

Caracterização geoquímica e isotópica de óleos de bacias brasileiras

Geochemical and isotopic characterization of oils from Brazilian basins

Danielle da Costa Cavalcante^{1,2} , Lucas Pinto Heckert Bastos² , Egberto Pereira^{2,3} 

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Rua São Francisco Xavier, 524, 4º andar, Maracanã, CEP: 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, BR (daniellecavalcante@gmail.com)

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica. Rio de Janeiro, RJ, BR (lucasbastosgeo@gmail.com; egberto@uerj.br)

³Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia. Rio de Janeiro, RJ, BR

Recebido em 23 de julho de 2021; aceito em 26 de agosto de 2022

Resumo

Na geoquímica orgânica, a definição da origem do petróleo muitas vezes pode ser acessada por meio do estudo de suas moléculas orgânicas fósseis. Tais moléculas, os biomarcadores, permitem inferir condições ambientais da rocha geradora, possibilitando a correlação entre óleo gerado e sua rocha. Apesar da ampla aplicabilidade dos biomarcadores, métodos geoquímicos moleculares nem sempre permitem diferenciar com efetividade óleos gerados em condições paleoambientais similares. Contudo, a análise isotópica de compostos individuais em óleos pode auxiliar na diferenciação de fontes estabelecendo identidades mais exatas dos óleos. Com o objetivo de testar a ferramenta $\delta^{13}\text{C}$ em compostos individuais na análise biogeoquímica, o presente estudo apresenta a avaliação integrada de biomarcadores, análise isotópica de óleo total e de compostos individuais em óleos oriundos de cinco bacias brasileiras: Bacia do Recôncavo, Bacia do Paraná, Bacia de Santos, Bacia do Solimões e Bacia de Sergipe-Alagoas. Os dados isotópicos e geoquímicos obtidos corroboram a interpretação atual proposta para seus ambientes geradores. As análises dos compostos individuais pristano e fitano, cuja razão é amplamente utilizada como uma ferramenta de paleoredox, mostrou que esses compostos apresentaram valores isotópicos diferenciados. Tal resultado demonstra que, na maioria dos casos, esses compostos tiveram fontes distintas, o que impõe certa cautela na aplicabilidade da razão P/F como uma ferramenta paleoredox. Adicionalmente, óleos associados a rochas geradoras com ambientes deposicionais semelhantes apresentaram valores isotópicos distintos tanto para composição total quanto para compostos individuais. Tal resultado sugere que a técnica é promissora na definição de identidades de óleos que podem ser utilizadas em estudos de correlação e identificação da origem de petróleo, quando esses são poluentes em desastres ambientais.

Palavras-chave: Geoquímica orgânica; Análises isotópicas em compostos específicos; Petróleo; Biomarcadores; Identificação de petróleos.

Abstract

In organic geochemistry, the determination of the origin of oil can often be accessed by studying its fossil organic molecules. These molecules, the biomarkers, allow us to infer environmental conditions of the source rock, providing the correlation between generated oil and its rock. Despite the wide applicability of biomarkers, molecular geochemical methods do not always allow to effectively differentiate oils generated from source rocks deposited under similar conditions. However, isotopic analysis of individual compounds in oils can help to differentiate sources by establishing more exact fingerprints of the oils. To test the $\delta^{13}\text{C}$ proxy on individual compounds in biogeochemical analysis, this study presents an integrated assessment of biomarkers, total oil isotopic analysis and individual compounds in oils from five Brazilian basins: Recôncavo Basin, Paraná Basin, Santos Basin, Solimões Basin, and Sergipe-Alagoas Basin. The isotopic and geochemical data reported here reinforces the actual interpretation proposed for the paleoenvironments associated with the source rocks and correlated oils. Analyses of the individual compounds pristane and phytane, compounds that are commonly used as a paleoredox tool, revealed that these individual compounds differ in isotopic values. This result demonstrates that, in most cases, these components have different sources that make difficult the single application of the P/F ratio as a paleoredox tool. Additionally, oils associated with source rocks deposited under similar condition have distinct isotopic values for both whole oil composition and individual compounds. This result highlights that the technique is promising for providing oil fingerprints that can be further useful for the identification of the origin of oil, provided these are pollutants in environmental disasters.

Keywords: Organic geochemistry; Compound-specific isotopic analysis; Petroleum; Biomarkers; Petroleum fingerprinting.

INTRODUÇÃO

A análise de compostos orgânicos pela perspectiva da biogeoquímica pode fornecer informações extremamente relevantes para entender a dinâmica de ambientes pretéritos. De maneira geral, os organismos sintetizam moléculas específicas e, sob condições ambientais anóxicas, tais compostos podem ser preservados (completa ou parcialmente) e estudados por meio de técnicas cromatográficas e espectrométricas (Peters et al., 2005). Adicionalmente, processos biogeoquímicos distintos exercem diferentes fracionamentos isotópicos para o $\delta^{13}\text{C}$, estando a composição de qualquer composto orgânico sintetizado relacionada diretamente com a fonte, efeitos isotópicos associados à assimilação de carbono durante a fotossíntese e a processos metabólicos durante a biossíntese dos organismos (Hayes et al., 1989, 1990). Nesse sentido, a análise de razões específicas $\delta^{13}\text{C}$ de compostos individuais pode auxiliar na associação direta entre composição isotópica do fóssil molecular e sinal isotópico da matéria orgânica.

Apesar de trabalhos relevantes terem sido desenvolvidos na análise de moléculas fósseis em bacias brasileiras (Mello et al., 1988; Rodrigues et al., 1988, 2019; Mello e Maxwell, 1990; Alferes et al., 2011; Bastos et al., 2014, 2020, 2021), uma análise geoquímica detalhada e o estudo de compostos individuais em óleos explorados dessas bacias ainda se faz necessário. Assim, no presente estudo, foram estudados óleos explorados das bacias do Solimões, Paraná, Recôncavo, Sergipe-Alagoas e Santos, gerando um amplo espectro de assinaturas isotópicas de compostos orgânicos individuais (rochas e óleos de idades e bacias distintas), bem como a identificação de parâmetros geoquímicos por meio da análise de biomarcadores, o que permite uma análise mais detalhada da origem da matéria orgânica geradora desses óleos, auxiliando na interpretação paleoambiental das rochas geradoras. Adicionalmente, o estudo isotópico de compostos orgânicos individuais possibilita o estabelecimento de assinaturas isotópicas específicas, sendo possível estabelecer *fingerprints* para as rochas e óleos, permitindo correlações mais seguras entre óleo explorado e rocha geradora.

Nesse sentido, extrapolando-se a perspectiva da interpretação paleoambiental, também será abordado o potencial de utilização do sinal isotópico como ferramenta de identificação de poluentes no âmbito da indústria petrolífera (correlação óleo-contaminante). A diferenciação, por exemplo, de óleos de exsudações e de derramamentos poderá ser feita de forma mais precisa, bem como a influência antropogênica na contaminação de lençóis freáticos que é frequentemente realizada por meio da avaliação da concentração de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (Wagener et al., 2011).

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo geoquímico amplo, bem como analisar os sinais isotópicos de compostos individuais em rochas geradoras e óleos específicos de cinco bacias sedimentares brasileiras (Recôncavo, Paraná, Santos, Solimões e Sergipe-Alagoas), tendo como foco principal a distinção entre sinal isotópico dos isoprenóides fitano e pristano. A escolha desses compostos para a aplicação da técnica de análise do sinal isotópico tem sido recentemente explorada na caracterização da evolução da concentração atmosférica de CO_2 ao longo do tempo geológico, em rochas e óleos de origem marinha, demonstrando o enorme potencial da técnica (Witkowski et al., 2018). Tal determinação permitirá estabelecer quais moléculas fósseis estão contribuindo de forma mais significativa para o sinal isotópico total da matéria orgânica, permitindo refinar a interpretação de sua origem e paleoambiente no qual foi depositada.

Também se objetivou estabelecer *fingerprints* para os referidos óleos possibilitando melhores correlações entre o óleo e a rocha geradora. Pela perspectiva ambiental, pretendeu-se também demonstrar que, com uma assinatura isotópica mais detalhada de um óleo contaminante, evitam-se erros na determinação da sua origem, seja ela antropogênica ou natural. Assim, este estudo explora um conjunto de ferramentas geoquímicas que permite obter mais precisão no estabelecimento de fontes de matéria orgânica, bem como na correlação entre materiais orgânicos de mesma fonte, e, portanto, pode contribuir de forma significativa para o entendimento da geração de óleos explorados de bacias brasileiras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Óleos estudados

Os cinco óleos de origens conhecidas (Recôncavo, Paraná, Santos, Solimões e Sergipe-Alagoas) que foram avaliados nesta pesquisa constituem representantes das bacias brasileiras, designadas na Tabela 1. As letras A, B, C, D e E representam cada óleo ao qual foi atribuído o ambiente deposicional da rocha geradora com base nas cartas estratigráficas e nos estudos apresentados no Boletim de Geociências da Petrobrás (Silva et al., 2007; Milani et al., 2007; Moreira et al., 2007; Wanderley Filho et al., 2007; Campos Neto et al., 2007).

A Bacia do Recôncavo localiza-se na porção leste do estado da Bahia (óleo A). Sua formação se iniciou há 150 milhões de anos, durante o processo distensional Juro-Cretáceo, sobre o Cráton São Francisco. A seção lacustre sinrife inclui folhelhos, arenitos turbidíticos e progradações deltaicas da Formação Candeias. O sistema petrolífero da Bacia do Recôncavo, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015a), é constituído da

Tabela 1. Bacias sedimentares brasileiras analisadas neste estudo.

Bacia	Localização	Identificação Óleo	Geradora	Idade	Tipo de ambiente
Bacia do Recôncavo	Leste do estado da Bahia (Região Nordeste)	A	Fm. Candeias	Cretáceo	Lacustre de água doce / salobra
Bacia do Paraná	Centro-leste da América do Sul	B	Fm. Irati	Permiano	Marinho restrito (hipersalino)
Bacia de Santos	Região Sudeste	C	Fm. Piçarras	Cretáceo	Lacustre
Bacia do Solimões	Estado do Amazonas (Região Norte)	D	Fm. Jandiatuba	Devoniano	Marinho
Bacia Sergipe-Alagoas	Margem continental da Região Nordeste. Engloba os estados de Sergipe, Alagoas e Pernambuco.	E	Fm. Muribeca (Mb. Ibura)	Cretáceo	Marinho restrito

Fm.: Formação; Mb.: Membro.

Formação Candeias, sendo, possivelmente, a única rocha geradora de hidrocarbonetos da bacia. Assim, pode-se definir basicamente os sistemas petrolíferos mais importantes: Candeias/Sergi (!), Candeias/Água Grande (!), Candeias/Candeias (!) e Candeias/Ilhas (!).

O óleo B foi obtido na Bacia do Paraná. Ela se localiza na porção centro-leste da América do Sul. A bacia tem forma alongada, com o maior eixo N-S, e ocupa uma área de 1,5 milhão de km². Inclui porções territoriais do Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. De acordo com Milani et al. (2007), a bacia sofreu amplo afogamento marinho no primeiro ciclo transgressivo no Meso-Ordoviciano. Após o segundo ciclo transgressivo, no Devoniano, estabeleceram-se condições glaciais que se estenderam até o Permiano. Seguiram-se as condições periglaciais com folhelhos betuminosos, margas, carbonatos e evaporitos na Formação Irati e aportes deltaicos na Formação Rio Bonito. Ao fim do Permiano, no contexto tectônico convergente, o “Mar Irati” foi aprisionado e, com o crescente aumento das condições de aridez, secou totalmente (Milani et al., 2007; Bastos et al., 2021). Segundo a ANP (2017b), a Bacia do Paraná apresenta dois sistemas petrolíferos comprovados, o Ponta Grossa-Itararé (PG-It) e Irati-Rio Bonito/Piramboia (I-RB/P). O sistema PG-It combina geração nos folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa e acumulação nos arenitos carboníferos do Grupo Itararé. O sistema petrolífero I-RB/P combina geração nos folhelhos permianos da Formação Irati com acumulação nos arenitos da Formação Rio Bonito e/ou Piramboia. Neste trabalho, o sistema petrolífero analisado será o Irati-Rio Bonito, com amostra obtida na Mina Carbonífera.

O óleo C provém da Bacia de Santos, mais especificamente do Campo de Tupi. Ela se localiza na Região Sudeste do Brasil. O Campo de Tupi é a maior área de exploração de petróleo brasileira abaixo da seção evaporítica (pré-sal). A Bacia de Santos está localizada na Região Sudeste do Brasil e ocupa cerca de 350 mil km², totalmente imersa. Abrange os litorais dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná

e Santa Catarina. Os carbonatos da Formação Barra Velha constituem os reservatórios do “pré-sal”. De acordo com a ANP (2017a), os principais sistemas petrolíferos reconhecidos na Bacia de Santos são Piçarras-Itapema/Barra Velha (!) e Itajaí-Açu-Ilha Bela (!). O sistema petrolífero Piçarras-Itapema/Barra Velha teve sua geração em folhelhos lacustres com carbonatos intercalados da Formação Piçarras e acumulação nos reservatórios carbonáticos das formações Itapema e Barra Velha.

O óleo D provém da Bacia do Solimões, bacia intracratônica localizada no norte do Brasil, que apresenta limite a norte com o escudo das Guianas; ao sul com o Escudo Central Brasileiro; a oeste com o Arco de Iquitos, que a separa da Bacia do Acre; e a leste com o Arco de Purus que a separa da Bacia do Amazonas. Ocupa uma área aproximada de 600 mil km². De forma similar a outras bacias em sinéclise paleozoica do território brasileiro, o primeiro ciclo transgressivo marca um grande afogamento marinho, no Meso-Ordoviciano (Milani et al., 2007). O segundo ciclo transgressivo ocorre no Devoniano com a Formação Jandiatuba, na qual ocorre um espesso intervalo de folhelhos marinhos de plataforma distal, muito fossilífero e com potencial gerador de hidrocarboneto. Segundo a Ciocari e Mizusaki (2019), o sistema existente na bacia é constituído da Formação Jandiatuba-Juruá (!), apresentando correlação genética entre os óleos da rocha geradora e das acumulações nos reservatórios.

O óleo E foi extraído da Bacia Sergipe-Alagoas. A Bacia Sergipe-Alagoas está situada na margem continental da Região Nordeste do Brasil e abrange os estados de Sergipe, Alagoas e uma parte de Pernambuco. Apresenta área total de 44.370 km², sendo 31.750 km² em mar. A primeira grande incursão marinha ocorreu no fim do Aptiano, marcando a fase pós-rifte, e proporcionou a deposição dos sedimentos da Formação Muribeca, composta de siliciclásticos alúvio-fluviais e deltaicos do Membro Carmópolis, evaporitos, carbonatos microbiais e folhelhos do Membro Ibura.

Dados da ANP (2015b) mostram que a Bacia de Sergipe-Alagoas é produtora de óleo e gás em diversos tipos de *plays* exploratórios, com vários sistemas petrolíferos conhecidos. No entanto, a maior parte destes é ativa apenas para a parte terrestre da bacia. A amostra em análise foi extraída do campo de Carmópolis.

Biomarcadores

Os biomarcadores geoquímicos, neste trabalho denominados somente biomarcadores, são moléculas orgânicas fósseis de estrutura complexa, derivados de organismos vivos, que, sob condições ambientais específicas, foram preservados mantendo toda ou parte de sua estrutura química original (Peters et al., 2005). Uma vez que os biomarcadores podem ser analisados tanto em óleo quanto em extrato orgânico de rochas geradoras, eles representam uma valiosa ferramenta de correlação óleo-rocha quando somente o óleo está disponível (Peters et al., 2005). Adicionalmente, como os organismos são sensíveis às mudanças ambientais, os biomarcadores também permitem inferir o ambiente deposicional, condições de deposição e soterramento, entre inúmeras outras aplicações (Luo et al., 2019). Segundo Peters et al. (2005), uma característica única do carbono é que ele pode dividir elétrons com outro átomo de carbono formando longas cadeias de carbono. Outros elementos que possuem quatro elétrons na camada mais externa, como o silício, podem formar ligações covalentes com elementos idênticos, mas estes são instáveis nas condições da Terra e se oxidam rapidamente.

Com o propósito de aumentar a seletividade das análises e iniciar o processo de caracterização de cada óleo, foram separadas as frações SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), por diferença de polaridade. A fração dos saturados é um líquido oleoso incolor composto principalmente de hidrocarbonetos apolares lineares, ou ramificados, podendo também ser parafinas cíclicas. A fração dos aromáticos, também chamada de naftenos aromáticos, é um líquido oleoso de coloração que vai do amarelo ao castanho e contém hidrocarbonetos aromáticos que podem apresentar alquilação e heteroátomos de enxofre, oxigênio ou nitrogênio (Rudyk, 2018). Resinas e asfaltenos, ou compostos polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO), constituem um líquido viscoso a sólido, de coloração escura. São as moléculas mais pesadas contendo os elementos C, H, O, S e N, com peso molecular acima de 500 (Tissot e Welte, 1984). A diferença entre resinas e asfaltenos é definida pela solubilidade relativa em hidrocarbonetos. Enquanto os asfaltenos precipitam no óleo cru, utilizando-se uma grande quantidade de alcanos de baixo peso molecular, por exemplo, o n-pentano, as resinas permanecem no óleo até que um solvente com maior polaridade possa solubilizá-las (Peters et al., 2005).

As frações compostas de saturados e aromáticos foram extraídas do óleo pela técnica de cromatografia líquida em coluna de vidro, segundo adaptação do procedimento proposto por Li et al. (1998). Foram pesados, aproximadamente, 20 mg de cada óleo em balança analítica Sartorius CPA2245. Para a construção da coluna de fracionamento, foi utilizada a proporção de 1 grama de fase estacionária para cada 10 mg de óleo. Em uma coluna de vidro para cromatografia líquida, foi adicionada fase estacionária na proporção de 1/3 de sílica gel 40 para cromatografia em coluna e 2/3 de óxido de alumínio 90 neutro, previamente ativados por aquecimento a 120 – 150°C, por 12 h. Após montada, a coluna foi lavada com 5 mL de n-hexano. Para a primeira eluição, foi utilizado n-hexano na proporção 3,5 mL por grama de fase estacionária, que solubilizou o óleo e foi vertido na coluna, extraíndo os compostos saturados que foram coletados em frascos devidamente pesados e identificados. A segunda eluição foi feita com 1:1 hexano/diclorometano na proporção 4 mL por grama de fase estacionária. Nessa etapa, os aromáticos foram coletados em frascos pesados e identificados. As resinas e os asfaltenos ficaram retidos na coluna e não foram utilizados neste estudo. As frações saturados e aromáticos foram concentradas por evaporação e pesadas para o cálculo da massa percentual de cada uma. Em seguida, foram diluídas em 1,5 mL de n-hexano, acondicionadas em *vials* e encaminhadas para análise instrumental.

Todas as fases de preparo e análise instrumental das amostras foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM), na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Análises por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

Foram realizadas as análises por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) para identificação dos seguintes biomarcadores da fração saturados: alcanos lineares e ramificados (m/z 85), terpanos (m/z 191), esteranos (m/z 217), diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (TPP) (m/z 259). Na fração aromáticos, foram identificados os fenantrenos (m/z 178) e metilfenantrenos (m/z 192), além da avaliação do cromatograma do íon total (TIC).

As frações saturados e aromáticos de cada óleo foram analisadas no cromatógrafo Agilent Technologies serie 6890, acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) Agilent 5973 Network MSD, equipado com a coluna capilar Agilent, HP-5MS (5% fenil dimetilpolisiloxano) 30 m x 0,25 mm ID e 0,25 µm de espessura de filme. O fluxo na coluna foi de 1,0 mL/min. Por meio do injetor automático 7683 Series da Agilent Technologies, foi injetado 1 µL, em modo *split* a 270°C, de cada amostra da fração saturados e em seguida dos aromáticos. A rampa de aquecimento do forno da coluna foi programada 70°C por 2 min – 6°C/min

– 290°C por 20 min. A temperatura da linha de transferência do módulo MS foi de 305°C e o bombardeamento de elétrons com energia de 70eV. O gás de arraste utilizado foi o Hélio 5.0, de pureza 99,999%. O *software* de aquisição e processamento de resultados foi o ChemStation, da Agilent Technologies. Os compostos foram identificados de acordo com seus espectros de massa, segundo Philp (1985).

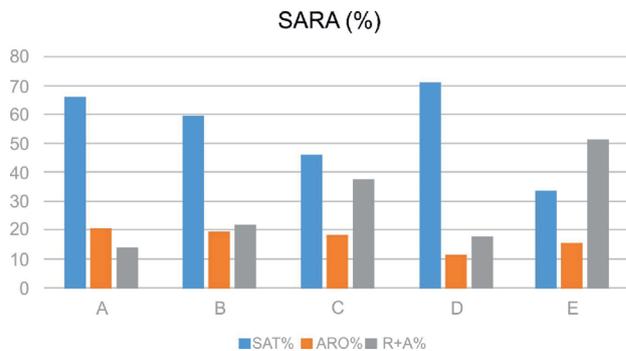
Análises isotópicas

Para a análise de razão isotópica de carbono orgânico por analisador elementar acoplado ao espectrômetro de massas por razão isotópica (EA/IRMS), foi realizada a análise de isótopos estáveis no óleo total e nas frações saturados e aromáticos em espectrômetro de massa Delta V Advantage IRMS (Thermo Scientific), acoplado ao Analisador Elementar Flash EA1112. O grau de precisão do sistema é de 0,05‰. Os gases utilizados foram: gás de arraste Hélio 5.0 (pureza 99,999%); gás de combustão Oxigênio 4.0 (pureza 99,998%); e padrão de CO₂ para calibrar o equipamento (pureza 99,995%). Para essa análise, foi utilizado um padrão internacionalmente certificado de cafeína (IAEA-600). O *software* de aquisição e processamento dos resultados foi o Isodat 3.0.

A análise de δ¹³C de compostos específicos por CG-IRMS dos hidrocarbonetos lineares, com ênfase em pristano e fitano, foi realizada em um espectrômetro de massa de razão isotópica Delta V Advantage IRMS (Thermo Scientific), acoplado a um cromatógrafo gasoso TRACE GC Ultra Thermo Scientific, equipado com a coluna capilar J&W Scientific DB-5 (5% fenil dimetilpolisiloxano) com 30 m x 0,25 mm de diâmetro e espessura de filme 0,25 μm. O fluxo na coluna foi de 1,2 mL/min. Foi injetado 1 μL de cada fração saturado por meio do injetor automático CTC Analitics da GC Pal. A temperatura do injetor, no modo *split*, foi 250°C. A rampa de aquecimento do forno da coluna foi programada em 60°C por 1 min – 10°C/min – 280°C por 7 min. Linha de transferência para o módulo MS em 305°C. O gás de arraste utilizado foi o Hélio 5.0, de pureza 99,999%. Foi utilizada a Mistura C como padrão analítico, comercializada pela Universidade de Indiana, EUA (<https://hcnisotopes.earth.indiana.edu/doc/list-of-nalkanes.pdf>), composta da mistura dos n-alcenos C₁₇, C₁₉, C₂₁, C₂₃ e C₂₅. O resultado foi obtido por meio do *software* Isodat 3.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a obtenção das quantidades SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), é necessário separar o petróleo em suas frações. No presente estudo, ao realizar o fracionamento dos cinco óleos, as massas isoladas forneceram dados sobre a quantidade em percentual SARA que estão apresentados na Figura 1.



SAT%: porcentagem de saturados; ARO%: porcentagem de aromáticos; NSO%: porcentagem de resinas e asfaltenos, para cada óleo.

Fonte: Cavalcante (2021).

Figura 1. Gráfico indicando a porcentagem de saturados, aromáticos e NSO.

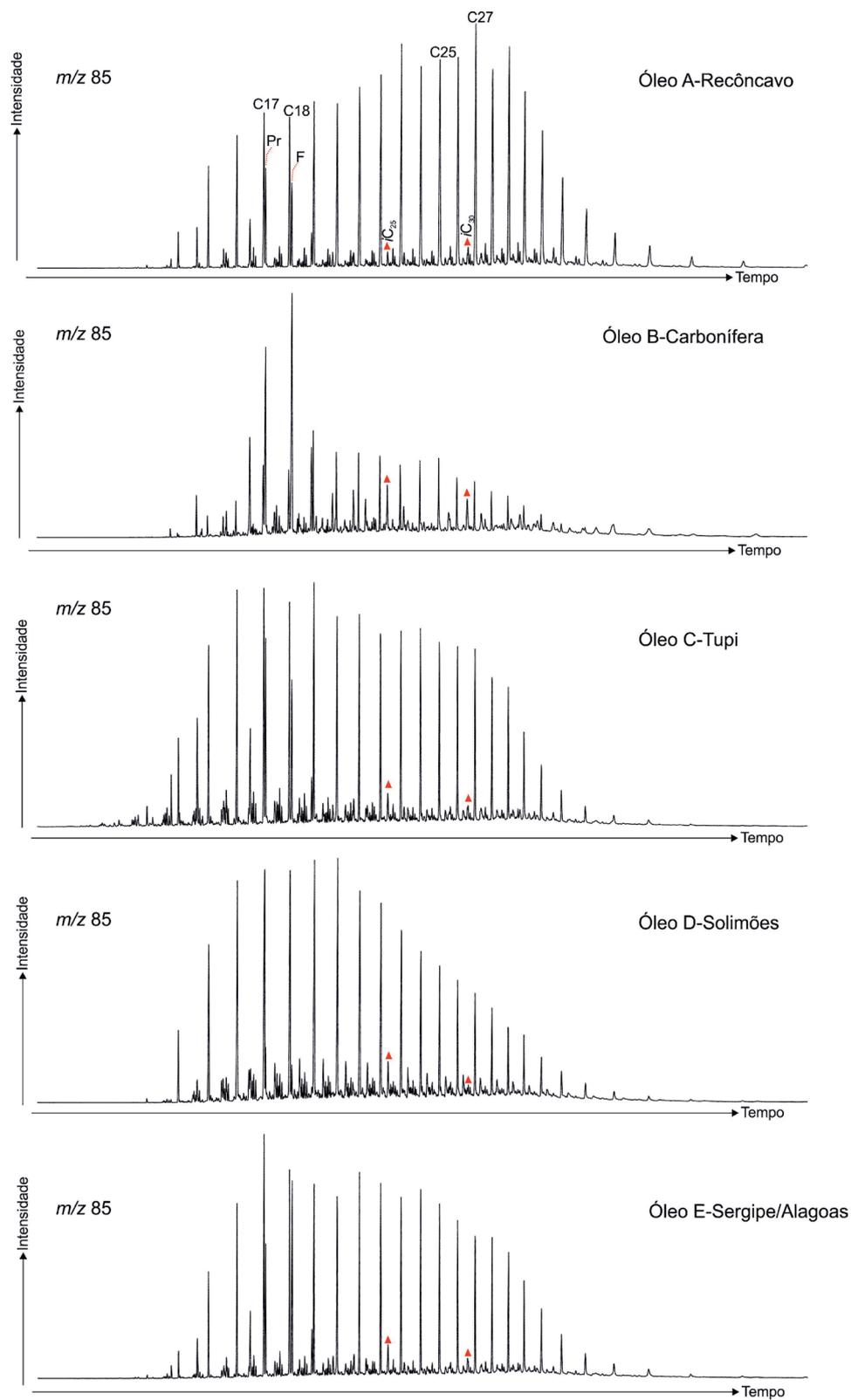
Os óleos A, B e D apresentaram boa concentração de hidrocarbonetos saturados (59 – 71%), aromáticos em torno de 20% e NSO abaixo de 21%. Eles foram classificados como óleos parafínicos por Tissot e Welte (1984). O óleo C tem uma contribuição equivalente entre saturados e NSO, com os aromáticos permanecendo próximo dos 20%. O óleo E apresenta maior proporção de resinas e asfaltenos e contribuição de saturados abaixo de 40%. Esses dados são relevantes para a definição de processos de refino, como sugerido por Bissada et al. (2016).

Alcanos lineares e ramificados

Para os óleos analisados, foram detectados os alcanos lineares de C₁₅ até C₃₆ e os isoprenóides pristano, fitano, esqualano (*i*C₃₀) e 2,6,10,15,19-pentametilicosano (*i*C₂₅), de acordo com os cromatogramas obtidos para cada óleo analisando o íon *m/z* 85 (Figura 2).

Óleo A

Ao analisar o perfil cromatográfico do óleo A (Figura 2), observa-se que este apresenta maior concentração de alcanos lineares de alto peso molecular, o que pode ser confirmado pelo baixo valor de C₁₇/C₂₇ em 0,63 (os valores de todas as razões utilizadas neste trabalho estão no Apêndice 1). Essa relação pode apontar para um ambiente lacustre com alta contribuição de material orgânico de vegetais superiores. De fato, a forte presença de alcanos lineares de alto peso molecular é consistente com essa interpretação, tendo em vista que a fonte apontada para estes são ceras epicuticulares de vegetais superiores (Peters et al., 2005) e certos grupos algais de água doce lacustre, por exemplo, *Botryococcus braunii* (Moldowan et al., 1985; Derenne et al., 1988). Adicionalmente, as baixas razões dos isoprenóides *i*C₂₅/C₂₂ igual a 0,07 e *i*C₃₀/C₂₆ igual a 0,09 são fatores que indicam baixa salinidade, tendo



P: pristano; F: fitano; C_{17} : alceno linear 17 carbonos; C_{18} : alceno linear 18 carbonos; C_{25} : alceno linear 25 carbonos; C_{27} : alceno linear 27 carbonos; iC_{25} : 2,6,10,15,19 pentametilicosano; C_{30} : esqualano.

Fonte: Cavalcante (2021).

Figura 2. Cromatogramas m/z 85 por GC-MS dos óleos A, B, C, D e E.

em vista que os isoprenóides regulares iC_{25} e iC_{30} têm como fonte, principalmente, grupos específicos de arqueobactérias halofílicas (De Rosa et al., 1982; Teixidor et al., 1993; Dawson et al., 2012; Luo et al., 2019). A baixa proporção desses indicadores, portanto, corrobora a interpretação de um ambiente lacustre de água doce ou salobra. O óleo A não tem sinais de biodegradação, sendo confirmado pelas relações $C_{17}/P = 1,60$ e $C_{18}/F = 1,97$. Os isoprenóides pristano e fitano também podem fornecer informações sobre a salinidade e condições redox do paleoambiente (Albrecht et al., 1976; Volkman e Maxwell, 1986; Ten Haven et al., 1988; Peters et al., 2005). O pristano e o fitano são isoprenóides oriundos da mesma molécula precursora, o fitol. As condições do meio, contudo, determinam qual molécula será gerada. Em meio oxidante, o fitol, em função do O_2 dissolvido na água, dará preferencialmente origem ao pristano (Powell e McKirdy, 1973; Peters et al., 2005). Em meio redutor, a presença de H_2S favorece a formação de fitano. Sendo assim, relações de fitano maiores que pristano podem indicar condições de anoxia (Waples e Machihara, 1991). Utilizando com outros indicadores, essa razão vem se mostrando efetiva na caracterização de intervalos anóxicos, mas deve se salientar que, em ambientes hipersalinos, atribui-se o decréscimo da razão pristano/fitano também à expressiva presença de bactérias haloterantes, contendo elevada abundância do lipídio fitanil (Albrecht et al., 1976; Volkman e Maxwell, 1986; Ten Haven et al., 1988). A razão P/F é de 1,09 obtida para o óleo, contudo não sugere que o paleoambiente da rocha geradora do óleo estudado apresentava salinidade elevada, o que é condizente com os outros parâmetros analisados.

Óleo B

A incidência maior de alcanos de baixo peso molecular em relação aos de alto peso molecular, expresso pela razão C_{17}/C_{27} igual a 1,43, pode indicar a influência de fitoplâncton marinho (Matsuda e Koyama, 1977; Peters et al., 2005). No entanto, observando-se o perfil cromatográfico do óleo B, há sinais de biodegradação com os isoprenóides pristano e fitano se sobressaindo ante os alcanos lineares. Os baixos valores das relações $C_{17}/P = 0,42$ e $C_{18}/F = 0,24$ confirmam essa interpretação. Ao analisar o cromatograma, é possível constatar a presença de iC_{25} e iC_{30} , confirmado pela razão iC_{25}/C_{22} igual a 0,60 e iC_{30}/C_{26} igual a 0,53, que podem ser oriundos de arqueobactérias que conseguem se desenvolver em ambientes de alta salinidade (Grice et al., 1998). Vale ressaltar que, em trabalhos anteriores, altas concentrações desses indicadores também foram reportadas em extratos orgânicos provenientes de rochas imaturas da Fm. Irati, reforçando a interpretação de um paleoambiente de alta salinidade (Araújo, 2001; Bastos et al., 2021). Corroborando a constatação da abundância dos isoprenóides iC_{25} e iC_{30} , a baixa razão P/F = 0,69 é típica de ambientes hipersalinos,

onde esta parece ser controlada pela variação da salinidade sobre comunidades arqueobacterianas (Mello et al., 1988; Peters et al., 2005; Luo et al., 2019).

Óleo C

O perfil cromatográfico do óleo C apresenta valor relativamente baixo de $C_{17}/C_{27} = 1,28$, sendo predominante o alcano linear C_{19} , que, com o C_{15} e C_{17} , é associado a fontes algálicas (Gelpi et al., 1970; Tissot e Welte, 1984). Não foi observada a presença significativa de iC_{25} e iC_{30} no óleo C, o que pode sugerir ausência de fontes orgânicas oriundas de arqueobactérias. As relações $C_{17}/P = 1,42$ e $C_{18}/F = 1,52$, demonstram que há bons indícios de preservação do óleo. A razão P/F igual a 1,10 deve ser interpretada com cautela com os outros parâmetros, tendo em vista que seu valor não é conclusivo ante as distintas fontes que esses compostos podem ter (Peters et al., 2005).

Óleo D

O óleo D apresenta um perfil cromatográfico com a predominância de alcanos lineares de baixo a médio peso molecular (C_{17}/C_{27} igual a 2,21). Tal configuração pode ser sugestiva de contribuição de algas à matéria orgânica (entre elas, grupos de algas marinhas), sendo condizente com as interpretações propostas para as rochas geradoras desses óleos. Não foi observada a presença significativa de iC_{25} e iC_{30} no óleo D, o que pode sugerir ausência de fontes orgânicas oriundas de arqueobactérias. As relações $C_{17}/P = 4,01$ e $C_{18}/F = 6,09$ apontam para uma boa condição de preservação do óleo. A razão P/F de 1,49 pode indicar ambiente subóxico a óxico.

Óleo E

Quanto ao parâmetro C_{17}/C_{27} com o valor de 1,37, o óleo E apresenta tendência de contribuição de algas (possivelmente de ambiente marinho), porém com pesos moleculares mais distribuídos que o óleo anterior. A contribuição dos isoprenóides iC_{25} e iC_{30} expressa pelas razões iC_{25}/nC_{22} igual a 0,14 e iC_{30}/nC_{26} igual a 0,09 não é sugestiva de contribuição de fontes relacionadas a arqueobactérias. Adicionalmente, o óleo E não tem sinais de biodegradação, o que é confirmado pelas relações $C_{17}/P = 1,95$ e $C_{18}/F = 1,05$. Quanto à razão P/F, no óleo E, observa-se maior presença de fitano (P/F = 0,60), o que pode indicar ambiente anóxico ou presença de arqueobactérias halofílicas, características de ambientes com salinidade elevada.

Terpanos

Foram identificados os terpanos tricíclicos T_{19} a T_{26} , o tetracíclico TE_{24} , a série dos pentacíclicos do C_{27} (Ts e Tm) ao

C_{34} e o gamacerano, obtidos pela análise da fração saturados (íon m/z 191) como observado nos cromatogramas de cada óleo identificado (Figura 3).

Óleo A

Observando-se o cromatograma do óleo A, a razão tricíclicos/pentacíclicos é muito baixa, o que foi confirmado pela relação T_{23}/H_{30} (Apêndice 2). Quanto à evolução térmica atribuída a Ts e Tm, o valor de Ts bem superior a Tm ($Ts/Tm = 1,82$) pode indicar que o ambiente já contasse com uma fonte de Ts, além do Ts obtido pela conversão do Tm (Waples e Machihara, 1991). Por isso, a razão Ts/Tm não pode ser considerada como parâmetro de evolução térmica nesse caso. Também foi observada uma baixa abundância de gamacerano (expresso pela relação G/H_{30}), corroborando a interpretação de um óleo de origem lacustre de água doce ou salobra. Na literatura, a presença do gamacerano, terpano pentacíclico, foi inicialmente associada a condições ambientais hipersalinas, sendo posteriormente associada como um marcador de estratificação da coluna da água por salinidade ou temperatura (Ten Haven et al., 1988; Harvey e Mcmanus, 1991; Sinninghe Damsté et al., 1995). A sua fonte tem sido associada a bactérias ciliadas que habitam a zona óxica-anóxica em colunas d'água estratificadas (Sinninghe Damsté et al., 1995) que sintetizam o tetrahimanol, triterpeno encontrado em algumas espécies de protozoários (Mallory et al., 1963). Vale ressaltar também que o gamacerano é mais resistente à biodegradação do que o C_{30} hopano, e, portanto, as baixas razões G/H_{30} também provam que o óleo A não sofreu biodegradação significativa (Peters et al., 2005; Abeed et al., 2012).

O grau de isomerização do homohopano 32 ($H_{32}\alpha\beta S / (H_{32}\alpha\beta S + H_{32}\alpha\beta R) = 57\%$) é um indicio de evolução térmica avançada, que também é reconhecida na razão moretano/hopano com valor baixo (0,12) e na ausência do composto instável $C_{27} 17\beta$, que, apesar de ser associado a vegetais terrestres, geralmente não é detectado em óleos. O óleo A apresenta, em relação aos terpanos, portanto, características lacustres.

Óleo B

O óleo B, ao contrário do óleo A, destaca-se pela quantidade expressiva de gamacerano ($G/H_{30} = 0,73$). A marcante abundância desse biomarcador reflete, possivelmente, grande contribuição de bactérias ciliadas que habitam a zona óxica-anóxica em colunas d'água estratificada à matéria orgânica (Mallory et al., 1963; Sinninghe Damsté et al., 1995). Com isso, a presença desse indicador aponta para processos de estratificação da coluna d'água (possivelmente por salinidade) no paleoambiente da rocha geradora do óleo B. Vale ressaltar que valores similares para a razão G/H_{30}

já foram obtidos em trabalhos anteriores para a matéria orgânica preservada da Formação Irati, geradora do óleo B (Araújo, 2001; Bastos et al., 2021). Para a razão Ts/Tm, foi obtido o valor de 0,49.

A isomerização do carbono 32 ($H_{32}\alpha\beta S / (H_{32}\alpha\beta S + H_{32}\alpha\beta R) = 58\%$) e a razão moretano/hopano ($M_{30}/H_{30} = 0,08$) indicam evolução térmica avançada. A razão T_{24}/T_{23} maior que 1 possibilita considerar os folhelhos betuminosos como o principal gerador desse óleo (Reis, 2012), sem uma clara definição do ambiente deposicional da rocha geradora.

Óleo C

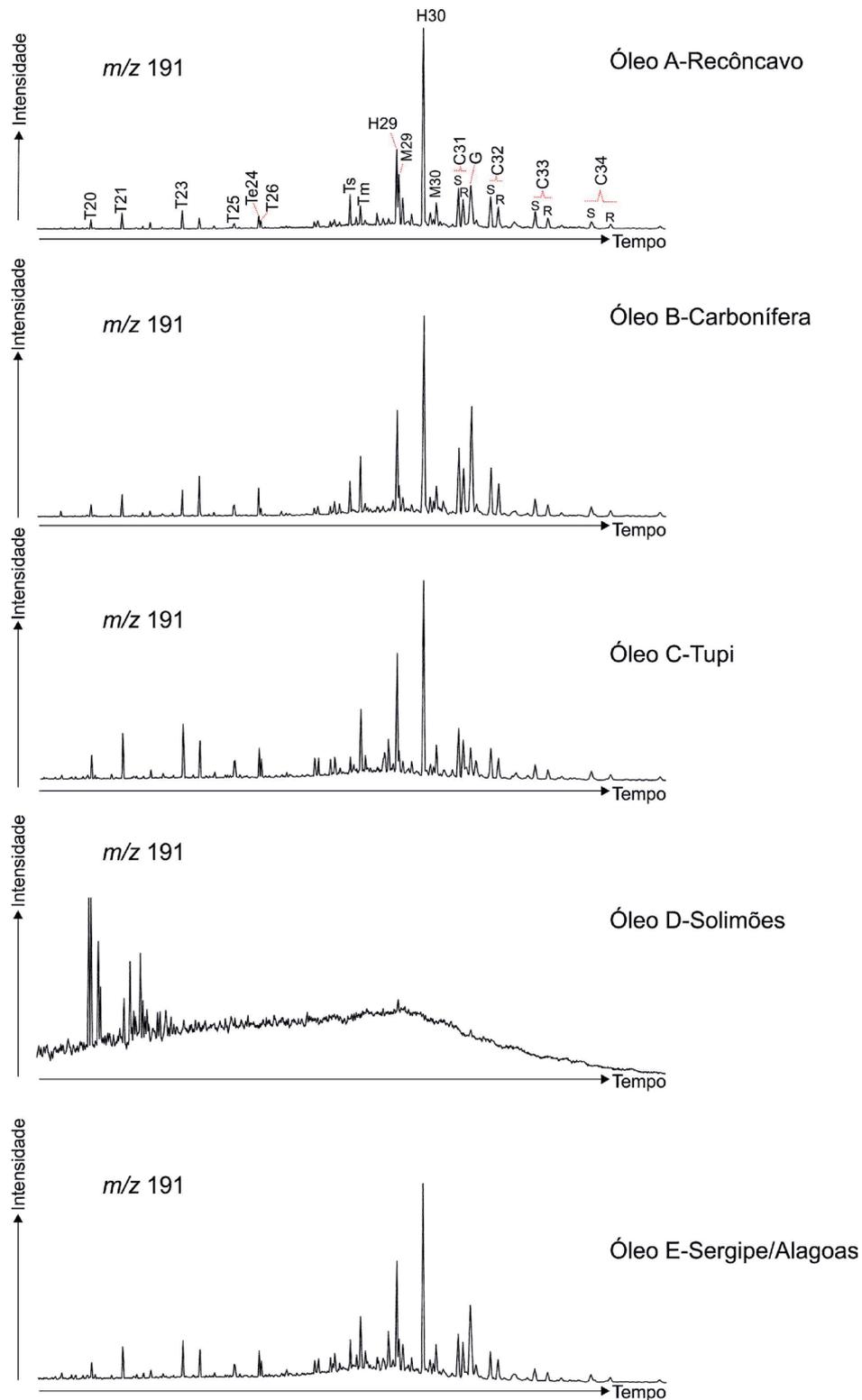
O óleo C apresenta quantidade de tricíclicos mais significativa em relação aos pentacíclicos, evidenciado pela razão mais alta de T_{23}/H_{30} que também é um parâmetro de avanço de alta evolução térmica. Junto a esse fator, a razão moretano/hopano ($M_{30}/H_{30} = 0,14$) e o grau de isomerização do carbono 32 em 57% são indicativos de evolução térmica. É o óleo com menor índice de gamacerano ($G/H_{30} = 0,20$) e menor valor de razão Ts/Tm (0,27), não sugerindo, portanto, que a rocha geradora tenha sido depositada sob condições de estratificação da coluna d'água. A predominância do tricíclico C_{26} sobre o C_{25} , em conjunto com os outros parâmetros, sugere que o óleo C tem origem em ambiente lacustre (Peters et al., 2005).

Óleo D

Entre os picos de interesse para o grupo dos terpanos e esteranos, o óleo D não apresentou sinal cromatográfico, provavelmente pela elevada maturidade (Buchardt et al., 1989; Heckmann et al., 2011). É possível que tenha perdido os compostos cíclicos ao longo do processo avançado de evolução térmica, permanecendo os aromáticos (mais resistentes).

Óleo E

O óleo E também apresentou quantidade expressiva de gamacerano, com o índice de gamacerano igual a 0,55, indicando que os óleos B e E podem ter sido gerados por meio de rochas geradoras depositadas em ambientes restritos com alta salinidade. A razão moretano/hopano ($M_{30}/H_{30} = 0,16$) e o equilíbrio de isomerização do homohopano C_{32} em 55% indicam que o óleo E apresenta evolução térmica, porém em um grau um pouco abaixo dos demais, tendo em vista que o equilíbrio de isomerização dos homohopanos geralmente ocorre entre 0,57 – 0,62 (Seifert e Moldowan, 1980; Peters et al., 2005). O valor para a razão Ts/Tm foi 0,51. O óleo E é proveniente de geradora formada em ambiente marinho restrito.



T₁₉ a T₂₆: terpano tricíclico de 19 a 26 carbonos; TE₂₄: terpano tetracíclico de 24 carbonos; Ts: C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorhopano; Tm: 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano; H₂₉: hopano C₂₉ 17α(H),21β(H); H₃₀: hopano C₃₀ 17α(H),21β(H); M₂₉: moretano C₂₉ 17β(H),21α(H); M₃₀: moretano C₃₀ 17β(H),21α(H); H₃₁αβS: homohopano C₃₁ com isomeria no carbono 22 (22S); H₃₁αβR: homohopano C₃₁ com isomeria no carbono 22 (22R); idem para os homohopanos C₃₂ a C₃₄; G: gamacerano.

Fonte: Cavalcante (2021).

Figura 3. Cromatogramas m/z 191 por GC-MS.

Segundo Peters et al. (2005), em um estudo realizado com mais de 500 óleos de rochas geradoras de diferentes ambientes deposicionais, existe uma tendência de os óleos de gerados por meio de matéria orgânica lacustre apresentarem alto valor na razão de tricíclicos com 26 e 25 átomos de carbono (T_{26}/T_{25}), e baixos valores na razão homohopano $H_{31}\alpha\beta R/hopano\ C_{30}$. Em uma análise geral, quando calculamos tais razões para os óleos aqui estudados e plotamos no gráfico (Figura 4), observamos que é possível confirmar a tendência observada por Peters et al. (2005) com os óleos B e E apresentando afinidades mais marinhas, e os óleos A e C mais lacustres.

Esteranos

Os esteranos foram identificados na razão m/z 217, como observado nos cromatogramas de cada óleo identificado na Figura 5.

Óleo A

O óleo A apresentou o maior valor da razão hopano/esteroano (Apêndice 3) que fornece informações sobre a contribuição de organismos procarióticos vs. organismos eucariontes (Peters et al., 2005). Conforme apontado por Tissot e Welte (1984) e Moldowan et al. (1985), valores altos dessa razão tipificam a matéria orgânica terrígena e/ou que sofreu ação microbiana. Nesse sentido, o valor de 22 encontrado para o óleo A é consistente com uma matéria orgânica depositada em ambiente lacustre e, assim, corrobora interpretações anteriores. Entre a configuração dos esteranos, a predominância dos C_{27} e C_{29} indica forte contribuição algal e de vegetais superiores, com o C_{27} superior ao C_{29} , como observado na razão $C_{27}\alpha\alpha\alpha/C_{29}\alpha\alpha\alpha$ igual a 1,33. A isomerização do esteroano C_{29} [$C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$] apresentou valor de 51%, o que é próximo ao valor de equilíbrio (0,34 – 0,55; Peters et al., 2005), enquanto o valor da conversão do esteroano $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ em $C_{29}\alpha\beta\beta$ foi de 47%, indicando evolução térmica.

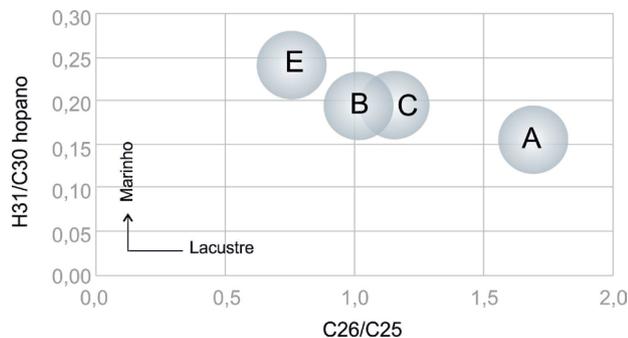
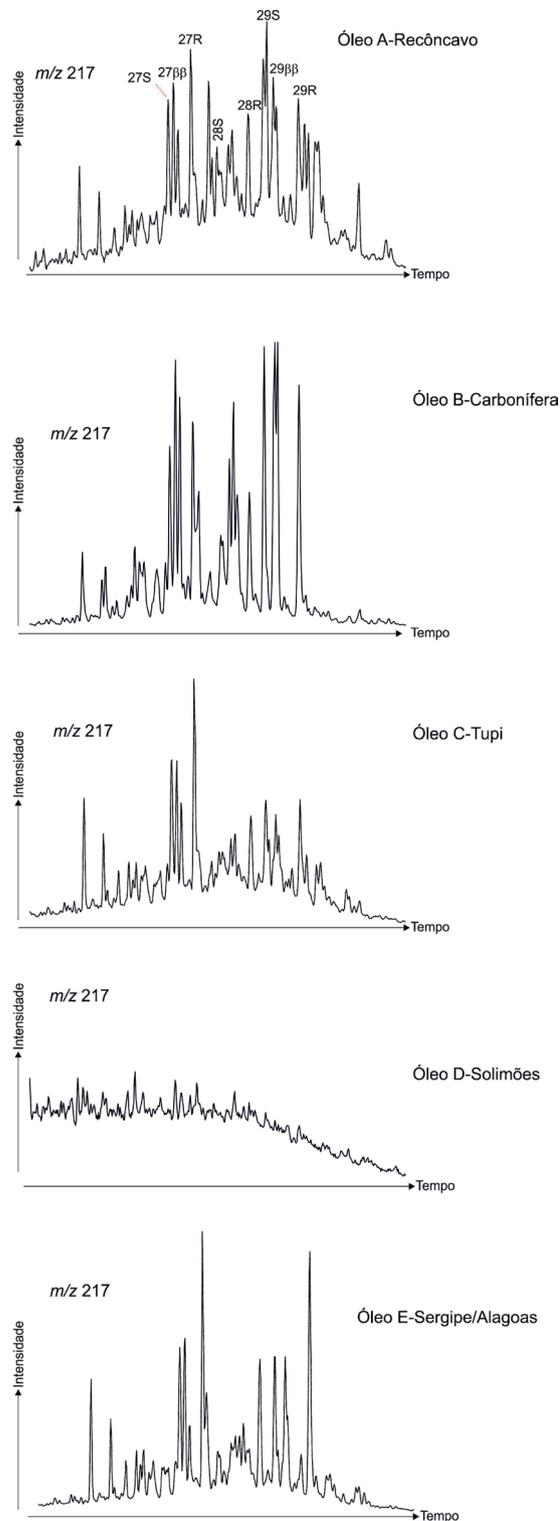


Figura 4. Gráfico T_{26}/T_{25} vs. $H_{31}\alpha\beta R/H_{30}$.



$C_{27}\alpha\alpha\alpha S$: $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ (20S) colesterol; $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$: $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ (20R) colesterol; $C_{27}\alpha\beta\beta$: $C_{27}\alpha\beta\beta$ (20R+20S) colesterol; $C_{28}\alpha\alpha\alpha S$: $C_{28}\alpha\alpha\alpha$ (20S) 2,4 metilcolesterol; $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$: $C_{28}\alpha\alpha\alpha$ (20R) 2,4 metilcolesterol; $C_{28}\alpha\beta\beta$: $C_{28}\alpha\beta\beta$ (20R+20S) 2,4 metilcolesterol; $C_{29}\alpha\alpha\alpha S$: $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (20S) 2,4 etilcolesterol; $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$: $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (20R) 2,4 etilcolesterol; $C_{29}\alpha\beta\beta$: $C_{29}\alpha\beta\beta$ (20R+20S) 2,4 etilcolesterol.

Fonte: Cavalcante (2021).

Figura 5. Cromatogramas m/z 217 por GC-MS.

Óleo B

Observando-se o cromatograma da Figura 5, o óleo B apresentou isomerização do carbono 29 [$C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$] igual a 53%, enquanto a conversão do esterano $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ em $C_{29}\alpha\beta\beta$ foi de 52%. Tais valores próximos aos valores de equilíbrio entre os isômeros sugerem evolução térmica avançada. O valor da razão $C_{27}\alpha\alpha\alpha / C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (0,73) sugere uma matéria orgânica derivada de algas verdes (de ambiente marinho ou não) que sintetizam, predominantemente, esteróis C_{29} (Kodner et al., 2008), embora não possa ser descartada que sua fonte também esteja relacionada a certo aporte de matéria orgânica oriunda de vegetais terrestres.

Óleo C

Da mesma forma que o óleo A, o óleo C apresenta características lacustres, com o valor do C_{27} superior ao C_{29} , como observado na razão $C_{27}\alpha\alpha\alpha / C_{29}\alpha\alpha\alpha$ igual a 2,21. A fonte do C_{27} esterano pode estar relacionada a algas vermelhas não marinhas (Kodner et al., 2008). A isomerização [$C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$] foi de 52% e a conversão $C_{29}\alpha\alpha$ em $C_{29}\beta\beta$ foi de 41%.

Óleo D

A ausência dos esteranos, como ocorreu com os terpanos, foi ocasionada pela elevada evolução térmica, normalmente observada nos óleos da Bacia do Solimões.

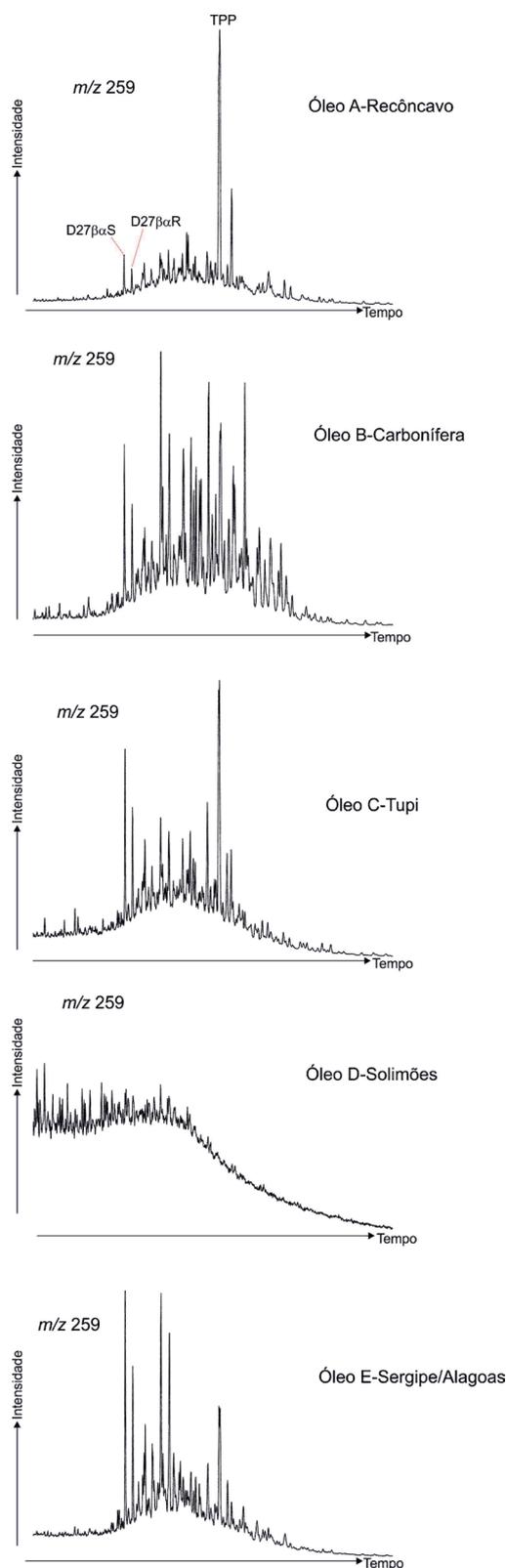
Óleo E

A baixa razão hopano/esterano (igual a 2), indica a possibilidade de ambiente marinho para o óleo E, sendo a predominância do C_{27} esterano possivelmente relacionada a algas vermelhas (rodófitas) (Kodner et al., 2008). A contribuição de C_{29} , expressa pela razão $C_{27}\alpha\alpha\alpha / C_{29}\alpha\alpha\alpha$ igual a 0,55 e o percentual de C_{29} igual a 50% indica pouca ou nenhuma contribuição de plantas terrestres superiores. A isomerização [$C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$] foi de 36% e a conversão $C_{29}\alpha\alpha$ para $C_{29}\beta\beta$ foi de 34%, indicando o grau de evolução térmica inferior aos demais óleos.

Diasteranos e TPP

Para finalizar as análises da fração saturados por GC-MS, foram identificados os diasteranos e o poliprenóide tetracíclico (TPP) (Figura 6).

A razão entre TPP e os diasteranos C_{27} é outro parâmetro que pode ser utilizado na interpretação do ambiente deposicional. Os maiores valores para a razão TPP/ $D_{27}\beta\alpha S$ (Apêndice 4) foram obtidos para os óleos A e C, corroborando



$D_{27}\beta\alpha S$: diasterano $C_{27}\beta\alpha 20S$; $D_{27}\beta\alpha R$: diasterano $C_{27}\beta\alpha 20R$; TPP: poliprenóide tetracíclico.
Fonte: Cavalcante (2021).

Figura 6. Cromatogramas m/z 259 por GC-MS.

a resposta dos outros indicadores que sugerem que tais óleos têm origem lacustre. Em contrapartida, os óleos B e E têm origem marinha dados os valores mais baixos da razão $TPP/D_{27}\beta\alpha S$.

A Figura 7 apresenta o gráfico com as razões hopano/esterano e $TPP/D_{27}\beta\alpha S$ que são comumente utilizadas para inferir o ambiente deposicional (Holba et al., 2000). Os resultados corroboram os resultados anteriores, nos quais o óleo A é claramente lacustre e os óleos B e E são de origem marinha. No entanto, esse parâmetro não se mostrou eficaz na previsão do ambiente deposicional do óleo C.

Aromáticos: TIC

Na análise da fração aromáticos por GC-MS, foi possível observar, simultaneamente, os biomarcadores em estudo (fenantreno — m/z 178 e metilfenantreno — m/z 192) por meio do TIC (Figura 8). A vantagem da avaliação pelo TIC é que se pode comparar a intensidade de cada grupo de biomarcadores simultaneamente. Por exemplo, pode-se observar pelo cromatograma que o óleo D apresentou alta concentração da família dos fenantrenos. No entanto, os esteranos triaromáticos e esteranos triaromáticos metilados estão ausentes.

Com base nas áreas do sinal do fenantreno, e dos quatro picos que compõem o metilfenantreno identificados com os números 3, 2, 9 e 1, foram calculados os índices de maturação dos fenantrenos (MFI) e feita a correlação com a refletância da vitrinita estimada (R_c), para a zona de óleo (Apêndice 5).

Os resultados do índice de vitrinita calculados com base nos óleos para as correspondentes rochas geradoras demonstram que o óleo D é o mais evoluído termicamente, o que justifica a ausência de terpanos e esteranos observados nos itens anteriores. Os óleos B, C e E não apresentaram diferenças entre si nesse parâmetro e têm um estágio de evolução térmica não tão acentuado como a do óleo D.

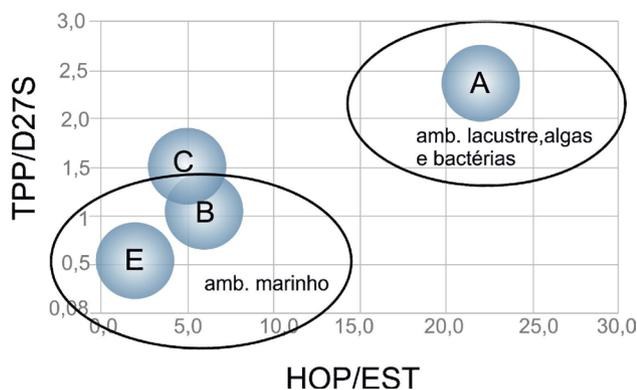


Figura 7. Gráfico da razão hopano/esterano ($H_{30}/C_{27}\alpha\alpha S+R$) vs. razão $TPP/D_{27}\beta\alpha S$.

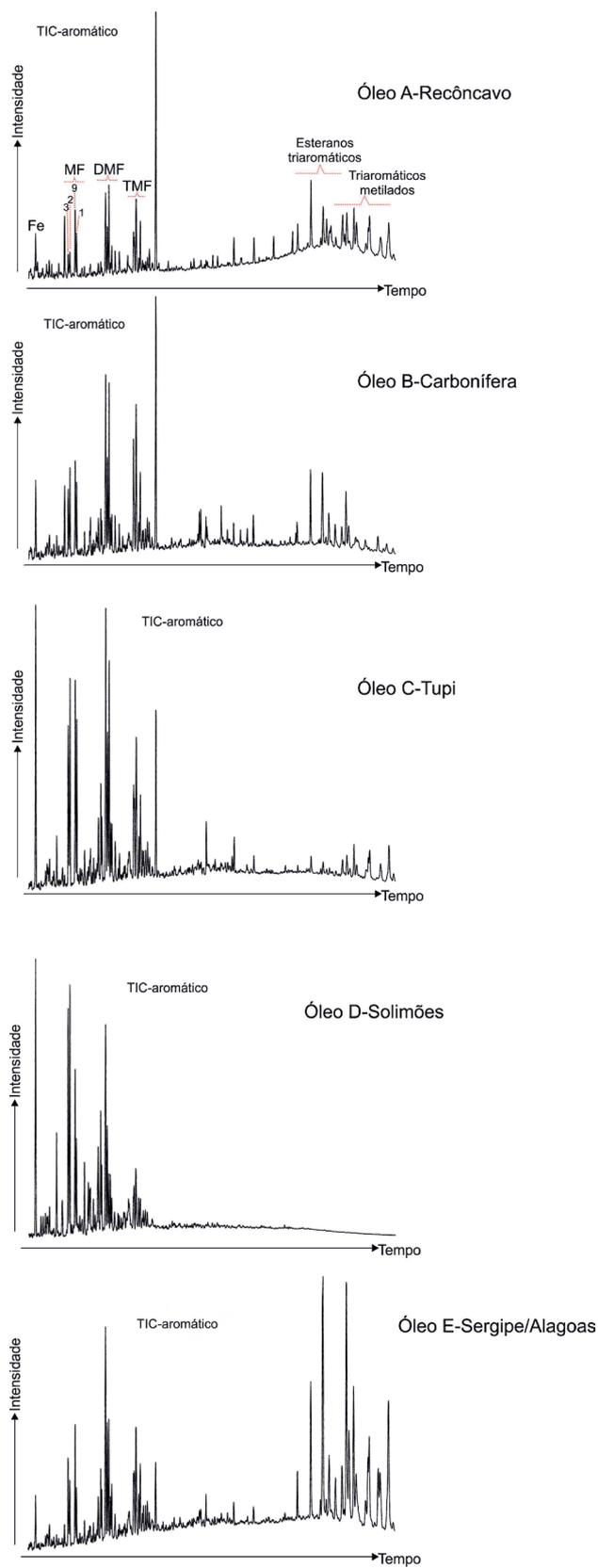


Figura 8. Cromatogramas TIC da fração aromáticos por GC-MS.

Por esse índice, o óleo A é o que apresenta menor grau de evolução térmica.

Análise de razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$: IRMS

As análises dos valores dos isótopos $\delta^{13}\text{C}$ foram realizadas para o óleo total e para as frações saturados e aromáticos. A Tabela 2 apresenta os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para os óleos totais, fração saturados, fração aromáticos, assim como os resultados dos compostos individuais pristano e fitano.

Os resultados obtidos indicam que os óleos mostram assinaturas isotópicas distintas, mesmo quando apresentam uma origem comum, associado ao mesmo tipo de ambiente deposicional. O que possibilita uma caracterização particular por bacia sedimentar.

O óleo A apresenta características de um ambiente lacustre continental, conforme avaliado pela análise de biomarcadores e pode ser corroborado pelo valor isotópico obtido para o óleo total para essas condições que foi de $-30,237\text{‰}$. Embora os óleos A, C e E sejam de idade Cretácea, observa-se uma grande diferença entre eles. O mais leve é o óleo A ($-30,237\text{‰}$), que tem origem lacustre de água doce/salobra. O óleo C, que também é lacustre, mas de ambiente salino, apresentou valor mais pesado ($-25,765\text{‰}$). O óleo E apresentou valor intermediário ($-26,785\text{‰}$), porém, visto que é de origem marinha, esse valor já era esperado, conforme relatado em Mello et al. (1988) e Grice et al. (1998). O óleo D (Devoniano), com características marinhas, apresentou valor isotópico mais leve para o óleo total ($-28,673\text{‰}$), que foi observado por Pereira et al. (2010) e Rodrigues et al. (2019). O óleo B (Permiano), com característica de óleo marinho hipersalino, foi o óleo mais positivo dos óleos avaliados ($-23,736\text{‰}$). Os valores isotópicos mais positivos para o óleo B são condizentes com estudos anteriores para rochas imaturas do intervalo Permiano da Bacia do Paraná (Araújo, 2001; Bastos et al., 2021), sendo tais valores possivelmente um reflexo de balanço hídrico negativo com redução da concentração de CO_2 dissolvido, dado o aumento da salinidade e da temperatura do ambiente deposicional (Schidlowski et al., 1984) ou elevadas taxas de bioprodutividade primária (Rau et al., 1992; Faure e Cole, 1999).

Tabela 2. Valores isotópicos obtidos para os óleos A, B, C, D e E.

Óleo	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$
	SAT	ARO	óleo total	PRISTANO	FITANO
A	-30,767	-29,916	-30,237	-27,633	-28,570
B	-23,809	-23,164	-23,736	-25,138	-25,016
C	-25,736	-24,875	-25,765	-26,971	-25,910
D	-28,397	-28,441	-28,673	-30,415	-28,251
E	-27,900	-26,332	-26,785	-22,114	-24,782

Análise de isótopos dos compostos pristano e fitano por GC-IRMS

Da mesma forma que foi observado uma assinatura isotópica específica para as frações saturados, aromáticos e total para cada óleo independentemente de características similares ou não do ambiente deposicional da rocha geradora, a análise da razão isotópica dos compostos específicos também demonstra a especificidade de cada óleo, que apresenta uma assinatura única. A análise dos resultados obtidos permite avaliar que o sinal dos indicadores pristano e fitano apresentou composições isotópicas muito próximas no óleo B, da Bacia do Paraná ($P = -25,138\text{‰}$, $F = -25,016\text{‰}$), com uma variação menor que $0,5\%$ entre os valores isotópicos de pristano e fitano, o que permite inferir que eles, possivelmente, são oriundos de uma mesma fonte. Tal resultado corrobora estudos anteriores que utilizaram a razão como uma ferramenta paleoredox para a Formação Irati (Araújo, 2001; Rodrigues et al., 2010; Alferes et al., 2011; Bastos et al., 2021).

Nos demais óleos, os valores isotópicos de pristano e fitano divergiram, deixando a hipótese de origens distintas. A Figura 9 indica a distribuição dos valores isotópicos obtidos por GC-IRMS para pristano, fitano e óleo total. Ela demonstra que cada óleo analisado apresentou assinaturas isotópicas específicas, o que permitiria a definição de uma assinatura para eles, que seriam passíveis de serem individualmente rastreadas.

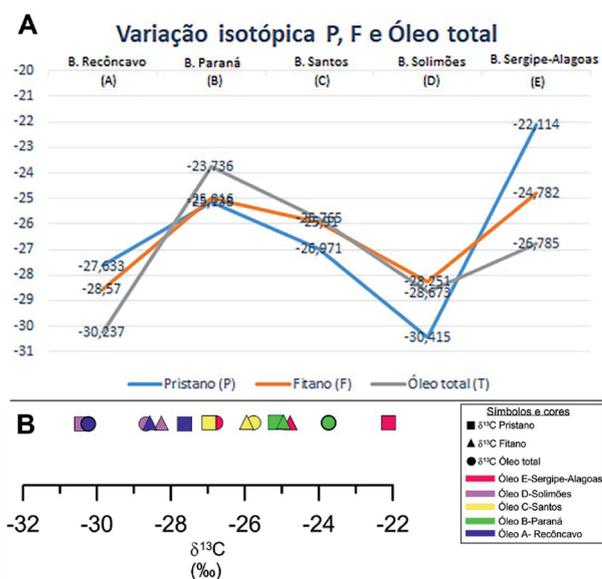


Figura 9. Distribuição dos valores isotópicos de pristano, fitano e óleo total. (A) Gráfico da variação isotópica de pristano, fitano e óleo total por bacia. (B) Distribuição do valor isotópico de pristano, fitano e óleo total.

CONCLUSÕES

A técnica de GC-IRMS mostrou-se efetiva para diferenciar óleos, ainda que oriundos de rochas geradoras provenientes de ambientes sedimentares semelhantes. Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, foram exploradas várias ferramentas para respaldar uma interpretação paleoambiental da rocha geradora, mas deve se ressaltar que a diversidade de ambientes e condições durante a diagênese e catagênese podem alterar alguns marcadores, sem que isso comprometa a confiabilidade dos resultados.

Uma vez que as bacias sedimentares brasileiras apresentam particularidades, a utilização de mais uma técnica seletiva, tal qual GC-IRMS para compostos específicos, permitirá maior segurança na informação e no rastreamento da origem de óleos, quando esses se apresentam como poluentes, por exemplo. Nesse sentido, com o objetivo de utilizar essa ferramenta, recomenda-se o estabelecimento de um banco de dados com valores de compostos individuais de diversos óleos e extratos orgânicos das bacias brasileiras a fim de que, quando necessário, possam ser consultados com o objetivo de correlação.

No caso específico das técnicas isotópicas para os compostos específicos, foram gerados dados isotópicos para o pristano e fitano dos óleos das bacias analisadas. Em princípio, a técnica mostrou-se adequada e potencialmente atendeu ao objetivo deste trabalho, que é mostrar o sinal isotópico específico como um elemento a mais na identificação dos óleos. Assim, provavelmente será possível utilizar esse sinal como um identificador de óleos associados a desastres ambientais. Por fim, as interpretações mais aprofundadas com base nas características geoquímicas de cada óleo específico apresentaram grande confiabilidade na definição do paleoambiente associado às rochas geradoras analisadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo: 304928/2020-8) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) (SEI-260003/003664/2022 - Proc. nº 201.094/2022) pelo suporte financeiro das atividades de pesquisa desenvolvidas no LGQM.

REFERÊNCIAS

Abeed, Q., Leythaeuser, D., Littke, R. (2012). Geochemistry, origin and correlation of crude oils in Lower Cretaceous sedimentary sequences of the southern Mesopotamian Basin, southern Iraq. *Organic Geochemistry*, 46, 113-126. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.02.007>

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015a). *Bacia do Recôncavo*. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/13a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferecidas/sumario_geologico_bacia_reconcavo_r13.pdf. Acesso em: 18 maio 2022.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015b). *Sumário Geológico Bacia Seal*. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/rodadas-concluidas/concessao-de-blocos-exploratorios/13a-rodada-licitacoes-blocos/arquivos/areas-oferecidas/sumario_geologico_bacia_seal_r13.pdf/view. Acesso em: 18 maio 2022.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2017a). *Bacia de Santos*. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/oferta-permanente/opc/arquivos/sg/santos.pdf>. Acesso em: 27 out. 2022.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2017b). *Bacia do Paraná*. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/rodadas-anp/oferta-permanente/opc/arquivos/sg/parana.pdf>. Acesso em: 27 out. 2022.

Albrecht, M., Vandembroucke, M., Mandengué, M. (1976). Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon) I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(7), 791-799. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90031-4)

Alferes, C. L. F., Rodrigues, R., Pereira, E. (2011). Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 25(1), 47-54. <https://doi.org/10.21715/gb.v25i1.331>

Araújo, L. M. (2001). *Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências Irati*. Tese (Doutorado). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.

Bastos, L. P. H., Pereira, E., Cavalcante, D. C., Alferes, C. L. F., Menezes, C. J., Rodrigues, R. (2020). Expression of early cretaceous global anoxic events in Northeastern Brazilian basins. *Cretaceous Research*, 110, 104390. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2020.104390>

Bastos, L. P. H., Pereira, E., Cavalcante, D. C., Rodrigues, R. (2014). Estratigrafia química aplicada à Formação Codó nos furos de sondagem UN-24-PI e UN-37-PI (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba). *Boletim de Geociências da Petrobras*, 22(2), 289-312.

- Bastos, L. P. H., Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Alferes, C. L. F., Augland, L.E., Domeier, M., Planke, S., Svensen, H. H. (2021). The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill Sea: Evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 562, 110103. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.110103>
- Bissada, K. K., Tan, T., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatic, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- Buchardt, B., Christiansen, F. G., Nohr-Hansen, H., Larsen, N. H., Ostfeldt, P. (1989). Composition of organic matter in source rocks. In: F. G. Christiansen (Org.). *Petroleum Geology of North Greenland. Gronlands Geologiske Undersogelse Bulletin*, (158), 32-39. <https://doi.org/10.34194/bullggu.v158.6704>
- Campos Neto, O. P. A., Lima, W. S., Cruz, F. E. G. (2007). Bacia de Sergipe-Alagoas. *Boletim de Geociências Petrobras*, 15(2), 405-415.
- Cavalcante, D. C. (2021). *Caracterização isotópica $\delta^{13}C$ de indicadores moleculares de óleos de bacias brasileiras como uma ferramenta de análise biogeoquímica e de impacto ambiental*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: UERJ.
- Cioccari, G. M., Mizusaki, A. M. P. (2019). Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozóicas brasileiras – uma revisão. *Revista Geociências*, 38(2), 367-390. <https://doi.org/10.5016/geociencias.v38i2.13173>
- Dawson, K. S., Freeman, K. H., Macalady, J. L. (2012). Molecular characterization of core lipids from halophilic archaea grown under different salinity conditions. *Organic Geochemistry*, 48, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.04.003>
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Nicolaus, B., Ross, H. N. M., Grant, W. D., Bu'lock, J. D. (1982). Na asymmetric archaeobacter-ial diether from alkaliphilic halophiles. *Journal of General Microbiology*, 128(2), 343-348. <https://doi.org/10.1099/00221287-128-2-343>
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Connan, J. (1988). Comparison of torbanites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Cause of the lack of botryococcane in bitumens. *Organic Geochemistry*, 12(1), 43-59. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90114-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90114-3)
- Faure, K., Cole, D. (1999). Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 152(3-4), 189-213. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00062-0)
- Gelpi, E., Schineider, H., Mann, J., Oró, J. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9(3), 603-612. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)85700-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85700-3)
- Grice, K., Schouten, S., Peters, K., Sinninghe Damsté, J. S. (1998). Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry*, 29(5-7), 1745-1764. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00075-8)
- Harvey, H. R., Mcmanus, G. B. (1991). Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3387-3390. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90496-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90496-R)
- Hayes, J. M., Freeman, K. H., Popp, B. N., Hoham, C. H. (1990). Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), 1115-1128. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90147-R](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90147-R)
- Hayes, J. M., Popp, B. N., Takigiku, R., Johnson, M. W. (1989). An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11), 2961-2972. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90172-5)
- Heckmann, J. R., Landau, L., Gonçalves, F. T. T., Pereira, R., Azevedo, D. A. (2011). Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Química Nova*, 34(8), 1328-1333. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800006>
- Holba, A. G., Tegelaar, E., Ellis, L., Singletary, M. S., Albrecht, P. (2000). Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology*, 28(3), 251-254. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<251:TPI OFL>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<251:TPI OFL>2.0.CO;2)
- Kodner, R. B., Pearson, A., Summons, R. E., Knoll, A. H. (2008). Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. *Geobiology*, 6(4), 411-420. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2008.00167.x>

- Li, M., Osadetz, K. G., Yao, H., Obermajer, M., Fowler, M. G., Snowdon, L. R., Christensen, R. (1998). Unusual crude oils in the Canadian Williston Basin, southeastern Saskatchewan. *Organic Geochemistry*, 28(7-8), 477-488. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00017-5)
- Luo, G., Yang, H., Algeo, T. J., Hallmann, C., Xie, S. (2019). Lipid biomarkers for the reconstruction of deep-time environmental conditions. *Earth-Science Reviews*, 189, 99-124. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.03.005>
- Mallory, F. B., Gordon, J. T., Conner, R. L. (1963). The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. *Journal of the American Chemical Society*, 85(9), 1362-1363. <https://doi.org/10.1021/ja00892a042>
- Matsuda, H., Koyama, T. (1977). Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(6), 777-783. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90048-5)
- Mello, M. R., Maxwell, J. R. (1990). Organic Geochemical and Biological Marker Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin. In: Katz, Barry J. (Eds.). *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. Tulsa: AAPG. <https://doi.org/10.1306/M50523C5>
- Mello, M. R., Telnaes, N., Gaglianone, P. C., Chicarelli, M. I., Brassell, S. C., Maxwell, J. R. (1988). Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. In: L. Mattavelli, L. Novelli (Eds.). *Organic Geochemistry In Petroleum Exploration*, 31-45. Amsterdam: Pergamon Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-037236-5.50009-9>
- Milani, E. J., Melo, J. H. G., Souza, P. A., Fernandes, L. A., França, A. B. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências*, 15(2), 183-205.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., Gallegos, E. J. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255-1268. <https://doi.org/10.1306/AD462BC8-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Moreira, J. L. P., Madeira, C. V., Gil, J. A., Machado, M. A. P. (2007). Bacia de Santos. *Boletim de Geociências Petrobras*, 15(2), 531-549.
- Pereira, E., Rodrigues, R., Bergamaschi, S., Souza, M. S. P. (2010). Caracterização Químioestratigráfica do Devoniano Inferior da Bacia do Paraná. *Memórias*, 14, 349-353.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide*. Cambridge.
- Philp, R. P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers: applications and spectra*. Elsevier Science Publishers B.V.
- Powell, T. G., McKirdy, D. M. (1973). Relationship between Ratio of Pristane to Phytane, Crude Oil Composition and Geological Environment in Australia. *Nature Physical Science*, 243, 37-39. <https://doi.org/10.1038/physci243037a0>
- Rau, G. H., Takahashi, T., Des Marais, D. J., Repeta, D. J., Martin, J. H. (1992). The relationship between $\delta^{13}C$ of organic matter and $[CO_2(aq)]$ in ocean surface water: Data from a JGOFS site in the Northeast Atlantic Ocean and a model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), 1413-1419. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90073-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90073-R)
- Reis, D. E. S. (2012). *Aplicação da Geoquímica Orgânica na Formação Irati- Bacia do Paraná. Área de Pinheiro Machado – RS*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: UFRJ.
- Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Bastos, L. P. H., (2019). Stable isotopes as a tool for stratigraphic studies: insights from the Brazilian sedimentary record. *Stratigraphy & Timescales*, 4, 133-164. <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2019.08.007>
- Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Lúcia, C., Alferes, F. (2010). Carbon isotope stratigraphy of organic matter: Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. In: VII SSAGI-South American Symposium on Isotope Geology. Brasília, 522-525.
- Rodrigues, R., Trindade, L. A., Cardoso, J. N., Aquino Neto, F. R. (1988). Biomarker stratigraphy of the lower Cretaceous of Espírito Santo basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), 707-714. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90092-7)
- Rudyk, S. (2018). Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues. *Fuel*, 216, 330-340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.001>
- Schidlowski, M., Matzigkeit, U., Krumbein, W. E. (1984). Superheavy organic carbon from hypersaline microbial mats. *Naturwissenschaften*, 71, 303-308. <https://doi.org/10.1007/bf00396613>

- Seifert, W. K., Moldowan, J. M. (1980). The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 229-237. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90107-1)
- Silva, O. B., Caixeta, J. M., Milhomen, P. S., Kosin, M. D. (2007). Bacia do Recôncavo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 423-431.
- Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., Leeuw, J. W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1895-1900. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00073-9)
- Teixidor, P., Grimait, J. O., Pueyo, J. J., Rodriguez-Valera, F. (1993). Isopranyl glycerol diethers in non-alkaline evaporitic environments. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4479-4489. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90497-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90497-K)
- Ten Haven, H. L., Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E., Zumberge, J. E. (1988). Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Geological Society, London, Special Publications*, 40, 123-130. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.11>
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. 2^a ed. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- Volkman, J. K., Maxwell, J. R. (1986). Acyclic isoprenoids as biological markers. *Methods in geochemistry and geophysics*, 24, 1-42.
- Wagener, A., Carreira, R. S., Hamacher, C., Scofield, A. D. L., Farias, C. O., Cordeiro, L. G., Kalas, F. A. (2011). Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1877-1882. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>
- Wanderley Filho, J. R., Eiras, J. F., Vaz, P. T. (2007). Bacia do Solimões. *Boletim de Geociências Petrobras*, 15(2), 217-225.
- Waples, D. W., Machihara, T. (1991). Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 38(3), 357-380. Disponível em: http://pubs.geoscienceworld.org/cspg/bcpg/article-pdf/38/3/357/4949179/cspg_1990_0038_0003_0357.pdf. Acesso em: 26 ago. 2022.
- Witkowski, C. R., Weijers, J. W., Blais, B., Schouten, S., Damsté, J. S. S. (2018). Molecular fossils from phytoplankton reveal secular Pco2 trend over the Phanerozoic. *Science Advances*, 4(11). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat4556>

Apêndice 1. Razões entre os alcanos lineares e ramificados identificados.

Óleo	C_{17}/C_{27}	iC_{25}/C_{22}	iC_{30}/C_{26}	C_{17}/P	C_{18}/F	P/F
A	0,63	0,07	0,09	1,60	1,97	1,09
B	1,43	0,60	0,53	0,42	0,24	0,69
C	1,28	0,13	0,08	1,42	1,52	1,10
D	2,21	0,19	0,08	4,01	6,09	1,49
E	1,37	0,14	0,09	1,95	1,05	0,60

P: pristano; F: fitano; C_{17} : alcano linear 17 carbonos; C_{18} : alcano linear 18 carbonos; C_{22} : alcano linear 22 carbonos; C_{26} : alcano linear 26 carbonos; C_{27} : alcano linear 27 carbonos; iC_{25} : 2,6,10,15,19 pentametilicosano; iC_{30} : esqualano.

Apêndice 2. Razões envolvendo os terpanos identificados.

Óleo	T_{23}/H_{30}	T_{24}/T_{23}	Ts/Tm	G/H_{30}	$H_{32}\alpha\beta S / (H_{32}\alpha\beta S + H_{32}\alpha\beta R)$	M_{30}/H_{30}	T_{26}/T_{25}	$H_{31}\alpha\beta R / H_{30}$
A	0,07	0,54	1,82	0,33	0,57	0,12	1,7	0,15
B	0,08	1,42	0,49	0,73	0,58	0,08	0,8	0,24
C	0,22	0,69	0,27	0,20	0,57	0,14	1,2	0,19
D	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
E	0,16	0,70	0,51	0,55	0,55	0,16	1,0	0,19

T_{23} : terpano tricíclico de 23 carbonos; T_{25} : terpano tricíclico de 25 carbonos; T_{26} : terpano tricíclico de 26 carbonos; Ts: C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; Tm: 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; H_{30} : hopano C_{30} 17 α (H),21 β (H); M_{30} : moretano C_{30} 17 β (H),21 α (H); $H_{32}\alpha\beta S$: homohopano C_{32} com isomeria no caborno 22 (22S); $H_{32}\alpha\beta R$: homohopano C_{32} com isomeria no caborno 22 (22R); G: gamacerano; nd: não detectado; $H_{31}\alpha\beta R$: homohopano C_{31} com isomeria no caborno 22 (22R).

Apêndice 3. Razões envolvendo esteranos e hopanos identificados.

Óleo	$C_{27}\alpha\alpha\alpha S + R / C_{29}\alpha\alpha\alpha S + R$	%C27 ($\alpha\alpha\alpha S + R$)	%C28 ($\alpha\alpha\alpha S + R$)	%C29 ($\alpha\alpha\alpha S + R$)	$C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha R + C_{29}\alpha\alpha\alpha S)$	$C_{29}\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$	Hopano/estero ($H_{30} / C_{27}\alpha\alpha\alpha S + R$)
A	1,33	44	23	33	0,51	0,47	22
B	0,73	34	19	47	0,53	0,52	6
C	2,21	58	15	26	0,52	0,41	5
D	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
E	0,55	28	23	50	0,36	0,34	2

$C_{27}\alpha\alpha\alpha S$: C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ (20S) cholestano; $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$: C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ (20R) cholestano; $C_{27}\alpha\beta\beta$: C_{27} $\alpha\beta\beta$ (20R+20S) cholestano; $C_{28}\alpha\alpha\alpha S$: C_{28} $\alpha\alpha\alpha$ (20S) 2,4 metilcholestano; $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$: C_{28} $\alpha\alpha\alpha$ (20R) 2,4 metilcholestano; $C_{28}\alpha\beta\beta$: C_{28} $\alpha\beta\beta$ (20R+20S) 2,4 metilcholestano; $C_{29}\alpha\alpha\alpha S$: C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (20S) 2,4 etilcholestano; $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$: C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (20R) 2,4 etilcholestano; $C_{29}\alpha\beta\beta$: C_{29} $\alpha\beta\beta$ (20R+20S) 2,4 etilcholestano; H_{30} : hopano C_{30} 17 α (H),21 β (H).

Apêndice 4. Razão TPP/D27.

óleo	TPP/ D27
A	2,35
B	1,04
C	1,50
D	nd
E	0,55

TPP: pico do poliprenóide tetracíclico; $D_{27}\beta\alpha S$: diasterano C_{27} $\beta\alpha$ 20S.

Apêndice 5. Índice de maturação dos fenantrenos (MFI) e refletância da vitrinita estimada (Rc%).

Óleo	MFI	Rc%
A	0,51	0,70
B	1,02	1,01
C	1,02	1,01
D	1,59	1,36
E	0,99	1,00

Índice MFI: $1,5(2MF+3MF)/(Fe+1MF+9MF)$; Rc (%): $0,6 * MFI + 0,4$.