacionados com a abertura do oceano Atlântico Norte. Essas intrusões foram colocadas na sequência Devoniana-Tournaisiana, precisamente na porção oriental da Bacia do Amazonas (CUNHA et al., 2007) (Figura A.3).

A.3 FORMAÇÃO BARREIRINHA

A Formação Barreirinha tem espessura máxima na depocentro de 350 m. É composta por folhelhos físseis pretos, ricos em matéria orgânica, e, em menor grau, por siltitos e arenitos finos carbonosos, com perfis elétrico-radioativos com baixa densidade, alta resistividade e radioatividade, e com baixa velocidade sônica.

O mais baixo intervalo corresponde os folhelhos negros, denominado de Membro Abacaxis, e corresponde a uma sedimentação condensada (cerca de 75 m) depositada em um ambiente paralíco, profundo, euxínico com superfície de inundação máxima (SIM). A característica desse membro está na maior abundância de quitinozoários, acritarcas e esporos, em detrimento de fósseis de conchas (raros braquiópodes inarticulados, bivalves e gastrópodes), e o alto teor de matéria orgânica tipo II, fazendo com que o Membro Abacaxis seja a principal rocha geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas (MELO, 1989; GONZAGA et al., 2000). Além disso, são observadas concreções carbonatos-silicosas de 2 m de diâmetro. Essas concreções, geralmente, apresentam um núcleo carbonático, frequentemente, com estruturas *cone-in-cone*, circundado por sílica (MATSUDA et al., 2010). O membro Abacaxis é datado do Eofrasniano ao Mesofameniano (MELO; LOBOZIAK, 2003) (Figura A.4).

Figura A.3- Carta estratigráfica da Bacia do Amazonas



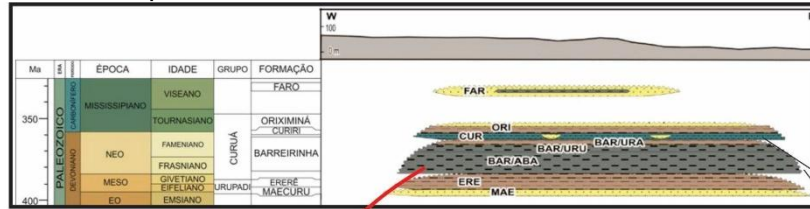
O Membro Abacaxis é sotoposto por folhelhos cinza-escuros, depositados em ambiente marinho levemente regressivo ou progradacional, com menor radioatividade, baixa resistividade, e velocidade sônica mais alta, denominado de Membro Urubu (cerca de 70 m). Esse membro é sotoposto pelo Membro Urariá que é caracterizado por folhelhos cinza escuros a claros e siltitos, provenientes de uma sedimentação marinha regressiva de idade neofameniana. Esse possui radioatividade e velocidade sônica regular e altos valores de resistividade, com características diagnósticas adicionais a presença de *Spirophyton* e de *Protosalvínia* além da ausência de diamictitos (MELO; LOBOZIAK, (2003); CUNHA et al., (2007).

A.4 ROCHAS GERADORAS E O PROCESSO DE GERAÇÃO DE PETRÓLEO

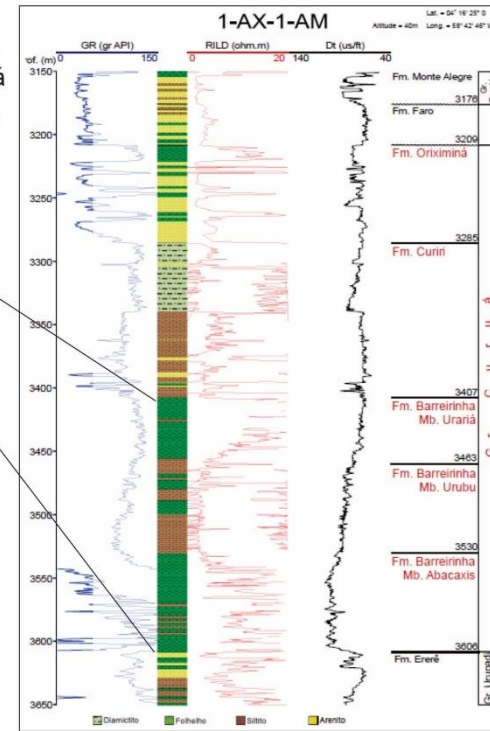
As rochas geradoras são formadas por um material detrítico de granulometria muito fina, depositados em ambiente de baixa energia, sem a presença de oxigênio, como os folhelhos ou margas. Uma rocha pode ser considerada como geradora de petróleo, quando apresenta COT superior a 1% para os folhelhos/ rochas siliciclásticas, e superior 0,5% para as rochas carbonáticas/ margas. O tipo de petróleo (óleo/gás) está associado ao tipo de matéria orgânica depositada e ao estágio de maturação (MILANI et al., 2001).

As transformações térmicas sofridas pela matéria orgânica depositadas nos sedimentos durante o soterramento são divididas em três estágios de evolução: diagênese, catagênese, metagênese, além do metamorfismo. A diagênese é caracterizada pela ação das atividades microbianas, reações a baixas temperaturas como descarboxilação, desaminação, polimerização e redução. Os constituintes orgânicos, nesta etapa, são progressivamente organizados em novas estruturas policondensadas precursoras do querogênio. O estágio da catagênese é resultado pelo aumento da temperatura durante o soterramento da matéria orgânica. Com o tempo, as altas temperaturas causam a degradação do querogênio, e é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos. A evolução progressiva do querogênio produz primeiro o petróleo líquido, posteriormente gás (“wet gas”) e condensado. O metamorfismo é a última etapa da evolução dos sedimentos com altas temperatura e pressão. As rochas ficam expostas a influência do magma e efeitos do hidrotermalismo e os constituintes do querogênio residual são convertidos em carbono gráfico (TISSOT; WELTE, 1984) (Figura A.5).

Figura A.4 – Principais características da Fm. Barreirinha



Perfil composto tipo do Gr. Curuá



Matsuda et al., (2010)

Folhelhos da Fm. Barreirinha no detalhe MOA

Concreções carbonato-silicosas (2m de diâmetro)



Afloramento deste trabalho

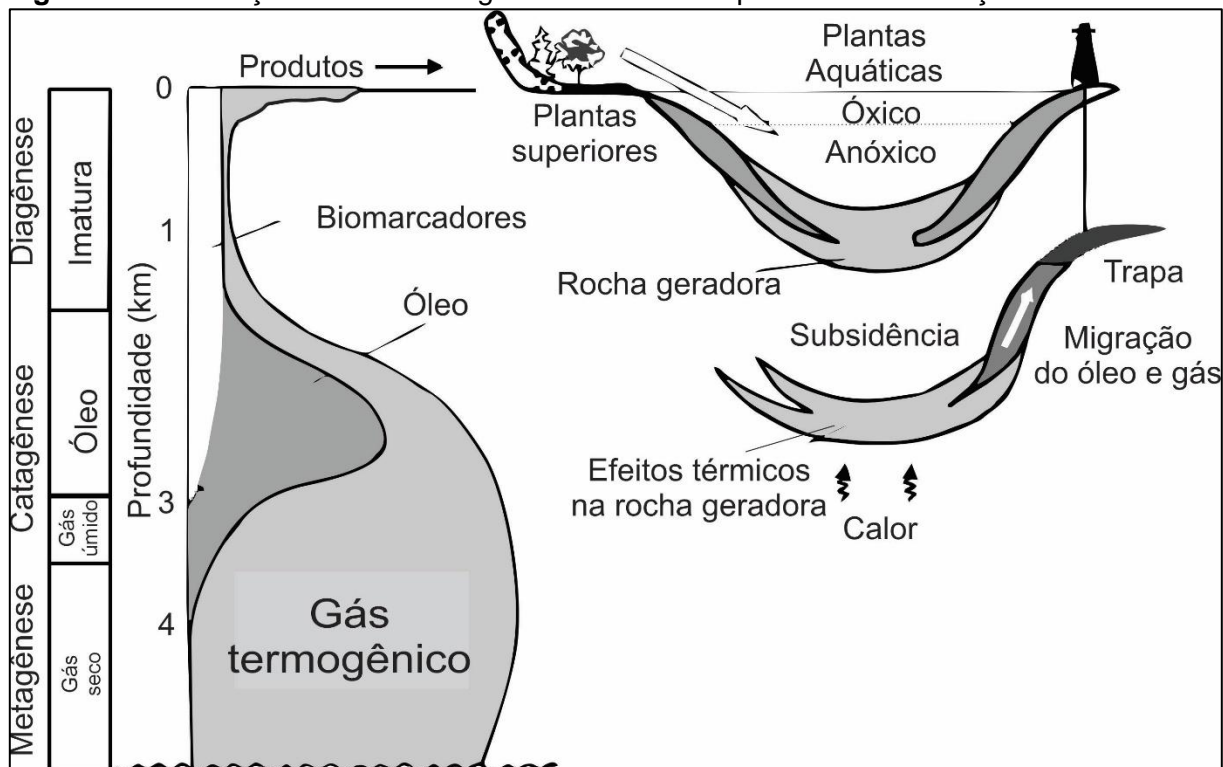
Folhelhos da Fm. Barreirinha

Concreções carbonato-silicosas (1-2m de diâmetro)



Fonte: Modificado de Cunha et al. (2007); Matsuda et al. (2010); ANP (2015).

Figura A.5 - Evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação



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

O querogênio é o conjunto de compostos orgânicos depositados nas rochas sedimentares insolúveis em solventes orgânicos, e aquosos alcalinos. A fração solúvel corresponde ao betume, gerado a partir da degradação térmica do querogênio, e é constituído de hidrocarbonetos (saturados e aromáticos) e de compostos heteroatômicos com nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) (Figura A.6).

Devido à falta de compreensão envolvendo o paleoambiente deposicional, produção, acumulação, preservação e efeito térmico que sofre a matéria orgânica, fazem-se necessários os estudos da caracterização biológica, física e química, utilizando-se os métodos da microscopia ótica e da geoquímica molecular.

Figura A.6 - Composição geoquímica das rochas geradoras de petróleo



A.5 PETROGRAFIA ORGÂNICA

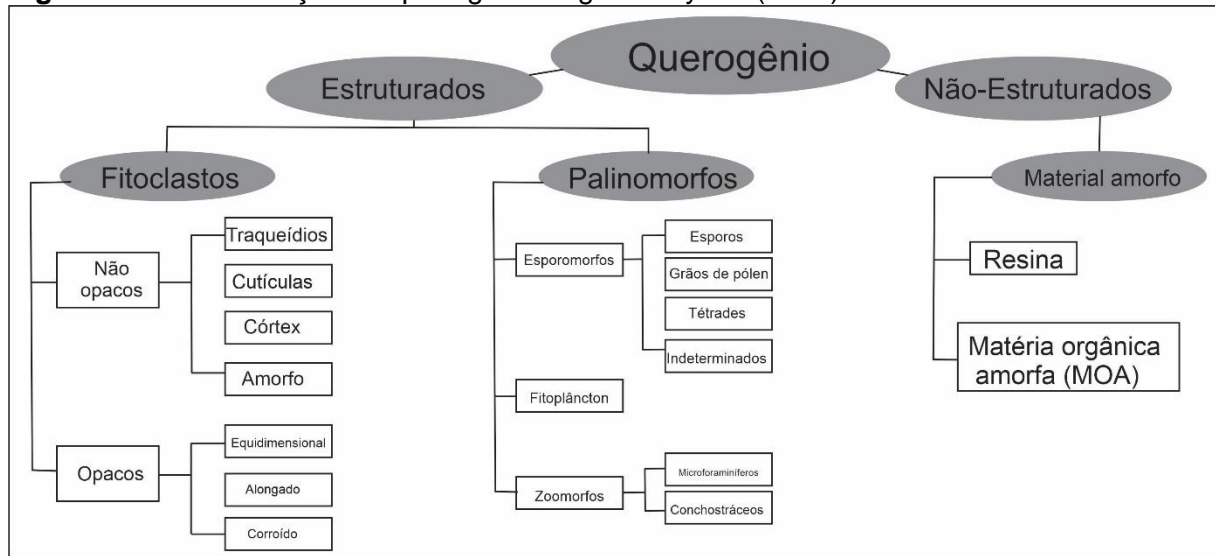
O querogênio é estudado através da microscopia, objeto da palinologia ou da petrografia orgânica, trazendo consigo características intrínsecas da matéria orgânica e paleoambiente sedimentar. Uma característica peculiar do querogênio é que esse não migra, enquanto o betume pode ser proveniente de outra unidade sedimentar.

A caracterização do querogênio é fundamentada pela aplicação de técnicas de microscopia ótica, relacionadas ao estudo de palinofácies, que fornece parâmetros que são utilizados para caracterização paleoambiental e evolução termal. A técnica permite a identificação e avaliação quantitativa e qualitativa dos componentes orgânicos individuais do querogênio (fitoclastos, palinomorfos e material amorfo), além do tamanho, forma e estado de preservação desses componentes (Figura A.7).

Fitoclastos

Os fitoclastos são partículas orgânicas com composição lignocelulósica de cadeia alifática, provenientes de plantas terrestres superiores. Os fragmentos compõem tecidos vasculares, epidermais de córtex e humificados, referentes a gimnospermas e angiospermas (TYSON, 1995). Os fitoclastos estão divididos em dois subgrupos: não-opacos e opacos.

Figura A.7- Classificação do querogênio segundo Tyson (1995)



Fonte: Modificado de Tyson (1995).

- *Não-opacos*

Os fitoclastos não-opacos são tecidos translúcidos de tipo vascular (traqueídeos), epidermal (cutículas), não vasculares e não epidermal (córte). Possuem estruturas biológicas preservadas, e tecidos humificados/gelificados (amorfo) (TYSON, 1995).

Os traqueídeos são fragmentos de tecidos lenhoso vascular de composição química lignocelulósica. Possuem a celulose com maior porcentagem em relação as proteínas e lipídios (TISSOT; WELTE, 1984).

As cutículas formam à camada mais superficial das folhas. São constituídas por cutina que forma a maioria deste tecido epidermal, são mais resistentes a biodegradação, e é a mais importante fonte potencial de hidrocarbonetos.

Os córtex são tecidos não vasculares e não epidermais localizados entre a epiderme e o sistema vascular de plantas terrestres superiores. As folhas, raízes e troncos possuem córtex. Sua composição é formada por celulose, muito semelhante aos tecidos vasculares.

Os fitoclastos amorfo são constituídos de tecidos de plantas terrestres superiores degradados, ou alterados por bactérias de ambientes aquáticos, no processo de humificação durante a diagênese, dando origem ao maceral do grupo da vitrinita.

- *Opacos*

Os fitoclastos opacos são fragmentos de tecidos de plantas que passaram pelo processo de carbonização (carbonificação, combustão ou oxidação) tornando-o em opacos ou pretos quando atravessado pela luz branca transmitida.

Palinomorfos

Os palinomorfos são compostos por moléculas orgânicas, tais quais a esporopolenina e a quitina, resistentes ao ataque ácido (HCl e HF/ Fluocor), e são subdivididos em esporomorfos, fitoplâncton e zoomorfos (TYSON, 1995).

Os esporos são oriundos de plantas do tipo pteridófitas de regiões úmidas próximas a ambientes terrestres aquáticos. Possuem uma marca de união típica do tipo trilete ou monolete. A exina pode ser lisa ou ornamentada, com estrutura delgada ou espessa. O fitoplâncton constitui um conjunto de organismos de esqueletos hidrocarbônico compostos por cadeias alifáticas de alto conteúdo de hidrogênio, encontrados em suspensão na água e diretamente ligado as variações de temperatura e radiação. São algas fotossintéticas de ambiente marinho: as prasinófitas e acritarcas. Os zoomorfos são compostos por fragmentos orgânicos derivados de diversos organismos, geralmente, aquáticos. Esses organismos possuem uma fina película constituída de quitina e outros componentes. Os organismos que produzem essa película são, por exemplo, os quitinozoários, escolocodontes, dentre outros (TYSON,1995).

Material amorfo

A matéria orgânica sem estrutura biológica pode ser dividida em resina e matéria orgânica amorfa derivada de palinomorfos (TYSON, 1995).















A resina é proveniente do metabolismo vascular de vegetais superiores, principalmente gimnospermas. Ocorrem como secreções preenchendo células ou lacunas, e como exsudações extracelulares sobre a superfície da planta. Trata-se de material muito parecido ao âmbar (TYSON, 1995).

A matéria orgânica amorfa (MOA) ocorre exibindo uma matriz amorfa com grandes quantidades de pequenos fragmentos ($<10\mu\text{m}$), conhecidos como grânulos liptodetriníticos, somente observados em luz fluorescente (TYSON,1995). Esses fragmentos são derivados de macromoléculas da parede celular do fitoplâncton e esporomorfos que sofreram processo de amorfização (ação bacteriana em condições aquosas). A alta produção e o bom estado de preservação da MOA estão ligados a condições ambientais anóxicas-disóxicas associados à intensa atividade microbiológica. A degradação desse material está relacionada a exposição em condições mais oxidantes, sob a decomposição de bactérias aeróbicas (TYSON, 1995). Tyson (1995) considera que a intensidade da fluorescência da MOA é indicadora de condição redox, podendo ser utilizada para qualificar o estado da preservação da MOA.

A.6 ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS (ICE)

As primeiras pesquisas a respeito da alteração de cor da matéria orgânica são datadas da década de 60 em trabalhos que utilizaram a variação de cor dos esporos e grãos de pólen, variando de amarela a marrom, para indicação do estágio de maturação térmica. No final da década de 60, surgiu a técnica denominada de Índice de Alteração Térmica (IAT) com atribuição de uma escala de 1 a 5 para a alteração da cor na matéria orgânica, devido a evolução térmica. A cor dos componentes orgânicos presentes nas rochas sedimentares, como os esporos, é alterada para mais escura com aumento do efeito térmico, durante o soterramento das rochas sedimentares. O ICE é determinado através da medida de cor feita pela observação dos esporos em microscópio ótico com luz branca transmitida, que demonstra o efeito da evolução térmica. As alterações na cor dos esporos estudados são comparadas com a escala numérica padrão. A escala padrão utilizada para este trabalho foi a desenvolvida por *Robertson Research International Limited*, que tem como base a variação da cor de esporos, e é delimitada por uma escala numérica com valores de 1 a 10, subdividida em intervalos de 0,5, de acordo o aumento da temperatura (Figura A.8) (TYSON, 1995).

Figura A.8 - Índice de coloração de esporos (ICE) e a relação com os outros parâmetros de maturação térmica (baseado no trabalho de *Robertson Research International Limited*).

Estágio	Grau de maturação	Alteração de cor em esporos	Indicadores de maturação térmica				
			ICE	%Ro	IAT	Fluoresc. palinomorfos	Tmáx °C
DIAGÉNESE	IMATURO		1,5	0,2	1	verde amarela	430
			2		1.5		
			2,5	0,3			
			3		2		
			3,5				
			4	0,4			
			4,5				
			5	0,5		amarela laranja	
CATAGÉNESE	MATURO		5,5	0,6	2,5		440
			6			laranja	
			7	0,8			
			8	1,0		laranja marrom	
			8,5	1,3	3,0		450
METAGÉNESE	SUPERMATURO		9,5				

Fonte: A autora (2022). Legenda: ICE:Índice de Coloração dos Esporos; %Ro:Reflectância da Vitrinita; IAT:Índice de Alteração Térmica.

A.7 BIOMARCADORES

Os biomarcadores ou marcadores biológicos são fósseis moleculares derivados de organismos vivos do passado. São compostos de carbono, hidrogênio e outros elementos, encontrados em rochas e sedimentos. Apresentam pouca mudança na sua estrutura molecular, quando comparados com os originais (PETERS et al., 2005).

O petróleo é composto por hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e em menor quantidade, por resinas, asfaltenos, compostos com heteroátomos de N e O. Os hidrocarbonetos saturados utilizados e interpretados neste trabalho foram: os alcanos lineares (*n*-alcanos), os ramificados (isoprenóides) e os alcanos cíclicos (terpanos e esteranos). A interpretação dos resultados da geoquímica orgânica é muito importante para o sucesso da exploração petrolífera. Esses dados possibilitarão o posicionamento no tempo e no espaço da ocorrência de uma determinada fácies potencialmente geradora de hidrocarbonetos. Os biomarcadores constituem uma fração muito pequena do petróleo, e é importante salientar que são indispensáveis para a indústria petrolífera (HEACKMANN et al., 2011), pois fornecem dados importantes na geoquímica do petróleo tais como: grau de evolução térmica; correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora; migração; biodegradação; paleoecologia (paleoambiente deposicional) e cronoestratigrafia (idade do óleo). Deve-se inferir, entretanto, que os resultados da presença de biomarcadores devem ser utilizados com cautela e precisam de uma avaliação minuciosa de todas as informações geoquímicas disponíveis incluindo isótopos, análises petrográficas e estudos dos mais diversos parâmetros dos biomarcadores como o da fração saturada, a fim de garantir veracidade nos resultados obtidos.

A.7.1 HIDROCARBONETOS SATURADOS

Os hidrocarbonetos saturados apresentam somente ligações simples entre os átomos de carbono e são distribuídas de forma linear (*n*-alcanos), ramificados (isoalcanos) e cíclica (cicloalcanos). Os principais hidrocarbonetos saturados são os *n*-alcanos, isoprenóides (pristano e fitano), terpanóides (hopanos) e esteróides (esteranos).

- Alcanos lineares

Os alcanos lineares ou *n*-alcanos são hidrocarbonetos da série homóloga conforme a fórmula geral C_nH_{2n+2} , tendo o metano (CH_4) como o primeiro da série. Esse composto orgânico fornece informações a respeito da evolução térmica das rochas geradoras, qualidade da matéria orgânica, paleoambiente deposicional e grau de biodegradação. Vale ressaltar que o aumento da evolução térmica compromete a interpretação paleoambiental utilizando esses compostos, bem como a interpretação utilizando os *n*-alcanos voláteis ($<C_{15}$), pois o decréscimo na abundância pode estar relacionado à baixa maturidade termal, efeitos da migração (separação de fases), perda na evaporação (efeitos climáticos ou de laboratório) ou lavagem pela água (PETERS et al., 2005).

Os extratos orgânicos ricos em *n*-alcanos, nC_{15} , nC_{17} e nC_{19} , são oriundos de algas depositadas em um paleoambiente lacustre e marinho, enquanto aqueles com abundância entre nC_{23} e nC_{30} são originados de algas não marinhas depositados em ambiente lacustrino. Já os extratos orgânicos ricos em *n*-alcanos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} são provenientes de plantas superiores e relacionados a paleoambiente terrígeno (PETERS et al., 2005).

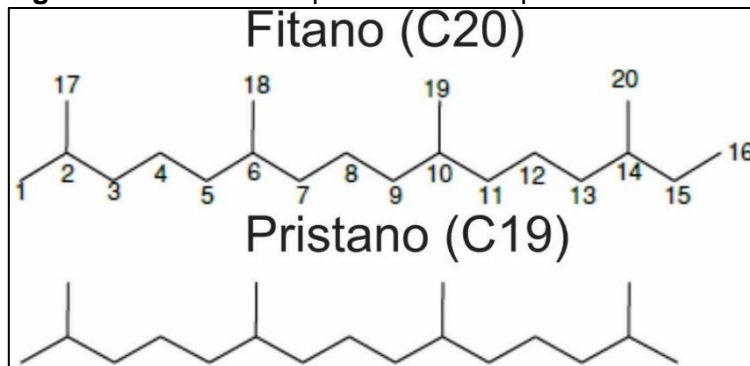
As razões utilizando os *n*-alcanos também são bastante utilizadas para distinguir a origem da matéria orgânica e evolução térmica. A razão TAR (Razão de terrígeno/aquático), $((nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}))$; a razão CPI (Índice Preferencial de Carbono), $(2 * (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}) / nC_{22} + 2 * (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) + nC_{30})$, e a razão OEP (Predominância de ímpares sobre pares) $(nC_{21} +$

$6 \cdot nC_{23} + nC_{25} / (4 \cdot nC_{22} + 4 \cdot nC_{24})$, quando apresentam valores menores que um, indicam que esses óleos ou extratos orgânicos possuem origem terrígena, e estão poucos evoluídos termicamente. Aquelas razões com valores de aproximadamente um possuem fontes relacionadas a origem marinha e estão mais evoluídos termicamente (PETERS et al., 2005). Cabe salientar que esses parâmetros são comumente usados para amostras termicamente imaturas.

- Alcanos ramificados (isoprenóides)

Sua estrutura básica é composta por cinco átomos de carbono, denominada de isopreno (metil-butadieno). As diferentes posições da unidade de isopreno (C_5) recebem os nomes: terpenóides; isoprenóides e isopentenóides. Dentre os isoprenóides encontrados, os mais abundantes são pristano (19 átomos de C) e fitano (20 átomos de C) (Figura A.9). Os isoprenóides são derivados da cadeia lateral *phytol* da clorofila, durante a diagênese. O pristano é derivado da oxidação e descarboxilação do fitol, enquanto o fitano é proveniente da desidratação e redução. Em condições anóxicas, a cadeia lateral é clivada, formando fitol que é reduzido em fitano. Em condições oxidantes, o fitol é oxidado e dá origem ao pristano (PETERS et al., 2005).

Figura A.9 - Estrutura químicas dos isoprenóides fitano e pristano



Fonte: Adaptado de Peters et al. (2005).

A razão pristano/ fitano (Pr/F) fornece informações relacionadas ao potencial redox do paleoambiente deposicional das rochas geradoras de petróleo. Portanto, para a razão Pr/F < 1, tem-se uma condição anóxica e, para a razão Pr/F > 1 condição óxica durante a deposição das rochas geradoras (PETERS et al., 2005). As razões

pristano e fitano associadas aos *n*-alcanos, como pristano/ nC_{17} e fitano/ nC_{18} , são utilizadas para mensurar o estágio de evolução térmica dos óleos ou extratos orgânicos. Essas razões diminuem com o aumento da maturidade térmica (PETERS et al., 2005).

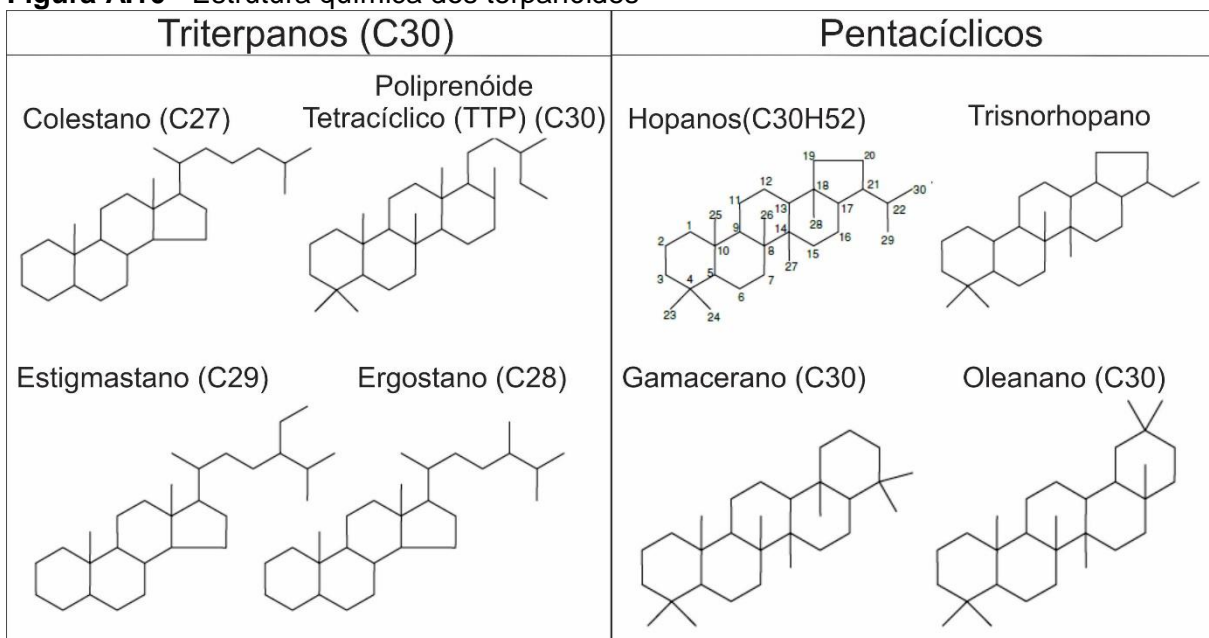
- Cicloalcanos

São indicativos de diversas informações como evolução térmica, níveis de biodegradação, condições de deposição, ambiente de sedimentação e tipo de matéria orgânica. São classificados em dois grupos de hidrocarbonetos cíclicos: os terpanos e os esteranos. Os terpanos são subdivididos segundo o número de suas cadeias cíclicas: tri (três); tetra (quatro); e penta (cinco), sendo esse último subgrupo também chamado hopano (PETERS et al., 2005).

Os terpanos e esteranos são compostos precursores (triterpanóides, esteróides e esteróis) presentes nos organismos.

Os esteranos são derivados dos esteróis, presentes nos vegetais superiores e algas (componentes das membranas e dos hormônios de organismos eucariontes). Os precursores principais do esterol contêm 27, 28, 29, 30 átomos de carbono, encontrados em numerosos organismos fotossintéticos. Os esteróis originam quatro esteranos durante a diagênese: colestano, ergostano, sitostano e *n*-propil colestano (Figura A.10).

É importante salientar que nos estudos envolvendo à evolução térmica dos extratos orgânicos ou óleos, à abundância relativa de dois estereoisômeros são observadas. Durante a maturação ocorre o enriquecimento do estereoisômero mais estável termicamente (não biológico), quando comparado ao de configuração estereoquímica biológica (PETERS et al., 2005). É importante destacar também que as primeiras transformações moleculares dos compostos orgânicos começam ocorrer em diferentes temperaturas e em diferentes taxas, muitas vezes, antes do início de geração do óleo. Portanto, é imprescindível escolher com cautela a utilização dos parâmetros que indicam maturação nos trabalhos.

Figura A.10 - Estrutura química dos terpanóides

Fonte: Adaptado de Peters et al. (2005).

Esteranos (m/z 217) (Paleoambiente deposicional e Maturação térmica)

Os esteranos são bastante utilizados para caracterizar o paleoambiente deposicional. O colestano C_{27} indica a origem de organismos fitoplanctônicos marinhos. O ergostano C_{28} sugere origem da matéria orgânica algálica lacustre, e o estigmastano C_{29} sugere evidência fontes de vegetais superiores. O índice dos esteranos $C_{30}/\Sigma(C_{27}-C_{30})$ é bastante utilizado para indicar paleoambiente marinho, e, quando utilizado no gráfico *versus* oleanano/hopano, é possível caracterizar e avaliar as fontes da matéria orgânica entre marinha e terrígena (PETERS et al., 2005).

A medida efetuada para mensurar o estágio de maturação no C_{29} esteranos com isomerização em C_{20} é conhecida como: $5\alpha(H)$; $14\alpha(H)$; $17\alpha(H)$; $20R$, ou $\alpha\alpha\alpha R$ (biológico). Essa configuração é termicamente menos estável (WAPLES; MACHIHARA, 1991) em relação ao seu isômero ($20S$). A proporção dos compostos com isomerização nos esteranos C_{14} e C_{17} $5\alpha(H)$; $14\beta(H)$; $17\beta(H)$ ($20S+20R$), aumenta durante a evolução térmica, quando comparadas com o composto $5\alpha(H)$; $14\alpha(H)$; $17\alpha(H)$ ($20R+20S$). Isso se deve ao fato de que durante a diagênese ocorre a isomerização para uma configuração mais estável ($\alpha\alpha\alpha R$; $\alpha\alpha\alpha S$ para a forma mais estável, $\alpha\beta\beta R$; $\alpha\beta\beta S$,

equilíbrio) (PETERS et al., 2005).

As razões dos esteranos $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ e $C_{29}(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ são utilizados para mensurar o estágio de evolução térmica de óleos e extratos orgânicos, e apresentam valores de equilíbrio em óleos maduros de 0,67-0,71 e 0,52- 0,55, respectivamente.

- Terpanos (m/z 191 e m/z 259) (Paleoambiente deposicional e temperatura)

Esses biomarcadores são originados de bactérias, e sua composição é constituída das membranas celulares (WAPLES E MACHIHARA, 1991). A fórmula geral da molécula dos terpanos é pouco afetada pela diagênese. São indicativos de evolução térmica, tipo de matéria orgânica e ambiente de sedimentação.

Apresenta a forma mais estável através do isômero $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, enquanto a configuração $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, biológica, está presente em amostras imaturas. A ação da diagênese e evolução térmica converte os $\beta\beta$ -hopanos para os isômeros $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (SEIFERT; MOLDOWAN, 1980).

Os terpanos são subdivididos em três grupos distintos: os que possuem cinco anéis, chamados de pentacíclicos (mais importantes); os de três anéis, os tricíclicos; e os de quatro anéis, os tetracíclicos.

Dentre os terpanos tetracíclicos, o mais importante é tetracíclico poliprenóides (TTP), que possuem origem de precursores de algas de água doce. A razão TPP/diasteranos $C_{30}TPP18\alpha(H)$, (21R+21S) / $C_{30}TPP18\alpha(H)$, (21R+21S) + Σ Dia27-diaesterano é utilizada para caracterizar o paleoambiente deposicional. Os valores mais elevados dessa razão indicam paleoambiente deposicionais de água doce/salobra, enquanto os baixos valores sugerem paleoambiente marinho (HOLBA, 2003).

Os terpanos pentacíclicos são divididos em hopanóides e não-hopanóides. Dentre os hopanóides estão incluídos os $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopanos (denominados usualmente de hopanos), e os $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ (denominados usualmente de moretanos).

- Hopanóides

Os C_{29} e C_{30} $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ não possuem carbono quiral em suas cadeias laterais, enquanto os compostos C_{31} - C_{35} $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (denominados usualmente de homohopanos) possuem o carbono quiral na cadeia lateral (C_{22}), existindo na forma dos epímeros 22R e 22S. O índice de homohopanos pode ser utilizado como indicativo de oxi/redução do ambiente de sedimentação. Esse índice (C_{35} HHI) é obtido através da razão $C_{35}/\Sigma C_{31}$ - C_{35} homohopanos (22S e 22R). Valores de C_{35} HHI $> 0,1$ indicam condições anóxicas, e estão associados a carbonatos marinhos ou evaporitos. A razão Hopano/ Esteranos (HOP/EST) é utilizada para diagnosticar paleoambiente e origem da matéria orgânica. Portanto, para paleoambiente marinho com presença de plâncton e algas, o valor da razão HOP/EST é < 5 ; e quando o valor da razão HOP/EST varia entre quatro e sete, sugere um paleoambiente transicional com origem de matéria orgânica terrestre (PETERS et al., 2005).

Os C_{27} hopanos ($17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano e $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano), são conhecidos como Tm e Ts, respectivamente. O Tm é oriundo da estrutura biológica, enquanto o Ts é encontrado nos sedimentos pelo efeito da diagênes ou evolução térmica. A razão Ts / (Ts+Tm) é uma opção para mensurar o estágio de evolução térmica dos óleos ou extratos orgânicos. Nesse caso, a configuração (22R) é termicamente menos estável que a (22S).

- Não hopanóides

São formados pelos compostos gamacerano (C_{30}) e o oleanano (C_{30}). O gamacerano é indicador de ambiente deposicional hipersalino marinho ou não-marinho ou com forte estratificação do corpo de água. O oleanano é restrito ao marcador de angiospermas, vegetais superiores de idade cretácea ao recente (sendo este último composto não presente neste trabalho).

A.8 ISÓTOPOS DE CARBONO

As variações dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ se devem à composição isotópica do CO_2 usado pelas plantas e bactérias fotossintéticas para realizarem a fotossíntese em diferentes ambientes. A diferença isotópica entre o teor de ^{13}C e ^{12}C do CO_2 fixado nas plantas fica registrada nos diferentes compostos que constituem a matéria orgânica (RUBENSTEIN et al., 2004).

Na natureza, existem três ciclos fotossintéticos: as plantas C3 (ciclo fotossintético de Calvin - Benson), as plantas C4 (ciclo fotossintético de Hatch -Slack) e as plantas MAC (Metabolismo Ácido Crassuláceo) que discriminam os isótopos do carbono diferentemente. As plantas C3 têm composição isotópica que varia de -34 a -24‰; enquanto as C4 possuem composição isotópica na faixa de -16 a -9‰. As plantas MAC, uma vez que fixam CO_2 sob luz usando o ciclo C3 e no escuro usando o ciclo C4, têm composição isotópica intermediária às plantas dos outros dois ciclos, ou seja, entre -29 a -9‰.

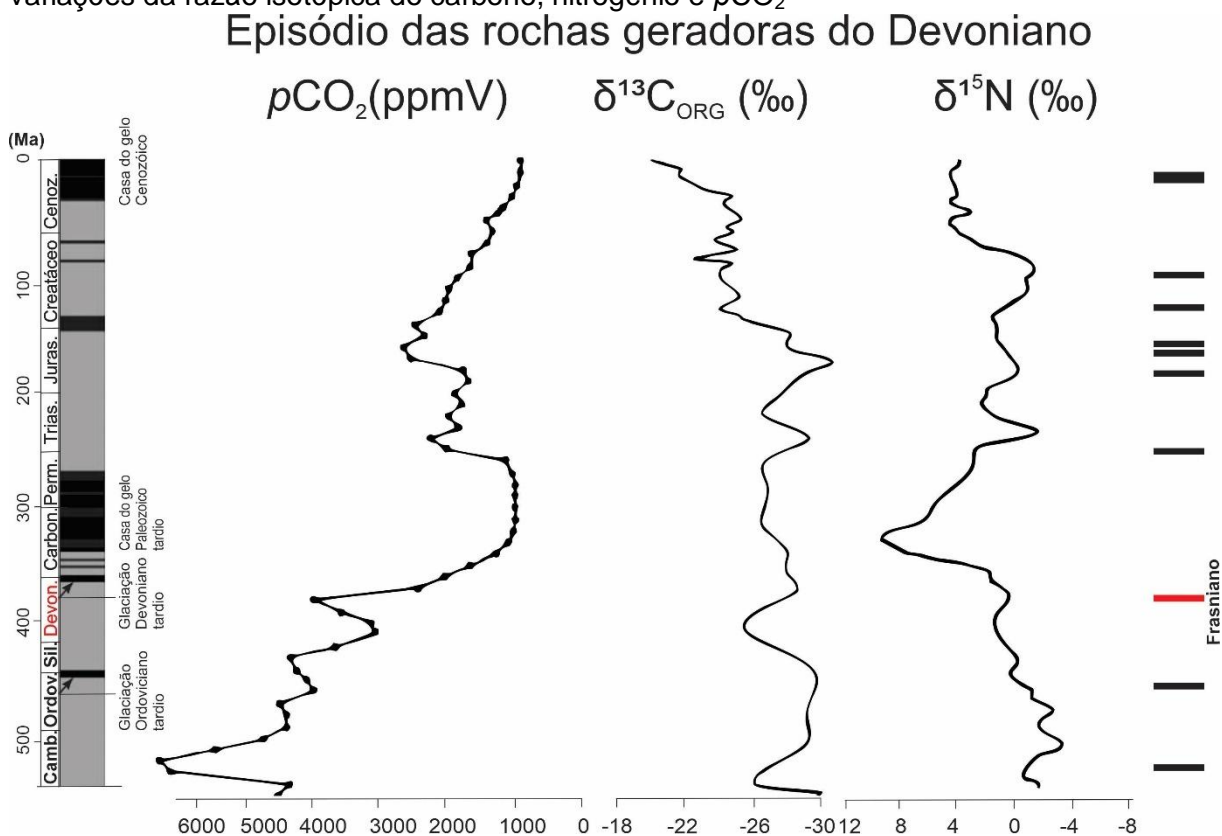
De acordo com a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$, a matéria orgânica presente nas rochas sedimentares é classificada em três grupos: o primeiro, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20‰ e -22‰, que possui predominância de organismos marinhos; o segundo com valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -22‰ a -25‰, em que a matéria orgânica também é marinha, porém, pode conter algum aporte de matéria orgânica terrestre; e o terceiro grupo com valores de $\delta^{13}\text{C}$ inferiores a -25‰, implicando em aporte, predominante, de matéria orgânica de origem continental (FREIRE et al., 2013).

O trabalho de Goñi et al. (1995) demonstrou que valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -28 (‰), para a matéria orgânica empobrecida em ^{13}C , podem levar a erros na interpretação da fonte da matéria orgânica. Portanto, para a caracterização da matéria orgânica seria necessária a utilização de outros indicadores como a razão COT/ NT. Segundo Prahnl et al. (1980) e Lamb et al. (2006), valores da razão COT/NT > 20 são características de matéria orgânica de origem terrestre, enquanto os valores da razão COT/NT entre 4 e 20 refletem um ambiente com aporte de matéria orgânica de origem marinha.

De acordo com Meyerd (2014), os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica marinha, presente nos folhelhos datados do Fanerozoico, apresentam valores em média de -27‰ , enquanto aqueles contidos nos sedimentos marinhos mais novos e recentes, possuem valores ente -20‰ e -25‰ .

Ainda segundo Meyerd (2014), as hipóteses que melhor explicam os valores muito negativos de $\delta^{13}\text{C}$ para os folhelhos negros do Fanerozoico, mais precisamente do Paleozoico, estão associadas ao fracionamento fotossintético durante os períodos de elevada $p\text{CO}_2$ atmosférica, já que as águas marinhas estratificadas, com alta produtividade de matéria orgânica utiliza para a fotossíntese, prioritariamente o CO_2 enriquecido em ^{12}C da matéria orgânica degradada na zona fótica, durante períodos de clima mais quente e úmido (*green house*) (Figura A.11).

Figura A.11 - Relação dos maiores episódios dos folhelhos negros do Fanerozoico com as variações da razão isotópica do carbono, nitrogênio e $p\text{CO}_2$



Fonte: Adaptado de Meyerd (2014).