

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Distribuição da razão retero/criseno em extratos de rochas geradoras datadas do Devoniano, como novo parâmetro indicador de paleoambiente sedimentar

AUTORES:

Iasmine M. S. Souza¹, Olívia M. C. de Oliveira¹, Eliane S. de Souza², Hélio Jorge P. S. Ribeiro², José R. Cerqueira¹, Antônio F. de S. Queiroz¹, Karina S. Garcia¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista CAPES, iasminemaciel@gmail.com, ¹Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, ²Setor de Geologia e Geoquímica, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

DISTRIBUIÇÃO DA RAZÃO RETENO/CRISENO EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DATADAS DO DEVONIANO, COMO NOVO PARÂMETRO INDICADOR DE PALEOAMBIENTE SEDIMENTAR

Abstract

The aromatic biomarkers of oils and organic extracts of source rocks are little studied in the interpretation of depositional paleoenvironment. For this reason, the focus of this work is the use of the retene / chrysene ratio as a new parameter for the determination of the sedimentary paleoenvironment of source rocks. Retene has been used as an indicator parameter for the presence of continental organic matter in Tertiary shales. Some authors also relate the retene to a primitive flora of bryophytes that developed from the Silurian to the Devonian. The use of the retene / chrysene ratio was due to the observation that the retene has a variable abundance in the organic extracts studied, while the distribution of the chrysene was constant in the same extracts. In the present research, 11 samples were collected with vertical spacing from meter to meter in an outcropping of the Pimenteiras Formation, Devonian of the Parnaíba Basin, at km 399 of BR-153 (Belém-Brasília), state of Tocantins. The retene / chrysene ratio in the organic extracts of these 11 samples showed to be quite high in the base of the outcrop, whereas in the top the values are very low. In previous surveys in this same outcrop, using saturated biomarkers and palynofacies analysis, the upper third was found to be an important Frasnian marine flood, while in the lower part there was a greater continental influence. So, it was concluded that, the high retene / chrysene ratio can, be indicative of organic matter of continental origin in the samples from the base of the outcrop. In addition, it is important to note that the almost absence, of retene in extracts of samples from the top of the, outcrop whose paleoenvironment was interpreted as marine.

Introdução

A bacia sedimentar do Parnaíba faz parte das bacias intracratônicas paleozoicas brasileiras. Vaz et al. (2007), definiu a bacia como a sucessão de rochas sedimentares e magmáticas disposta em cinco supersequências: Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea. E relacionou a eustasia, o principal fator no controle dos ciclos transgressivo-regressivos e, conseqüentemente, das discordâncias que definem os limites das sequências desta bacia.

A Formação. Pimenteiras é a principal rocha geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Parnaíba (RODRIGUES, 1995). Estudos anteriores correlacionaram esta formação aos maiores teores de COT (até 4%). As razões de biomarcadores e a análise das palinofácies fornecem informações de deposição em um contexto de paleoambiente transicional entre continental e marinho (PARRA, 2012; ANDRADE, 2016; ZAMBRANO, 2016).

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 para as avaliações geoquímicas do petróleo tais como: grau de evolução térmica; correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora; migração; biodegradação; paleoambiente deposicional e cronoestratigrafia (idade da rocha geradora).

Apesar dos hidrocarbonetos aromáticos não serem formalmente considerados como biomarcadores, uma vez que sofreram alterações na estrutura original em relação aos seus precursores vivos, eles ainda mantem uma relação inequívoca com os compostos que originaram podendo ser utilizados como biomarcadores. Desta forma podem ser aplicados na determinação de diversos parâmetros geoquímicos relacionados à origem da matéria orgânica, ambiente de deposição e evolução térmica (HEACKMANN et al., 2011).

O objetivo deste trabalho é a utilização de um novo parâmetro geoquímico, através da distribuição da razão retno /criseno como indicador de paleoambiente de sedimentação da matéria orgânica, em amostras de rocha potencialmente geradora coletadas na Formação Pimenteiras, pertencente à Bacia do Parnaíba. Trata-se de uma razão inédita (reteno/criseno), na literatura, envolvendo hidrocarbonetos aromáticos que são poucos relacionados para avaliação de paleoambiente sedimentar.

Metodologia

Área de Estudo

A coleta das amostras de folhelho da Formação Pimenteiras, pertencente à Bacia do Parnaíba, ocorreu no estado do Tocantins entre os dias 14-16 de outubro de 2014. Os pontos de amostragem foram selecionados a partir de estudos anteriores (PARRA, 2012). As análises dessas amostras indicaram nesta área intervalos ricos em matéria orgânica.

O afloramento está localizado ao longo da BR-153 (Belém- Brasília), com coordenadas geográficas 9° 25'22,3" de latitude e 48° 34' 20,5" de longitude (Figura1-A). Foi denominado de ponto 6, e sua coleta foi realizada metro a metro na vertical. Da base para o topo, foram coletadas 11 amostras, distinguidas pelos números 6.1 a 6.11 (Figura 1-B). Os folhelhos do ponto 6 variaram de cinza-claro à cinza- escuro, são físseis, possuem marcas de bioturbações, óxido de ferro e enxofre.

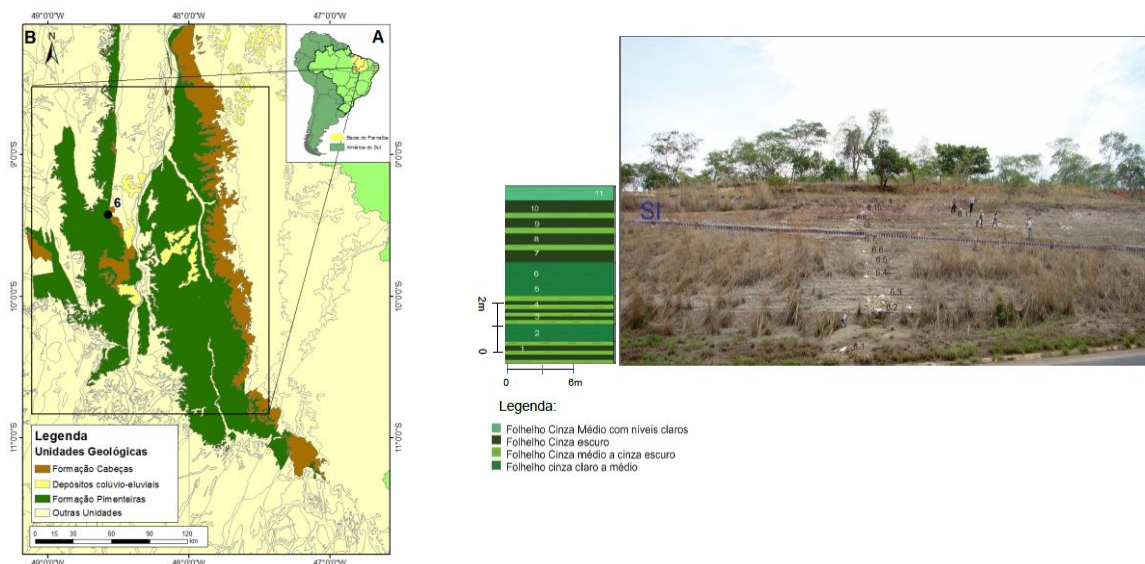


Figura 1.A - Localização geográfica do afloramento denominado de ponto 6 localizado no Km 399 da rodovia BR-153 (Belém - Brasília)

Figura 1.B – Posicionamento das amostras denominadas de ponto 6 localizado no Km 399 da rodovia BR-153 (Belém - Brasília)

Fonte: Modificado de Andrade (2015)

Experimental

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Após a realização da coleta das amostras na Bacia do Parnaíba, os folhelhos da Fm. Pimenteiras foram pulverizados em gral de ágata, e o betume foi extraído em aparelhagem do tipo *soxhlet*, utilizando-se diclorometano como solvente extrator, por um período de 32 horas.

Os extratos foram concentrados a um volume de aproximadamente 1 mL, utilizando o equipamento evaporador rotatório. Em seguida, foram submetidos à remoção de enxofre elementar utilizando-se aproximadamente 5 g de fios de cobre metálicos ativados com ácido clorídrico e lavados sequencialmente por metanol, acetona e diclorometano. Após a remoção do enxofre, o extrato foi concentrado em evaporador rotatório.

Procedeu-se, então, o fracionamento dos extratos orgânicos através da técnica da cromatografia líquida à pressão atmosférica, utilizando como fase estacionária sílica gel, ativada por 4 h em 550 °C na mufla.

Uma suspensão de aproximadamente 4 g de sílica em *n*-hexano foi adicionada em uma coluna de vidro de 12 cm. E em seguida, foram utilizadas as seguintes soluções em sequência: 20 mL de *n*-hexano para separação dos hidrocarbonetos saturados; 12 mL de *n*-hexano e 8 mL de tolueno para os hidrocarbonetos aromáticos; e 12 mL de *n*-hexano e 8 mL de metanol para a extração dos compostos polares. Uma vez separadas, as frações foram concentradas em evaporador rotatório.

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

As amostras foram analisadas por monitoramento seletivo de íons (MSI), utilizando para identificação os íons diagnósticos do reteno 219 (*m/z*) e para o criseno 228 (*m/z*). 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 na avaliação dos parâmetros geoquímicos analisados nos extratos orgânicos estudados.

Resultados e Discussão

Os biomarcadores aromáticos, como reteno e criseno, encontrados em óleos e extratos orgânicos de rochas geradoras de petróleo, são originados de precursores terpenóides que passaram por processos de aromatização durante a primeira fase de transformação da matéria orgânica em petróleo, a diagênese (ALEXANDER et al., 1992; PETERS E MOLDOWAN, 2005).

O reteno é comumente formado durante a diagênese por desidrogenação do ácido abiético, um componente principal de resinas de coníferas. Entretanto, outros autores mencionam o reteno como provenientes de algas e bactérias (PETERS e MOLDOWAN, 2005; ROMERO-SARMIENTO et al., 2010; WEN et al., 2000; ZANG et al., 1999). O reteno é comumente utilizado como parâmetro de avaliação da presença de matéria orgânica terrígena, pois são originados de organismos microbiais, gimnospermas e angiospermas (PETERS e MOLDOWAN, 2005). Ele pode também, está relacionado à maturação de compostos do tipo Kaurano associados a uma flora primitiva de briófitas, em particular das hepáticas, que se desenvolveram ao redor da Bacia de Ghadamis durante o Siluriano-Devoniano, no sul da Tunísia (ROMERO-SARMIENTO et al., 2010).

Já foi discutido em trabalhos anteriores que os 11 extratos orgânicos em questão, indicaram que a rocha da qual foram obtidos foi depositada em paleoambiente transicional entre o continental e o marinho (ANDRADE, 2015; ZAMBRANO, 2015). Associando as informações contidas nos trabalhos de Zambrano (2015) e Andrade (2015), que estudaram os biomarcadores saturados e as palinofacies destas mesmas amostras, aos dados obtidos dos biomarcadores aromáticos, foi possível desenvolver um novo parâmetro utilizando a razão entre o reteno/criseno como indicativo de origem da matéria orgânica e paleoambiente deposicional. A utilização desta relação se deve ao fato que o reteno possui abundância variável nos extratos orgânicos estudados, enquanto que o criseno está presente em todos os cromatogramas com valores constantes.

A relação reteno / criseno sugere ser indicativa da presença de matéria orgânica de origem terrígena para os extratos de rochas geradoras da Fm. Pimenteiras datadas do Devoniano. A Figura 2 mostra o aumento dessa razão nas amostras de 6.2 a 6.7, enquanto que as demais amostras possuem um valor muito pequeno, indicando uma origem marinha para matéria orgânica depositada neste

extrato da rocha geradora, assim como foi verificado nos trabalhos de Zambrano (2015) utilizando os biomarcadores saturados.

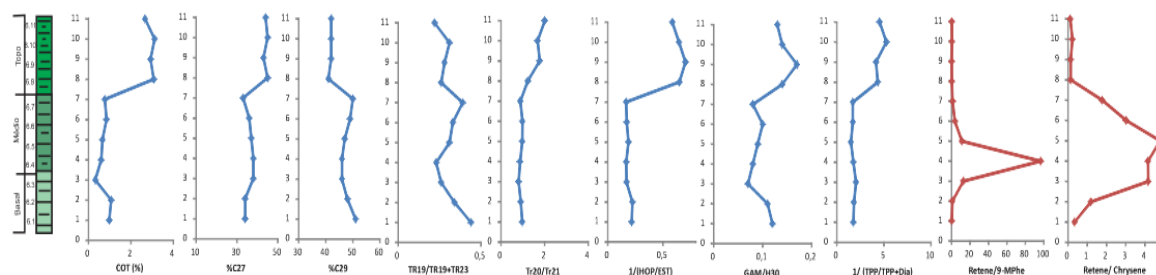


Figura 2 - Perfil do COT e dos parâmetros de biomarcadores saturados, em azul, corroborando com novo parâmetro reteno/criseno, em vermelho, indicativo de paleoambiente sedimentar do ponto 6 pertencente a Fm. Pimenteiras, Bacia do Parnaíba

Fonte: Modificado de Zambrano (2015)

Ellis et al. (1996) sugeriram a razão reteno/ 9-metil- fenantreno como indicador de matéria orgânica oriunda de plantas superiores em óleos da Austrália. Naihuang et al. (1995) identificaram o reteno em extratos de rochas geradoras do Pré-cambriano, demonstrando que é possível verificar a presença deste composto antes mesmos da evolução das plantas superiores.

A Figura 2 mostra a razão reteno/ 9-metil-fenantreno para este trabalho, como proposto por Ellis et al., (1996). No gráfico foi possível observar que as amostras denominadas de 6.3 a 6.7 possuem elevadas razões quando comparadas com as demais, fornecendo indícios de que estas possuem uma contribuição de matéria orgânica de origem terrígena, corroborando também com novo parâmetro sugerido do reteno/criseno.

Conclusões

O presente trabalho contribui com informações adicionais à respeito da avaliação geoquímica orgânica da Formação Pimenteiras, pertencente à Bacia do Parnaíba, estado do Tocantins. Utilizando o novo parâmetro reteno/criseno para caracterizar o paleoambiente sedimentar dos extratos do ponto 6, concluiu-se que esta possui na base da seção amostrada, a predominância de matéria orgânica continental (6.3-6.7). Porém, em algumas amostras do topo do afloramento, é possível verificar a crescente contribuição da matéria orgânica de origem marinha (6.8-6.11). Este fato pode estar relacionado ao evento de inundação do Frasniano que ocorreu no topo do Devoniano.

Desta forma, os hidrocarbonetos aromáticos parecem ser adequados como uma ferramenta para a avaliação do paleoambiente de sedimentação de rochas geradoras de petróleo quando usados em associação como as razões já conhecidas dos biomarcadores saturados.

Agradecimentos

Os autores agradecem: à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado concedida ao primeiro autor; a BG E&P BRASIL LTDA., uma atual subsidiária da Shell, pelo apoio e financiamento à pesquisa; ao LEPETRO/IGEO/UFBA pelo seu apoio técnico e científico.

Referências Bibliográficas

ALEXANDER, R.; LARCHER, A. V.; KAGI, R. I.; PRICE, P. L. An oil-source correlation study using age-specific plant-derived aromatic biomarkers, **Biological Markers in Sediments and Petroleum**, p 201-221, 1992.

ANDRADE, C.L.N. **Arcabouço palinoestratigráfico e geoquímica orgânica da Formação Pimenteiras (Devoniano), na borda oeste da Bacia do Parnaíba, Brasil**. 2015.155f. Tese (Doutorado em Geologia) -. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2015.

ELLIS, L.; SINGH, R. K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment – a new class of biomarker. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.60, n.23, p. 4747-4763, 1996.

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**, vol.34, n.8, p.1328-1333. 2011.

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.

PARRA, C. J. O. **Caracterização geoquímica através de biomarcadores de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras (Devoniano) da borda oeste da Bacia do Parnaíba**. 2012. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2012.

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

RODRIGUES, R. **A geoquímica orgânica da Bacia do Parnaíba**. 1995. 226f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

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.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. v.15, n.2, p.253-263. 2007.

WEN, Z.; RUIYONG, W.; RADKE, M.; QINGYU, W.; GUOYING, S.; ZHILI, L. Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. **Organic Geochemistry**, v.31, p.757–762, 2000.

ZAMBRANO, E.R.N. **Potencial gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano) Bacia do Parnaíba, Estado do Tocantins e aplicação de biomarcadores saturados como indicadores de evento de inundação marinha**. 2015.109f Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ZHANG, L.; HUANG, D.; LIAO, Z. High concentration retene and methylretene in Silurian carbonate of Michigan Basin. **Chinese Science Bulletin**, n.44, p. 2083–2086, 1999.