



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS
METODOLOGIAS A GEOQUÍMICA INORGÂNICA
DE PETRÓLEO: APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE
Os E Nd**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nº 293

DANIELLE SANTOS CUNHA D'EL-REY

BRASÍLIA

2012



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS
METODOLOGIAS A GEOQUÍMICA INORGÂNICA
DE PETRÓLEO: APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE
Os E Nd**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nº 293

DANIELLE SANTOS CUNHA D'EL-REY

ORIENTADOR: ELTON LUIZ DANTAS

CO-ORIENTADOR: MÁRCIO PIMENTEL

BANCA EXAMINADORA

**PROF. ROBERTO VENTURA SANTOS (UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA – UNB)**

EUGÊNIO VAZ DOS SANTOS NETO (PETROBRAS)

BRASÍLIA

2012

**"Crê em ti mesmo, age e vera os resultados. Quando te
esforças, a vida também se esforça em te ajudar."**

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

- ∅ A Deus por me dar forças para superar todas as dificuldades e enfrentar sem medo os desafios.
- ∅ Aos meus pais
- ∅ A minha família pelo apoio e compreensão.
- ∅ Ao meu marido Alexandre Del Rey por ter paciência e sempre me incentivar.
- ∅ A minha filha Patrícia Del Rey por ser hoje a razão da minha vida.
- ∅ Aos meus amigos do Laboratório de Geocronologia, em especial a Barbara, a Jeana e ao Cristiano pela ajuda, paciência e o bom humor.
- ∅ Aos professores da Universidade de Brasília, em especial ao professor Elton Dantas pela confiança depositada em mim, e de nunca me deixar desistir dos objetivos alcançados neste trabalho.
- ∅ Ao professor Marcio Pimentel por apostar em minha capacidade.
- ∅ Aos colegas de mestrado
- ∅ Ao Instituto de Geociências, pelos serviços prestados.
- ∅ Ao CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro do projeto.
- ∅ A PETROBRAS pela concessão das amostras de petróleo e rocha fonte e liberação do professor Eugênio para a banca examinadora.
- ∅ E por fim a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma com esse projeto.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	10
1.1.1 Localização	11
2 CONTEXTO REGIONAL	12
2.1 Bacia do Solimões	12
2.1.1 Arcabouço Estrutural	14
2.1.2 Evolução Tectonico-estratigráfico	14
2.1.3 Sistema Petrolífero	17
2.2 Bacia Potiguar	20
2.2.1 Arcabouço Estrutural	20
2.2.2 Evolução Tectono-estratigráfico	22
2.2.3 Sistema petrolífero	24
2.3 Bacia de Campos	26
2.3.1 Arcabouço Estrutural	27
2.3.2 Evolução Tectônica-estratigrafica	27
2.3.3 Sistema Petrolífero	29
3 ESTADO DA ARTE - SISTEMAS Re-Os e Sm-Nd.....	31
3.1 Sistema Isotópico Re-Os	31
3.1.1 Geoquímica e sistema isotópico	31
3.1.2 Avanços Analíticos	33
3.1.3 Aplicações	34
3.1.4 Datação dos eventos geradores	35
3.2 Sistema Isotópico Sm-Nd	38
3.2.1 Aplicação em rochas sedimentares	39

3.2.2	Aplicação em petróleo	40
3.3	Sistema Petrolífero.....	41
3.3.1	Composição do Petróleo.....	41
3.3.2	A Origem do Petróleo.....	43
3.3.3	Elementos do Sistema Petrolífero	43
3.3.4	Rocha Geradora	44
3.3.5	Migração Primária e Secundária.....	46
3.3.6	Rocha Reservatório.....	47
3.3.7	Trapa e Armadilha	47
3.3.8	Rocha Selante	48
3.3.9	Geoquímica do Óleo	48
3.3.10	Geoquímica inorgânica do Petróleo	48
3.3.11	Correlação óleo-rocha fonte	49
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	51
4.1	Metodologia Re-Os em óleo	51
4.1.1	Microdestilação e concentração do ósmio.....	54
4.1.2	Colunas de cromatografia aniônica para concentrar o rênio	56
4.1.3	Leitura Re-Os N-TIMS.....	57
4.2	Metodologia Sm-Nd em rocha total.....	58
4.2.1	Metodologia Sm-Nd em óleo	58
4.2.2	Leitura Sm-Nd	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Sistema Isotópico Re-Os.....	62
5.2	Sm-Nd.....	65
5.3	Discussão	68
5.3.1	A datação direta da geração do óleo – Sistema Re-Os.....	68
5.3.2	Proveniências das rochas geradoras	70

5.3.3	Correlação óleo-rocha fonte	72
6	CONCLUSÕES.....	76
7	BIBLIOGRAFIA	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.1	- Localização das bacias produtoras de petróleo no Brasil, destacando (polígonos vermelhos) as bacia do Solimões , Potiguar e Campos (fonte: PETROBRAS).....	11
Figura 2-1.	Localização e limites da Bacia Solimões (Wanderley <i>Filho et al.</i> , 2005)..	13
Figura 2-2.	Compartimentação da Província Amazônia Central e a localização da Bacia do Solimões (Cordani <i>et al.</i> , 2000).....	13
Figura 2-3.	Compartimentação da Bacia Solimões e visualização do Megacisalramento Solimões (fonte: ANP).	14
Figura 2-4.	Carta estratigráfica da Bacia do Solimões (modificado Eiras <i>et al.</i> , 1994).	15
Figura 2-5.	Perfil geoquímico dos folhelhos da Formação Jandiatuda (extraído de Mello <i>et al.</i> , 1994).....	18
Figura 2-6.	Carta de eventos do sistema petrolífero Jandiatuba-Juruá (!) da Bacia do Solimões (Mello <i>et al.</i> , 1994).	19
Figura 2-7.	Mapa de localização e arcabouço tectônico (Soares & Rosseti, 2005).	20
Figura 2-8.	Compartimento estrutural do embasamento Bacia do Potiguar segundo Borges, 1993	21
Figura 2-9.	Colunas estratigráficas da Bacia Potiguar modificada de Araripe & Feijó (1994).	23
Figura 2-10.	Localização da Bacia de Campos e seus campos exploratórios de petróleo.	26
Figura 3-1.	Comparação entre as precisões analíticas usando RINS e N-TIMS (Volkening <i>et al.</i> , 1991).....	34
Figura 3-2.	O gráfico mostra que a incerteza nas análises de amostra de rocha total é bem maior quando analisada somente a porção asphaltênica (Selby <i>et al.</i> , 2006).	37
Figura 3-3.	Isócronas Re-Os de amostras de óleo de depósito de Alberta Sands (Selby & Creaser , 2005).	38
Figura 3-4	Sistema petrolífero simplificado.....	44

Figura 3-5. Níveis de evolução térmica de rochas geradoras de acordo com a reflectância da vitrinita.	46
Figura 4-1 A- Amostras . Amostras de óleo com n-heptano no agitador com rotação. - B. Amostras secando após o descarte da solução com n-heptano.	52
Figura 4-2 .A. <i>Carius Tube</i> com a amostra congelada em álcool e gelo seco. - B. <i>Carius Tube</i> selado.	53
Figura 4-3. Cápsulas inoxidáveis para o <i>Carius Tube</i> . - B. Cápsulas inoxidáveis dentro da estufa disposta de forma inclinada.	53
Figura 4-4 A. <i>Carius Tube</i> aberto onde foi adicionado clorofórmio. A solução posteriormente foi transferida para recipientes de plástico com tampa azul (50 ml). - B. Observa-se a amostra sendo agitada para sua homogeneização.	54
Figura 4-5. Adição do CrO ₃ a amostra na tampa e HBr no fundo do savillex.	55
Figura 4-6 A. Chapa com encaixe para os savillex com temperatura controlada de 80° C. Savillex encaixados ao contrario na chapa quente. Deixar assim por três horas. - B. Savillex com encaixe para entrada do nitrogênio.	56
Figura 4-7 A. Pipetas graduadas com o topo e a ponta cortadas. - B. Lã de quartzo no fundo da pipeta	57
Figura 4-8. A. colunas primária. - B. colunas secundárias.	60
Figura 5-1 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Para construir a isócrona foram utilizados os quatros pontos. Verifica-se um mal alinhamento, talvez as amostras não sejam co-genéticas.	63
Figura 5-2 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Foram plotados 2 pontos, amostras C e F, no intuito de observar o alinhamento dos pontos. Nota-se uma idade muito recente.	64
Figura 5-3 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Dois pontos, C , D, e E s com idade de 140 Ma e erro muito alto.	65
Figura 5-4. Carta de eventos para Bacia de Campos modificada.	69
Figura 5-5. Gráfico com os dados isotópicos Sm-Nd das rochas fontes das bacias Potiguar, Solimões e Campos.	71
Figura 5-6 Gráfico com o cálculo das idades modelos de amostras de rocha de cada bacia. (DM – Depleted mantle. CHUR – Condrite)	72
Figura 5-7 . Gráfico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ para os dados de rocha e petróleo da Bacia do Potiguar. Com exceção da amostra A, as razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ são bastante semelhantes.	73

Figura 5-8 Gráfico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ para os dados de rocha e petróleo da Bacia de Campos. O óleo não está em equilíbrio com sua rocha fonte..... 74

/

RESUMO

Ainda que bastante embrionária, a datação absoluta da geração do óleo através de isótopos radiogênicos é um novo caminho a ser traçado pela pesquisa na área de petróleo. Através de várias investigações geoquímicas, sabe-se que os compostos organometálicos ficam associados preferencialmente aos asfaltenos. Ao serem rastreados esses metais podem refletir a assinatura isotópica da rocha fonte, ou ainda trazer informação sobre a migração ou mesmo dos processos secundários relacionados a mudanças na composição original do óleo, gerando desequilíbrio isotópico do sistema óleo-rocha fonte.

O presente trabalho tem como objetivo aplicar novas metodologias isotópicas dos sistemas Re-Os e Sm-Nd em amostras de rochas geradoras e de petróleo, oriundas de diferentes bacias petrolíferas brasileiras para testar sua eficiência na datação absoluta de geração do petróleo.

Rênio e Ósmio são elementos com afinidades calcófilas, siderófilas e organófilas. O fato do Re e Os possuírem caráter organofílico, significa que os mesmos estão preferencialmente associados à matéria orgânica, preservado como querogênio. Devido a essa característica o sistema Re-Os é uma ferramenta geocronológica e isotópica distinta dos sistemas isotópicos tradicionais comumente utilizados, cujos isótopos se concentram na fração silicática. A maturação térmica dos hidrocarbonetos não afeta o sistema Re-Os, assim a geração do óleo pode representar um evento re-homogeneizador que faz com que o Re e Os migrem da rocha geradora e seja agregado ao petróleo expulso, iniciando-se assim a contagem de um novo relógio isotópico. Dessa forma a datação direta da idade de geração/ expulsão do óleo se torna uma realidade. Com base nesta hipótese foram analisadas quatro amostras de óleo da Bacia de Campos. Apesar de não haver quantidade necessária de amostras analisadas, mesmo assim foi possível construir uma isócrona. A isócrona sugere que a geração de óleo para Bacia de Campos teria ocorrido há 3 Ma.

O sistema Samário e Neodímio não possuem características organofílicas, mas são preservados como traço nos hidrocarbonetos (Manning *et al.*,1991). Isto faz do sistema isotópico Sm-Nd uma boa ferramenta para auxiliar na compreensão da gênese do petróleo e de seu ambiente tectônico de formação, uma vez que tanto o Sm quanto o

Nd podem permanecer preservados no betume, óleo cru e no querogênio, desde que o sistema permaneça “fechado” desde a geração até a migração do petróleo.

Afim de melhor compreender funcionamento o sistema isotópico Sm-Nd em rochas geradoras e no petróleo, foram analisadas amostras das rochas geradoras e de óleo das bacias Potiguar, Campos e Solimões. Os resultados das análises para rocha geradora de cada bacia são bastante distintos, pois apresentam assinaturas isotópicas diferentes. A Bacia Potiguar apresenta T_{DM} em torno de 2 Ga e valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ -25 (Dantas, 2001). A Bacia de Campos a rocha geradora possui T_{DM} médio 1.2 Ga e valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ -5, por fim a Bacia de Solimões apresenta T_{DM} em torno de 1.7 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ -12, sugerindo distintas áreas fontes para cada rocha geradora destas diferentes bacias.

As análises de amostras de óleo geraram resultados somente para as bacias de Campos e Potiguar. Não foi possível realizar análises para petróleo da Bacia de Solimões devido a pouca quantidade de asfaltenos, ou seja, tratar-se de um óleo muito leve.

A Bacia Potiguar apresenta concentrações baixas de samário e neodímio em óleo, com T_{DM} em torno de 2 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ -20. Comparando com os dados da rocha geradora da bacia constata-se que o sistema isotópico Sm-Nd está em equilíbrio desde a geração e a expulsão, sugerindo que óleo pode trazer informação da sua rocha fonte.

A concentração de Nd no óleo da Bacia de Campos é bastante baixa de $[Nd] < 1\text{ppm}$. As fontes crustais erodida possuem valores em torno $[Nd] > 20\text{ppm}$. Os valores encontrados menores do que 1ppm são os mesmos esperados em fontes do manto. Estes dados podem sugerir uma provável influência de fluidos mantélicos na geração ou migração do óleo da Bacia de Campos, assim como foi sugerido para alguns tipos de óleos da Bacia Potiguar por Prinzhofer *et al* (2010).

Os resultados da pesquisa indicam que estas novas metodologias são viáveis e representam ferramentas promissoras a serem exploradas em maior detalhe futuramente.

ABSTRACT

Although in an embryonic stage, the absolute dating of oil generation via radiogenic isotopes is a new path to be traced by research on petroleum exploration. Geochemistry research, has shown that organometallic compounds are preferentially associated with the asphaltenes. When traced, these metals can reflect the isotopic signature of the source rock, or bring information about migration or even secondary process related to changes on original composition of the oil, generating an isotopic oil-source rock system degeneration.

This work aims to apply new isotopic methodologies of the systems Re-Os and Sm-Nd in samples of source rocks and oils from different petroliferous Brazilian basins in order to test its utility in absolute dating of petroleum generation.

Rhenium and Osmium are elements with chalcophilic and organophilic affinities. The fact that Re and Os organophilic character are preferentially associated with organic matter, preserved as kerogen. Due to this character, the Re-Os system is a geochronological tool distinct from traditional isotopic systems, in which isotopes are concentrated on silicatic fractions. The thermo hydrocarbon maturation does not affect the system Re-Os, so the oil generation may represent a re-homogenizing event that causes the Re and Os leave the source rock to the oil generated, so starting a new isotopic watch. Thus, the absolute dating of oil generation becomes a reality. Based on this hypothesis, four oil samples from the Campos Basin were analyzed. Although there were no quantitative necessary samples, it was possible to construct isochron ages that suggest that present oil generation in the Campos Basin have begun at approximately 3 Ma.

The system samarium and neodymium have no organophilic characteristics, but these trace elements are preserved in oil (Manning et al., 1991). This makes the Sm-Nd isotopic system a good tool to assist in understanding the genesis of petroleum and its tectonic environment of formation, since both Sm and Nd can remain preserved in bitumen, crude oil and kerogen, before the system is closed from generation to oil migration.

In order to understand how Sm-Nd isotopic system works in source rocks and petroleum, samples from the Potiguar, Solimões and Campos basins were analyzed. The

results of the analysis from every basin are quite different, because they have different isotopic signatures. The Potiguar basin shows a T_{DM} around 2 Ga and $\epsilon_{Nd}(0)$ -25 (Dantas, 2001). The Campos Basin source rock has a medium T_{DM} 1.2 Ga and $\epsilon_{Nd}(0)$ -5, and finally the Solimoes Basin shows a T_{DM} around 1.7 Ga and $\epsilon_{Nd}(0)$ -12.

The analysis of oil samples were successful only in the Campos and Potiguar Basins. It was not possible to analyse the Solimoes Basin oil samples, due to low amount of asphaltenes typical of a very light oil.

The Potiguar Basin has low Sm and Nd concentrations in oil with TDM around 2 Ma and $\epsilon_{Nd}(0)$ -20. This result compared with the data of the source rocks from the basin reveals that the Sm-Nd isotopic system is in equilibrium, from the generation to the expelling of oil, suggesting that oil can bring information from their source rock.

The concentration of Nd on the Campos Basin oil is very low $[Nd] < 1$ ppm. Eroded crustal sources are expected to hold about values $[Nd] > 20$ ppm. The value found for $[Nd] < 1$ ppm are the same expected for mantle sources. These data may suggest an influence on mantle fluids on oil generation or migration from the Campos Basin, in the same way it was suggested for some oil types found in the Potiguar Basin by A. Prinzhofer *et al* (2010).

The results of this research indicates that these new methodologies are worthy and promising tools to be more intensely used in future works.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

É possível obter a datação absoluta da geração de óleos?

A datação de processos diagenéticos a partir de minerais autigênicos (K-Feldspato) já é conhecida há bastante tempo (Stille, 1993). Ele reflete a formação *in situ* do mineral, e também a idade da entrada do óleo no reservatório. Contudo, estudos que envolvem a datação absoluta da rocha fonte e diretamente o óleo ainda estão em fase embrionária. Um caminho a ser seguido é a caracterização da geoquímica inorgânica dos óleos através de estudos de elementos traços (Cr, V, Fe, Nd, Pb, Re, Cu, Zn e Mo) como feito por Fonseca (2000). Os compostos organometálicos ficam preferencialmente que associados aos asfaltenos, podem ser rastreados nos diferentes processos do sistema petrolífero, refletindo a assinatura isotópica da rocha fonte no óleo gerado.

Trabalhos pioneiros utilizando isótopos radiogênicos (sistemas Sm-Nd e Re-Os) aplicados ao estudo de óleo têm mostrando que o querogênio pode estar em equilíbrio isotópico com fração inorgânica da rocha reservatória, bem como é possível obter a datação radiométrica direta a partir de amostras de folhelhos negros e óleo (Manning *et al.*, 1991, Selby & Creaser, 2005).

A presente pesquisa teve como objetivo demonstrar a aplicabilidade de novas metodologias baseada em estudos isotópicos dos sistemas Re-Os e Sm-Nd em amostras de rochas geradoras e de petróleo de diferentes bacias sedimentares brasileiras produtoras de petróleo. A utilização destas metodologias pode ajudar no entendimento dos processos de geração, migração e nas condições do reservatório do sistema petrolífero. Ressalta-se que os dados obtidos devem ser visto como de caráter experimental e inovador, visto que trabalhos de pesquisas nessa área são restritos, principalmente em amostras de rocha e óleo de bacias brasileiras. Pretende-se também abrir uma nova linha de pesquisa que se espera dê uma grande contribuição para aprimorar o conhecimento das bacias petrolíferas do país.

1.1.1 Localização

O presente trabalho utilizou amostras de rocha geradoras e amostras de petróleo das bacias Solimões, Potiguar e Campos. A Bacia do Solimões é uma bacia intracratônica localizada no norte do Brasil, na região da Amazônia. A Bacia Potiguar foi formada a partir de um dos riftes que compõem o Sistema de Riftes do Nordeste Brasileiro. E, por fim, a Bacia de Campos que está relacionada à abertura do oceano Atlântico Sul, localiza-se na região sudeste abrangendo principalmente o litoral do estado do Rio de Janeiro. As bacias supracitadas são províncias petrolíferas brasileiras com evolução tectônico-estratigráfica.

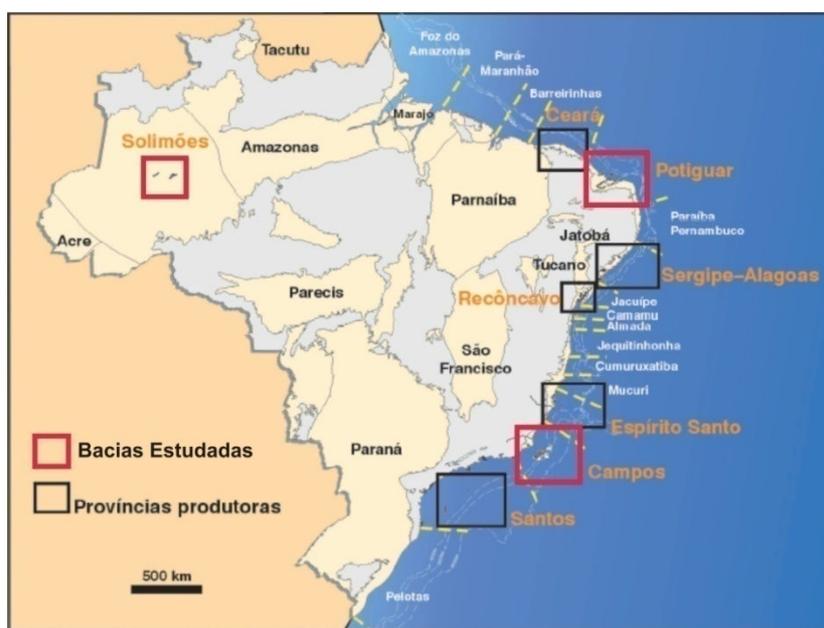


Figura 1-1.1 - Localização das bacias produtoras de petróleo no Brasil, destacando (polígonos vermelhos) as bacia do Solimões , Potiguar e Campos (fonte: PETROBRAS).

O presente estudo foi baseado em uma análise comparativa das assinaturas isotópicas dos sistemas Re-Os e Sm-Nd das rochas geradoras, reservatório e amostras de óleo leves e pesados das diferentes bacias brasileiras. Procurou-se definir um parâmetro que possa ser utilizados para distinguir os principais sistemas petrolíferos do país.

Capítulo 2

2 CONTEXTO REGIONAL

Neste capítulo são inicialmente apresentados os principais aspectos geológicos das bacias Solimões, Potiguar e Campos visando caracterizar, ao final, a evolução tectono-estratigráfica de cada uma.

2.1 Bacia do Solimões

A Bacia do Solimões é uma bacia intracratônica que cobre cerca de 440.000 km² da Região Amazônica (figura 2.1). É limitada ao sul pelo Escudo Brasileiro, ao norte pelo Escudo das Guianas, a oeste pelo Arco de Iquitos, limite com a Bacia do Acre, e a leste pelo Arco de Purus que define o limite com a Bacia do Amazonas (Eiras *et al.*, 1994, Tassinari *et al.*, 2000).

Apesar de ser produtora de petróleo e gás, a geologia de superfície da Bacia do Solimões é pouco conhecida devido à ausência de afloramentos das seqüências sedimentares paleozóicas e cretáceas, além de ser uma região bastante inóspita. No entanto, devido ao seu grande potencial, as atividades exploratórias na bacia têm sido executadas desde os anos 50. Entre 1958 e 1963, 17 poços de caráter pioneiro e estratigráfico foram perfurados nas margens dos grandes rios, tendo sido realizados também estudos gravimétricos. Em 1975 foram retomadas as pesquisas com levantamento sísmico de reflexão. Em 1978, foi constatada a primeira acumulação de gás na área do Rio Juruá (Província Juruá), e em 1986 foram descobertas as acumulações de gás e óleo do Rio Urucu (Província do Rio Urucu) (Eiras *et al.*, 1994). Segundo dados da ANP (2001) foram descobertos 11 acumulações de gás e 3 campos de óleo e gás na bacia.



Figura 2-1. Localização e limites da Bacia Solimões (Wanderley Filho *et al.*, 2005).

A bacia pode ser compartimentada em sub-bacias do Juruá e do Jandiatuba, separada pelo Alto de Carauari (figura 2.2).

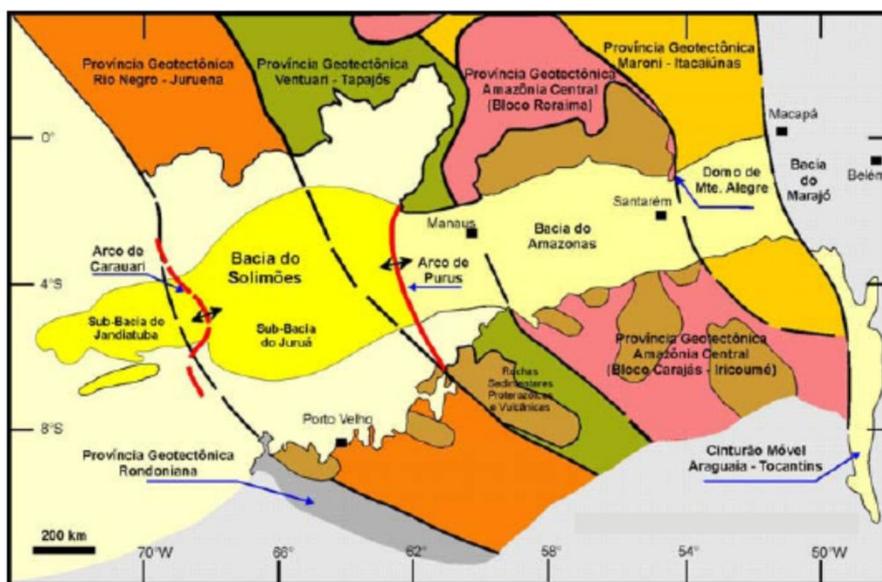


Figura 2-2. Compartimentação da Província Amazônia Central e a localização da Bacia do Solimões (Cordani *et al.*, 2000)

A Sub-bacia do Juruá apresenta eixo deposicional na direção NE-SW, e está parcialmente sobreposto a rochas sedimentares do Grupo Purus que constituem o preenchimento de sistema de *rifts* do Proterozóico. É bastante conhecida geologicamente devido à intensa prospecção de petróleo na região. A Sub-bacia do Jandiatuba orienta-se E-W e é relativamente menos conhecida geologicamente. O Alto de Carauari é um alto intrabacia de orientação NW-SE, com 120 km de largura que

exerceu um forte controle na sedimentação da bacia (Caputo & Silva 1990, Eiras *et al.*, 1994).

2.1.1 Arcabouço Estrutural

O arcabouço estrutural da Bacia do Solimões é marcado pela presença da Megazona de Cisalhamento Solimões (Caputo & Silva, 1990). Segundo autores, o evento tectônico responsável pelo Megacisalhamento do Solimões estaria relacionado com o início da abertura do Oceano Atlântico Sul.

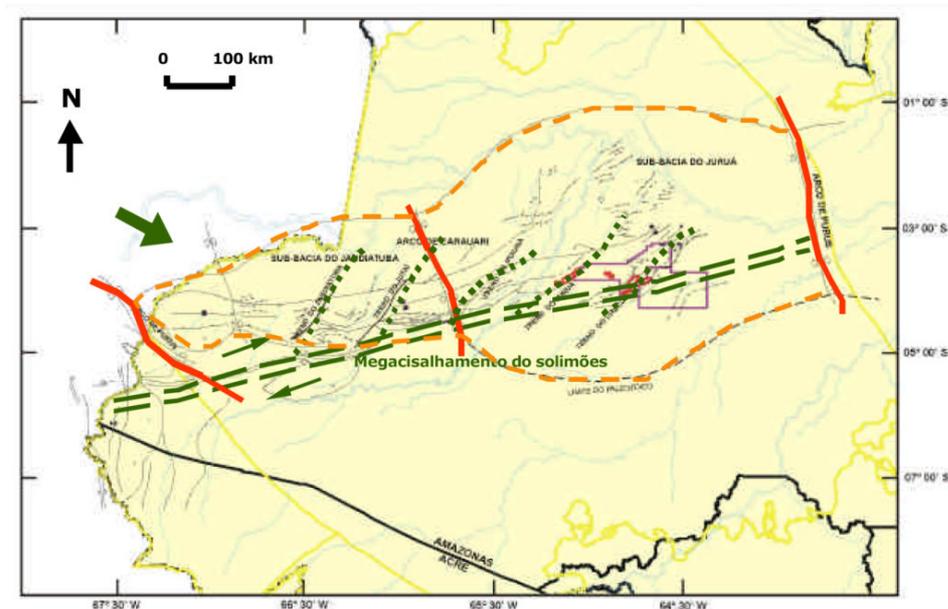


Figura 2-3. Compartimentação da Bacia Solimões e visualização do Megacisalhamento Solimões (fonte: ANP).

A arquitetura da bacia é representada por faixa com extensão em torno de 1000 km, toda situada a norte do Megacisalhamento Solimões (figura 2.3). O interior desta faixa exhibe um sistema de dobras e falhas com direção N70°-80°E, constituindo um exemplo clássico de deformação intraplaca (Milani & Thomaz Filho, 2000).

2.1.2 Evolução Tectónico-estratigráfico

A origem da Bacia do Solimões está relacionada com a subsidência regional com regime flexural progressivo de oeste para leste, associado a um rifteamento paralelo a borda oeste do continente Gondwana, no Ordoviciano. Segundo Cordani *et al* (1984 *apud* Caputo & Silva, 1990), consideram que o Escudo das Guianas e o Escudo

Brasileiro, integrantes do Cráton Amazônico, constituem o embasamento da Bacia do Solimões.

A história tectono-estratigráfica da bacia pode ser dividida em seis seqüências de segunda ordem: Ordoviciano, Siluro-devoniano, Devoniano-carbonífero, Permo-carbonífero, Cretácea e Terciária (Eiras *et al.*, 1994) (figura 2.4).

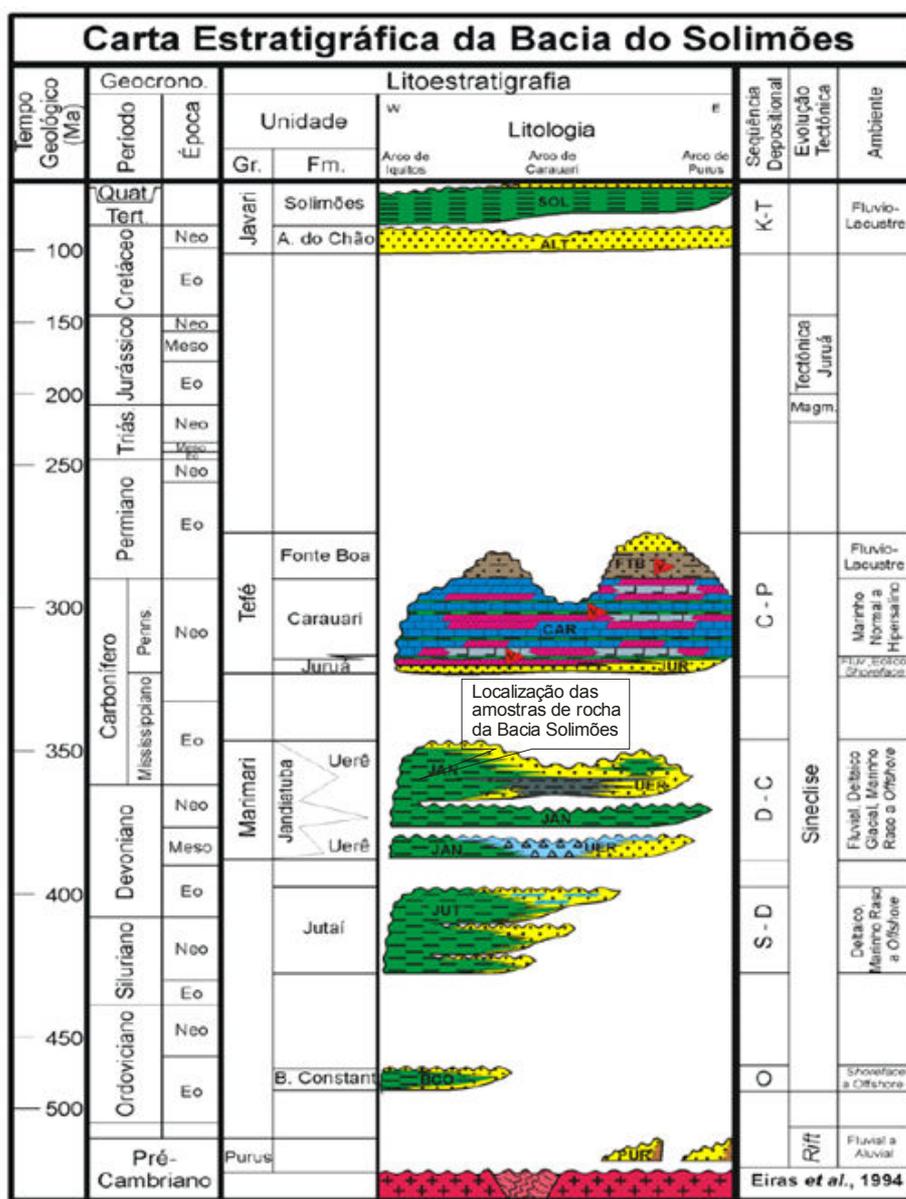


Figura 2-4. Carta estratigráfica da Bacia do Solimões (modificado Eiras *et al.*, 1994).

O estabelecimento inicial da bacia se dá na atual região da Sub-bacia do Juruá, que anteriormente não era uma plataforma estável e separada por uma zona de charneira de uma área mais subsidente a oeste, a Sub-bacia de Jandiatuba, no neo-Ordoviciano. Depois de estabelecidas às condições de subsidência favoráveis a sedimentação, ocorreu

à primeira incursão marinha, com a deposição da Formação Benjamin Constant, em evento transgressivo com deposição de sedimentos de ambientes proximais e distais. Este foi o primeiro registro marinho na bacia, e está restrito a Sub-bacia do Jandiatuba. Durante toda a sedimentação paleozóica da bacia, as ingressões marinhas provieram do oeste, com *onlaps* costeiros para leste, norte e sul.

A segunda incursão marinha provinda do oeste é registrada pela Formação Jutai. Neste momento o Arco de Carauari já se manifestava como um divisor bacial. Na terceira invasão marinha, no Mesodevoniano, o Arco de Carauari já era evidente. O Grupo Marimari (formações Uerê e Jandiatuba) depositado do Mesodevoniano ao Eocarbonífero caracteriza essa transgressão e compreende rochas divididas na Formação Jandiatuba e sua correspondente lateral Formação Uerê. A Formação Jandiatuba, na Sub-bacia de Jandiatuba é formada por folhelhos com intervalos muito ricos em matéria orgânica, intercalado com siltito e arenito fino com espículas. A ocorrência de arenito cresce em direção ao topo. Na Sub-bacia Juruá, a Formação Jandiatuba é composta por arenitos intercalados com silexito com espículas de esponjas, intercalados com folhelho, siltito e diamictito. O Membro Jaraqui reúne diamictitos aleatoriamente distribuídos, podendo ser resultado da ação de geleiras. Esta unidade recobre em discordância a Formação Jutai e o embasamento, podendo ocorrer no flanco oeste o Arco Purus. O ambiente de deposição interpretado para esta formação é marinho costeiro inicialmente transgressivo e regressivo em direção ao topo. A Formação Uerê é basicamente compreende folhelhos carbonosos.

O Grupo Tefé (formações Juruá, Carauari e Fonte Boa) é o último registro sedimentar marinho ocorrido na bacia, entre o Neocarbonífero e o Eopermiano. O paleo-clima árido e quente favoreceu a formação de depósitos em barras de maré e de dunas eólicas, seguida de uma seqüência evaporítica.

Não há registro de sedimentação no Jurotriássico, pois nessa época provavelmente atuaram processos erosivos que podem ter sido conseqüência de soerguimentos possivelmente relacionados à orogenia tardiherciniana e as intrusões soleiras de diabásio.

Segundo Wanderley Filho *et al.* (2005) é possível identificar três grandes conjuntos de corpos de diabásio que intrudem a seqüência permocarbonífera na Bacia do Solimões. O magnetismo, de composição basáltica, ocorreu por volta de 220 Ma

segundo datação radiométrica de Ar/Ar. Este evento coincide com o magmatismo Penatecaua correlacionado com o início da abertura do oceano Atlântico. As soleiras são bastante uniformes e três corpos principais são verificados. A espessura máxima das soleiras é de 1038 m.

No Neocretáceo a região da bacia volta a se comportar como uma área subsidente onde se estabelece um sistema fluvial de alta energia, sob clima úmido, resultando na deposição da Formação Alter-do Chão.

2.1.3 Sistema Petrolífero

Os principais sistemas petrolíferos caracterizados na Bacia do Solimões são: sistema petrolífero Jandiatuba/Juruá (!), com geração no Neodevoniano (Formação Jandiatuba) e migração / acumulação no Carbonífero superior (Formação Juruá); e sistema petrolífero Jandiatuba/Uerê (.), também com geração (Formação Jandiatuba) e migração / acumulação no próprio NeoDevoniano (Formação Uerê) (Bender *et al.*, 2001). O sistema petrolífero Jandiatuba/Juruá é mais o importante, pois contém cerca de 99% das acumulações de óleo, gás e condensado comercial.

As acumulações de óleo e gás na Bacia do Solimões são tidas como um sistema petrolífero atípico segundo a classificação de Magoon & Dow (1994). A baixa efetividade da sobrecarga litostática e o baixo fluxo térmico da bacia foram compensados pelo efeito térmico das soleiras de diabásio.

Wanderley Filho *et al.* (2005) reportam que o posicionamento estrutural das soleiras de diabásio está diretamente relacionado à presença de óleo ou gás. Por exemplo, quando a soleira de diabásio localiza-se a maiores profundidades, próximo às rochas geradoras e reservatórios tem-se a formação de gás, como na Província de Juruá. Por outro lado, quando a soleira é mais rasa, e seu efeito térmico sobre a rocha geradora é menor, tem-se óleo, como na Província do Urucu.

Os valores da refletância da vitrinita não seguem os padrões encontrados em outras bacias, uma vez que esses aumentam e diminuem conforme a proximidade e/ou distância das soleiras de diabásio, respectivamente (Wanderley Filho *et al.*, 2005). Dessa forma, estes autores sugerem que maturação do óleo e do gás está relacionada com a intrusão diabásica, sendo estes corpos intrusivos importantes guias prospectivos.

A rocha geradora é atribuída aos folhelhos radioativos da Formação Jandiutuba, os quais apresentam espessuras superiores a 40 m e teor de carbono orgânico variando entre 2% a 8%. Segundo Caputo & Silva (1990), o elevado estágio de maturação não permitem a caracterização do nível de maturação térmica da matéria orgânica original, visto que os valores de refletância da vitrinita estão na ordem de 1,35%, posicionando no topo da zona matura e na base da zona senil. Esses dados foram confirmados através de estudos geoquímicos realizados por Mello *et al.* (1994) (figura 2.5).

Caputo & Silva (1990) citam que folhelhos da Formação Jutai seriam potenciais geradores do óleo da bacia, por apresentarem teores de COT variando entre 0,65% a 1,45%, além de folhelhos da Formação Uerê cujos apresentam teores médios de carbono orgânico entre 1,5% a 3,07%.

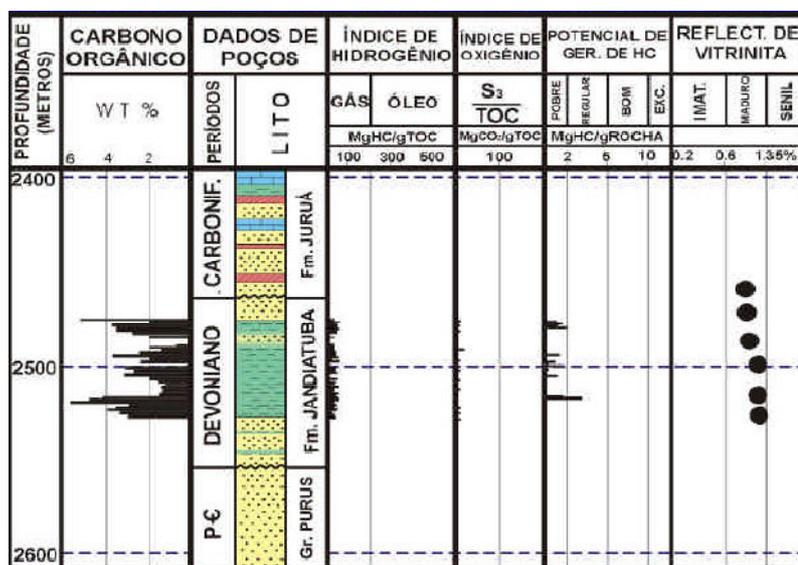


Figura 2-5. Perfil geoquímico dos folhelhos da Formação Jandiutuba (extraído de Mello *et al.*, 1994).

As rochas reservatórios são representadas pelos arenitos da Formação Juruá, de idade neocarbonífera, os quais apresentam porosidade média varia entre 10-30% (Rodrigues *et al.*, 1991). Segundo Lanzarini (1984, *apud* Caputo & Silva, 1990), a porosidade é secundária, é gerada pela dissolução dos grãos de feldspato e do cimento de calcita e anidrita, ocorrendo variação no grau de empacotamento. Os reservatórios são estruturados por falhas.

As rochas selantes são caracterizadas pelos evaporitos da Formação Carauari constituídos por halita e anidrita que se distribuem amplamente em especial sobre os altos de Carauari e Purus.

A fase principal de geração e expulsão do óleo teria ocorrido durante o Triássico e estaria associada às intrusões diabásicas seguidas de uma migração secundária por falhas preexistentes. Um mecanismo de remigração e acumulação podem ter ocorridos durante formação de trapas estruturais durante o evento Juruá.

O trapa é essencialmente do tipo estrutural, na forma de anticlinais associados a falhas reversas relacionadas ao Megacisalhamento do Solimões (Caputo & Silva, 1990).

Através de uma carta de eventos proposta por Mello *et al.* (1994), é possível a elucidação dos processos e elementos essenciais para a consolidação do sistema petrolífero Jandiatuba-Juruá (!) (figura 2.6).

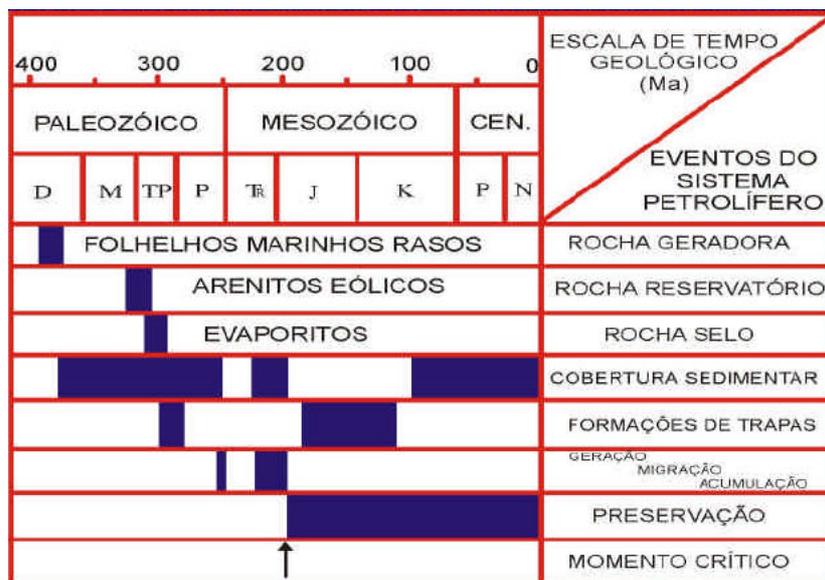


Figura 2-6. Carta de eventos do sistema petrolífero Jandiatuba-Juruá (!) da Bacia do Solimões (Mello *et al.*, 1994).

As amostras provenientes da Bacia do Solimões foram doadas pela PETROBRAS. As amostras de folhelho de calha são da Formação Jandiatuba, principal geradora de petróleo do Sistema Petrolífero Jandiatuba-Juruá (!). Não temos conhecimento da localização exata das amostras de rocha, assim como das amostras de óleo.

2.2 Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar está localizada na porção mais oriental do nordeste do Brasil, e abrange em suas porções, emersa (22.500 km²) e submersa (26.500 km²), parte dos estados do Rio Grande do Norte e Ceará e suas respectivas plataformas continentais. Esta bacia tem limite ao sul, leste e oeste com as rochas do embasamento cristalino, ao norte com o Oceano Atlântico e a noroeste com o Alto de Fortaleza (figura 2.7).

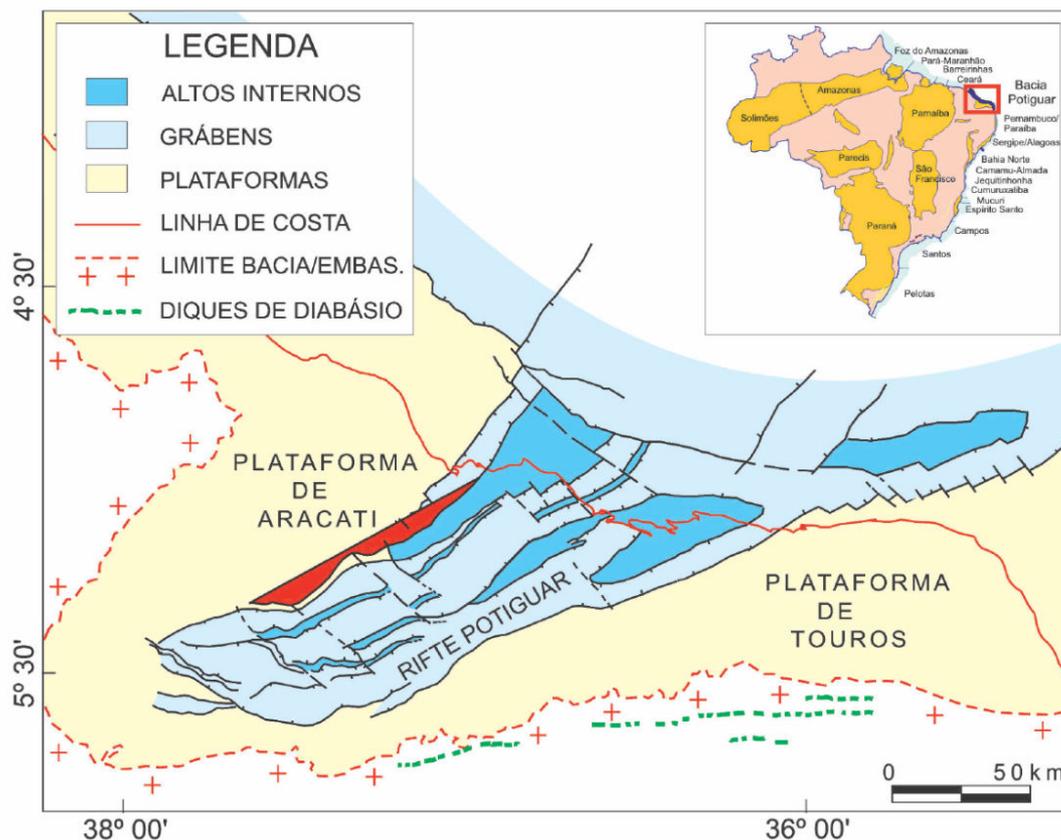


Figura 2-7. Mapa de localização e arcabouço tectônico (Soares & Rosseti, 2005).

A importância econômica da bacia decorre de resultados exploratórios alcançados desde as primeiras descobertas no mar e em terra, respectivamente pelo Campo de Ubarana (1973) e Campo de Mossoró (1979). Atualmente, segundo dados da ANP (dezembro de 2006), a Bacia do Potiguar tem um total de 55 campos de óleo e gás, com volume *in situ* de óleo de 5.330 bilhões de barris e 77.529 MM m³ de gás.

2.2.1 Arcabouço Estrutural

O arcabouço estrutural da bacia é constituído por feições estruturais, relacionadas com os grandes eventos que a afetaram, como: *grabens* e altos internos,

relacionado às fases de estiramento crustal; e plataformas rasas do embasamento e talude, relacionadas à fase de início da deriva continental.

Na porção emersa, os grábens do Apodi, Umbuzeiro, Guamaré e Boa Vista são feições lineares com direção geral NE-SW, e apresentam-se margeados por duas plataformas raras denominadas de Aracati (a oeste) e Touros (a leste) (figura 2.8). Na porção submersa a direção predominante das feições estruturais é NW-SE, em resposta à tectônica transtensional dextral referentes ao processo de separação da abertura do oceano Atlântico Sul. Os altos internos resultam da acomodação na capa de grandes falhas lístricas e consistem em cristas alongadas do embasamento separando os principais grábens (Bertani *et al.*, 1990).

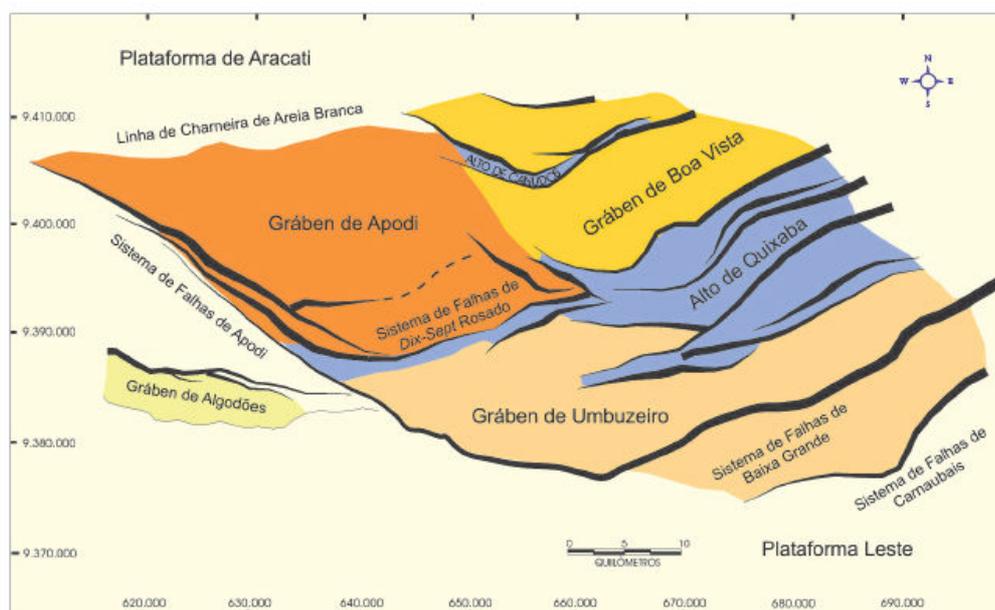


Figura 2-8. Compartimento estrutural do embasamento Bacia do Potiguar segundo Borges, 1993

A origem do Rifte Potiguar insere-se no contexto da evolução da margem equatorial atlântica que teve início no final do Jurássico (Françolin e Szatmari, 1987). São reconhecidos pelo menos três estágios tectônicos importantes ocorridos durante a fragmentação do Gondwana denominados: Sin-Rift I, Sin-Rift II e Sin-Rift III (Matos, 1987; Chang *et al.*, 1988).

O estágio Sin-Rift I (Neojurássico) refere-se ao início da deformação distensional, e resultou na deposição de clásticos em uma ampla depressão denominada Depressão Afro-Brasileira, sem registro na bacia do Potiguar. O estágio Sin-Rift II (Neoberriasiano/Eobarremiano) caracteriza-se pelo desenvolvimento de bacias do tipo

rifte intracontinental controladas por falhas de rejeito normais e de mergulho definido meio-grabens assimétricos. O estágio Sin-Rift III (Neobarremiano/Eoaptiano) é marcado por processo distensivo que resultou na concentração da deformação ao longo da atual margem continental. Neste evento a direção do transporte tectônico mudou de NNW para E-W, com o início da deriva continental. Esta fase está registrada pelos sedimentos da Formação Pendência (Neobarremiana?) e Formação Pescada (Eoaptiana?).

Durante o Neoptiano inicia-se a deposição pós-rifte com a primeira incursão marinha na bacia nessa idade. A seqüência que caracteriza essa deposição é denominada Formação Alagamar composta por sedimentos depositados em ambiente flúvio-deltaico (Membro Upanema) e transicional (Membro Galinhos) separados por um intervalo em que se deu a folhelhos negros e calcilutitos ostracoidais.

2.2.2 Evolução Tectono-estratigráfico

A Bacia Potiguar é uma bacia do tipo rifte, formada a partir do Neojurássico durante a separação das placas sul-americana e africana, compondo o Sistema de Riftes do Nordeste Brasileiro (Matos, 1992). O desenvolvimento da bacia ocorreu sobre um substrato de rochas pré-cambrianas da Província Borborema, que apresenta *trends* estruturais de direção NE, além de um importante sistema de zonas de cisalhamento E-W e N-SW (Lineamento Patos).

A história tectono-sedimentar da Bacia Potiguar pode ser dividida em três estágios principais: Rifte, Transicional e Drifte. O preenchimento sedimentar pode ser entendido a partir da carta estratigráfica de Araripe & Feijó (1994) (figura 2.9).

O estágio Transicional foi marcado por um regime tectônico de relativa calma caracterizado por uma subsidência contínua e mais lenta, responsável pelo afundamento da parte axial do rifte principal e alargamento da bacia. Neste contexto de relativa quiescência tectônica depositaram-se folhelhos e calcários lagunares, com influência marinha, intercalados com arenitos deltáicos, que caracterizam a megassequência transicional representada pela Formação Alagamar. As camadas Ponta de Tubarão (calcilitos), seção superior dessa formação representa a primeira incursão marinha na bacia (Vasconcelos, 1995). Falhas do estágio Rifte reativaram-se e afetaram a seqüência sedimentar do início do estágio Transicional

O estágio Drifte é caracterizado pela deposição de uma seqüência sedimentar marinha. O regime tectônico foi marcado por subsidência termal e compensação isostática, típico de ambiente de margem passiva. A sedimentação na bacia durante a deriva continental pode ser dividida em duas fases: transgressiva do Albiano ao Eocampaniano, e regressiva do Neocampaniano estendendo-se até o Holoceno.

A fase deposicional transgressiva é representada por arenitos grosseiros a médios interdigitados e sobrepostos por folhelhos transicionais a marinhos e carbonatos de plataforma rasa. Essas seqüências englobam rochas das formações Açú, Ponta de Mel, Jandaíra e Quebradas, cuja superfície de inundação máxima corresponde a folhelhos do Membro Porto do Mangue (neocenomanianos) da Formação Quebradas.

As seqüências regressivas são compostas pelas formações Tibau, Guamaré e Ubarana, que correspondem a arenitos de leques costeiros, carbonatos de plataforma e talude e folhelhos marinhos profundos de talude, respectivamente (Araripe & Feijó 1994).

2.2.3 Sistema petrolífero

Os sistemas petrolíferos caracterizados na Bacia Potiguar são: sistema petrolífero Pendência (!) e Alagamar-Açú (!). O Sistema Petrolífero Pendência é efetivo na porção terrestre da bacia e o Sistema Petrolífero Alagamar-Açú alcançam condições de geração apenas na porção submersa da bacia.

O Sistema Petrolífero Pendência possui gerador e reservatório inclusos na Formação Pendência. A Formação Pendência foi bem detalhada por Araripe & Feijó (1994). Caracteriza-se por conter arenitos finos, médios e grossos, cinza-esbranquiçado,

com intercalações com folhelho e siltito. Esta unidade depositou-se preferencialmente em baixos estruturais que foram sincrônicos a sua deposição, onde se pode verificar o decrescimento granulométrico das falhas em direção ao depocentro. O ambiente foi interpretado por Della Fávera *et al.* (1992) como sistemas flúvio-deltaicos associados a falhas e que progradam para pelitos lacustres.

Os folhelhos lacustres da formação supracitada foram atribuídos como rocha geradora do Sistema Petrolífero Pendência. A rocha geradora apresenta querogênio tipo I e teores de carbono orgânico entre 2% a 4%. Os reservatórios são arenosos com porosidade entre 18 a 24% atribuídos também a Formação Pendência (Milani & Araújo, 2003).

O trapa para esse sistema é essencialmente estrutural associado a blocos falhados e zonas de transferências, mas também estratigráfico como ocorre nos arenitos turbidíticos tri-dimensionalmente envoltos por folhelhos.

O Sistema Petrolífero Alagamar-Açu é representado pela geradora na Formação Alagamar e reservatórios da Formação Açu.

A Formação Alagamar é constituída por três membros (Araripe & Feijó, 1994): Membro Upanema (basal), as Camadas Ponta de Tubarão (nível intermediário) e o Membro Galinhos (topo). O Membro Upanema caracteriza-se por arenito fino a grosso, cinzento e com intercalações de folhelho cinza-esverdeado. As Camadas Ponta do Tubarão são constituídas por calcarenitos e calcilitos ostraicoidais e folhelhos euxínicos, e o Membro Galinhos é predominantemente pelítico com folhelhos cinza-escuro e calcilito. Os sistemas deposicionais são interpretados como flúvio-deltaico (Upanema), lagunar (Ponta de Tubarão) e nerítico (Galinhos).

Os geradores neste sistema são folhelhos marinho-evaporíticos com querogênio tipo I e II contendo teores de carbono orgânico de até 6%, e espessura máxima de 200 m (Milani & Araújo, 2003). Esses folhelhos alcançam condições de geração apenas na porção submersa da bacia, o que implica em processos de migração a longa distância por *carrier beds* e superfície de discordância.

O reservatório principal são os arenitos da Formação Açu. Esta formação é constituída por camadas de arenito médio a muito grosso intercalado com folhelho e argilito (prováveis selos). Foram identificados sedimentos provenientes de leques

aluviais e de sistemas fluviais entrelaçados, meandantes e uma transgressão estuarina (Araripe & Feijó, 1994).

As duas amostras de óleo provenientes da Bacia Potiguar foram doadas pela PETROBRAS. Não temos conhecimento da localização exata das amostras de rocha, assim como das amostras de óleo.

2.3 Bacia de Campos

A Bacia de Campos está situada no litoral no Estado do Rio de Janeiro, Sudoeste do Brasil. Abrange uma área de aproximadamente 100.000 Km² até a batimetria de 3.500 m, sendo que desse total cerca de 500 km² apenas localiza-se na porção terrestre da bacia. Limita-se a norte com a Bacia do Espírito Santos pelo Alto de Vitória, e a sul com a Bacia de Santos pelo Alto de Cabo Frio (figura 2.10).

Economicamente, a Bacia de Campos é a maior produtora de petróleo do país, tendo completado em 2007, trinta anos de produção e ainda é responsável por cerca de 80% da produção de petróleo pela Petrobras no Brasil. A produção anterior de 1.49 milhões de barris de óleo e 22 milhões de metros cúbicos de gás, por dia, evoluiu em 2010 para o patamar de 1,8 milhões de barris de óleo por dia e 34,6 milhões de metros cúbicos de gás (fonte PETROBRAS).

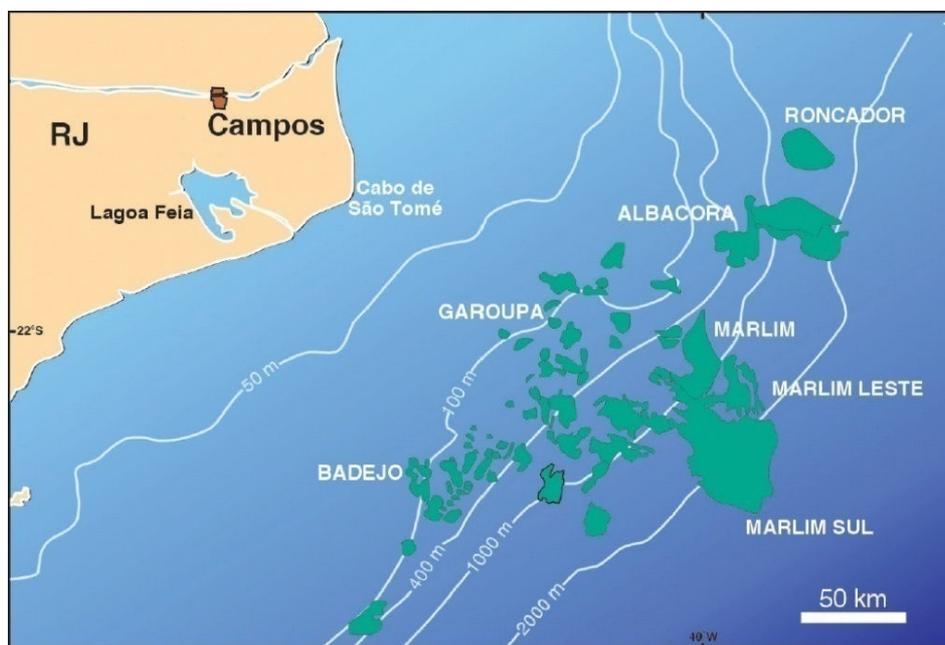


Figura 2-10. Localização da Bacia de Campos e seus campos exploratórios de petróleo.

2.3.1 Arcabouço Estrutural

Segundo Guardado *et al.* (1989) o arcabouço da Bacia de Campos pode ser dividido em dois elementos estruturais, típicos de uma bacia marginal divergente: uma fase rifte com estruturas extencionais como falhas normais de alto ângulo; e estruturas de sobrecarga como falhas lítricas afetando sedimentos pós-sal.

A fase rifte é caracterizada pelo desenvolvimento de horsts, grábens e meio-grábens limitados por falhas orientadas preferencialmente na direção SW-NE. Dentre as feições positivas destaca-se o Alto de Badejo, além do desenvolvimento dos mais proeminentes baixos de Corvina-Parati e São João de Barra (flancos do Alto do Badejo), onde se concentram os principais depocentros lacustrinos (Guardado *et al.*, 1989).

Após um relativo período de quiescência tectônica durante o Aptiano (Andar Alagoas), estabeleceu-se uma tectônica adiastrófica (no Albiano) relacionada a movimentação de sal (halocinese), originada pela sobrecarga sedimentar e basculamento da bacia, resultado na formação de almofadas (pillows) de sal. Este processo contribuiu para o desenvolvimento de falhas que controlam a formação de trapas para acumulação de hidrocarboneto na Bacia de Campos.

2.3.2 Evolução Tectônica-estratigráfica.

A origem da Bacia de Campos está relacionada à ruptura da crosta continental do Gondwana Ocidental, como resultado da atuação de esforços distensivos no Eocretáceo (Dias *et al.*, 1990) com a produção de um sistema de *rift valleys* alongados SW-NE, onde se desenvolveram *horsts* e grábens.

Em geral a bacia pode ser compartimentada em três grandes unidades com características tectono-sedimentares distintas: Seqüência Rifte (continental), englobando os basaltos da Formação Cabiúnas e a parte dos sedimentos continentais da Formação Lagoa Feia; Seqüência Transicional, caracterizada pela deposição de evaporitos; e Megasseqüência Marinha com deposição marinha franca afetada pela intensa tectônica adiastrófica.

A evolução da bacia iniciou-se com rifteamento associado à intensa atividade vulcânica que resultou em um grande volume de lavas basálticas representadas pela Formação Cabiúnas datadas com o método K-Ar entre 122 ± 5 e 134 ± 4 Ma (Thomas

Filho, 1984 *apud* Dias *et al.*, 1990). Sobre os basaltos Cabiúnas estão rochas da Formação Lagoa Feia, caracterizada por conglomerados com clastos de basalto, arenito, folhelhos ricos em matéria orgânica e coquinas constituído por depósitos de carapaças de pelecípodés. Esse pacote sedimentar define um ambiente lacustre com sedimentos siliciclásticos e carbonáticos depositados em lagos tectonicamente restritos.

A seqüência Transicional foi marcada pelo estágio inicial da separação das placas Sul-americana e Africana. A circulação de água era restrita devido ao estreito canal, além de um clima predominantemente semi-árido/árido, que propiciou altas taxas de evaporação. A associação desses fatores com atividade tectônica menos intensa favoreceu a deposição de pacotes evaporíticos do Membro Retiro (Fm. Lagoa Feia). Essa seqüência evaporítica repousa sobre uma forte discordância na porção superior da Formação Lagoa Feia.

A movimentação do sal do depósito evaporítico foi responsável pela formação de estruturas como falhas lítricas menores e diápiros salinos, que têm grande importância na indústria petrolífera devido à formação de trapas e selos (Guardado *et al.*, 1989).

A Megasseqüência Marinha é caracterizada pelo afastamento dos continentes sul-americano e africano em centenas de quilômetros com a entrada maciça da água do mar, e clima árido. Com a astenosfera ainda próxima da superfície, estabeleceu-se uma plataforma carbonática, pois a temperatura da água favoreceu a proliferação de organismos com carapaças (Spadini *et al.*, 1988).

Nessas condições são depositados os sedimentos da Formação Macaé. A Formação Macaé é caracterizada pela deposição de calcarenito e calcirrudito oolíticos localmente dolomitizado (Membro Quissamã), além de margas, folhelhos e calcilitos do Membro Outeiro e arenitos turbidíticos do Membro Namorado. O Membro Goitacás representa na Formação Macaé as litofácies mais próximas, sendo formadas por arenitos e conglomerados mal selecionados.

Neste período, na transição do Eoalbiana/Mesoalbiana, tem-se o primeiro registro do desenvolvimento da tectônica relacionada à movimentação do sal, resultando na formação de almofadas de sal.

No Eoturiano/Neopaleoceno marcam a fase oceânica com o estabelecimento do ambiente marinho profundo a batial e diminuição da intensidade da movimentação halocinética, com a deposição do Grupo Campos. O Grupo Campos recobre discordantemente a Formação Macaé com a deposição de sedimentos proximais, arenoconglomerático-carbonático da Formação Emborê, que gradam a folhelhos nas porções distais da Formação Ubatuba. A Formação Ubatuba compreende milhares de metros de espessura de pelitos, especialmente folhelhos e margas com intercalação de arenitos turbidíticos do Membro Carapebus (Rangel *et al.*, 1994).

2.3.3 Sistema Petrolífero

O principal sistema petrolífero caracterizado na Bacia de Campos é o Sistema Petrolífero Lagoa Feia-Carapebus (!), onde o gerador é representado folhelhos calcíferos da Formação Lagoa Feia, e os reservatórios são arenitos turbidíticos do Membro Capapebus.

A rocha geradora é caracterizada por folhelhos depositados em ambiente salobro na fase rifte da bacia, com teores de carbono orgânico podendo chegar a 9%, espessura máxima de 300 m (Guardado *et al.*, 2000) querogênio tipo I (Milani & Araújo, 2003).

As rochas-reservatório estão posicionadas em diversos horizontes estratigráficos, desde os basaltos fraturados do substrato da bacia, coquinas na seção rifte, carbonatos do cretáceo e terciário e corpos turbidíticos posicionados em diversos níveis estratigráficos, alguns deles bastante rasos, situados próximo ao fundo do mar.

A denominação aqui empregada – Lagoa Feia–Carapebus – faz referência ao gerador e aos reservatórios localizados no nível estratigráfico mais elevado, ocorrendo outros em posições mais inferiores, como acima mencionado. Para a seção pós-sal, a migração secundária deu-se por falhas normais de geometria lítrica que, como dutos para níveis estratigráficos mais elevados, se abastecem de petróleo ao encontrarem “janelas” abertas na camada evaporítica; estas lacunas estratigráficas foram originadas pelo fluxo sedimentar no sentido das regiões mais profundas, situadas a leste em direção ao mar profundo. Os reservatórios mais significativos da bacia são os turbiditos arenosos da Formação Carapebus, do neo-Cretáceo e Terciário, capeados por folhelhos da Formação Ubatuba.

As trapas desenvolveram-se associadas à evolução da halocinese sin-sedimentar na bacia, de tal sorte que incluem um caráter misto estrutural-estratigráfico.

Os óleos da Bacia de Campos apresentam densidade entre 14° e 32° API (Mello et al., 1994), definindo misturas entre petróleos biodegradados e outros não submetidos à destrutiva ação bacteriana. As misturas foram consequência de sucessivos pulsos de migração secundária ao longo do tempo (Guardado *et al.*, 2000).

As quatro amostras de óleo provenientes da Bacia Campos foram doadas pela PETROBRAS. Não temos conhecimento da localização exata das amostras de rocha, assim como das amostras de óleo.

Capítulo 3

3 Estado da Arte- Sistemas Re-Os e Sm-Nd

Este capítulo trata-se de uma revisão bibliográfica com o objetivo de esclarecer e relembrar alguns importantes conceitos para um melhor entendimento do trabalho como um todo.

3.1 Sistema Isotópico Re-Os

O sistema isotópico Re-Os é baseado no decaimento- β de um dos isótopos de Re (^{187}Re), originando em seu lugar um isótopo de Os (^{187}Os), com meia vida de cerca de 43 Ga e constante de desintegração de $1,666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$.

Rênio e o Ósmio são elementos com afinidades calcófilas, siderófilas e organófilas, o que faz do sistema Re-Os uma ferramenta geocronológica e isotópica distinta dos sistemas isotópicos que usam elementos litófilos tais como Nd, Sr, Pb, potencialmente fornecendo informações que são complementares àquelas reveladas por esses sistemas. O comportamento organofílico pode ser verificado nos trabalhos de Selby & Creaser (2005) e Selby *et al.* (2006), como uma característica bastante peculiar.

3.1.1 Geoquímica e sistema isotópico

O rênio possui dois isótopos naturais, ^{185}Re (37,4%) e ^{187}Re (62,6%), sendo o primeiro estável e o segundo decai por emissão β para ^{187}Os . O elemento ósmio possui sete isótopos naturais sendo que ^{186}Os e ^{187}Os são derivados do decaimento de ^{190}Pt e ^{187}Re respectivamente.

O Rênio e o Ósmio são elemento do grupo da platina possuindo características siderófilas e calcófilas. Esses elementos foram concentrados quase que exclusivamente no núcleo durante a diferenciação planetária, com menor acumulação no manto e na crosta. O fato de o ósmio ser um elemento compatível, durante a diferenciação do manto, este ficou retido no manto residual, enquanto o rênio, elemento incompatível, é removido na fusão do manto devido ao seu grau de partição. Devido a essas características o Os é geralmente depletado na crosta e o Re é ligeiramente enriquecido, apresentando altas razões Re/Os. O fracionamento, tanto do isótopo pai quanto do filho (radiogênico) durante a fusão do manto e o subsequente crescimento radiogênico do

^{187}Os permite a utilização do sistema Re-Os como uma ferramenta geocronológica capaz de determinar idades de fenômenos/eventos extremamente antigos e jovens (poucos milhões de anos) devido a longa meio-vida do Re.

Nos sistemas isotópicos, a composição isotópica mensurada é geralmente comparada com o reservatório mantélico através do tempo geológico, a semelhança do que ocorre nos sistemas Sm-Nd e Rb-Sr. O ósmio radiogênico (^{187}Os) é normalizado para ^{188}Os e a composição radiogênica isotópica apresenta razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Shirey & Walker, 1998).

Os reservatórios do manto e crosta possuem composições isotópicas distintas e podem ser determinadas pelo valor de γ_{Os} . O gama Os é determinado pela expressão:

$$\gamma_{\text{Os}} = \{[(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os amostra}_{(t)}) / (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(t)})] - 1\} \times 100$$

onde ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os amostra}_{(t)}$) representa a razão corrigida a partir da idade da amostra. Dessa forma, a composição isotópica da amostras é comparada com a composição do manto de mesma idade.

A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto para qualquer idade pode ser calculada pela fórmula:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(t)} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(i)} + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os manto} (e^{\lambda(4.588\text{E}9)} - e^{-\lambda t})$$

o qual define a evolução do manto (CHUR) da terra em termos de Re-Os.

Pra calcular o γ_{Os} e a idade modelo é necessário determinar a inclinação da reta que define o crescimento do ^{187}Os no manto como resultado do decaimento do Re. Dessa forma deve-se seguir três parâmetros:

1. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial do manto $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(i)}$
2. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto hoje $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(t=0)}$
3. A razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ do manto.

A razão inicial do manto ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os manto}_{(i)}$) foi obtida através de várias análises de siderólitos (meteorito de ferro) datadas em 4.56 Ga e intervalo de 0,09524 a 0,09604 (Chen *et al.*, 1998). Em geral, é utilizado com maior frequência o valor de

0,09531, determinado pelos siderólitos identificados como IIIA (Shirey e Walker, 1998).

As estimativas para $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ manto_(t=0) foram determinadas através das razões de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ obtidas recentemente em meteoritos condríticos com valores de 0,1262 – 0,1286 (Walker *et al.*, 2002). Com a utilização dos dados supracitados, as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ são calculadas resultando em valores 0.40186 (Shirey & Walker.,1998) e 0,4353 (Meisel *et al.*, 2001).

A idade modelo (T_{MA}) são análogas às idades modelos do manto depletado (T_{DM}) para os sistema Rb-Sr e Sm-Nd. A idade modelo pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$T_{MA} = (1/\lambda)^* \ln\left\{\frac{(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{manto}(t=0)} - (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{amostra}(t=0)}}{(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_{\text{manto}(t=0)} - (^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_{\text{amostra}(t=0)}} + 1\right\}$$

A partir de análises de Re-Os junto à aplicação da técnica da isócrona mineral ou rocha total, pode-se obter a idade bem como o Os inicial utilizando a formula:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{medido}} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_i + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} (e^{\lambda t} - 1).$$

3.1.2 Avanços Analíticos

Apesar de ser uma ferramenta com grande potencial geoquímico, a aplicação da metodologia era limitada pelas dificuldades analíticas referentes ao método. Uma das dificuldades analíticas estava relacionada ao elevado potencial de ionização do Os (ca. 9eV) que impedia a formação de íons positivos de Os em quantidades suficientes para obtenção de dados precisos pelos métodos convencionais de ionização termal (TIMS). A utilização de técnicas de ionização secundária como RIMS e SIMS tornou-se então uma alternativa.

Entretanto, durante a década de 90, a descoberta de que o ósmio emite espécies iônicas moleculares (OsO_3^-) de forma eficiente, permitindo a formação de feixes iônicos mais intensos, e conseqüentemente as maior precisão nos resultados das análises. Os avanços em N-TIMS, na década passada, permitiram a aplicação do sistema isotópico rênio e ósmio em muitas situações geológicas que anteriormente não eram possíveis. Na figura 3.1 é possível comparar a precisão dos dados que foram obtidos através de dois tipos de metodologia RIMS E N-TIMS.

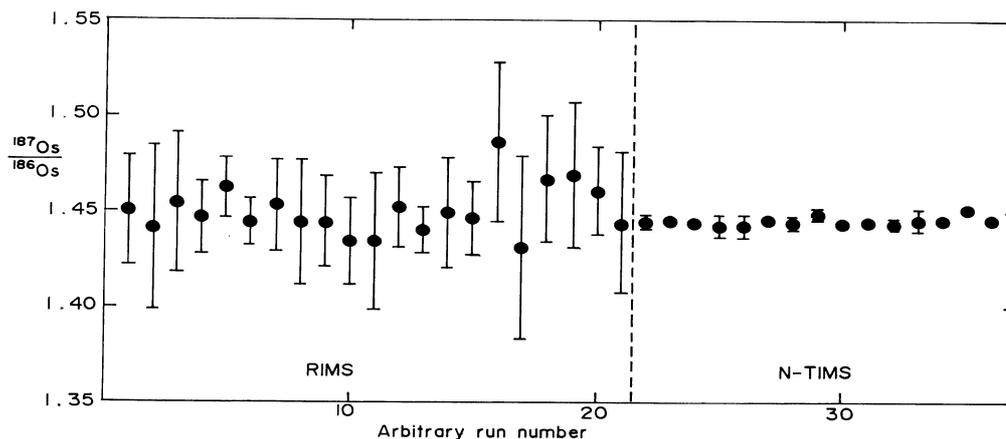


Figura 3-1. Comparação entre as precisões analíticas usando RIMS e N-TIMS (Volkening *et al.*, 1991).

No método N-TIMS o ósmio é mensurado como óxidos (OsO_3) utilizando filamentos de platina, inserindo-se sal de Bário na amostra para aumentar a emissão de íons negativos. A formação dos óxidos de ósmio é também favorecida com injeção de oxigênio dentro da fonte. O mesmo método é usado para análises de rênio que formam ReO_4^- , embora nelas sejam utilizados filamentos de Níquel. Essa metodologia gera quantidades suficientes de íons para realizar leituras analíticas em detector Faraday a partir de nanogramas de rênio e ósmio (Creaser *et al.*, 1991).

Outra dificuldade analítica era conseguir equilibrar a amostra e a solução traçadora (*spike*) seguindo os métodos de dissolução convencionais. Sendo altamente voláteis os óxidos de Os se desprendiam da solução antes mesmo que o *spike* equilibrasse com a amostra em dissolução. Esse problema foi solucionado com a utilização de *Carius Tube* completamente selados, dentro do qual a dissolução da amostra é realizada em sistema fechado, impedindo a perda de óxidos de Os (Shirey & Walker, 1995).

3.1.3 Aplicações

A partir dos avanços analíticos ao longo dos últimos anos, vem sendo possível obter dados precisos e confiáveis com a aplicação do método Re-Os em diversas situações geológicas, o que levou à instalação e uso rotineiro do método em um número crescente de laboratórios no exterior. As principais aplicações do método estão enumeradas abaixo:

- (i) Datação direta de sulfetos de depósitos minerais;

- (ii) Investigação da evolução de sistemas de rifte na crosta e no manto subjacente através do estudo de xenólitos do manto trazidos por magmas basálticos ou kimberlíticos (uma vez que Os é um elemento altamente compatível no manto);
- (iii) Datação de seqüências de rochas ultramáficas e máficas;
- (iv) Datação direta de amostras de ouro;
- (v) Datação direta de folhelhos negros;
- (vi) Datação direta da geração de petróleo.

Dentre os itens supracitados, são de especial importância para a indústria do petróleo, aquelas que permitem datar rochas ricas em matéria orgânica e definir a idade absoluta da geração do petróleo. O rápido incremento no conhecimento das aplicações, limitações e sistemática do sistema Re-Os, em especial quando aplicado a sedimentos clásticos finos ricos em matéria orgânica e petróleo, faz dessa nova metodologia uma ferramenta.

Datações de rochas geradoras de óleo e gás contribuem de forma importante para a análise de bacias, compreensão de sistemas petrolíferos, para a calibração da escala do tempo geológico e mesmo para o entendimento da evolução da composição isotópica de Os da água do mar durante o Fanerozóico.

Já existe conhecimento básico a respeito dos efeitos de processos tais como maturação de hidrocarbonetos, intemperismo e metamorfismo de baixo grau em sedimentos finos ricos em matéria orgânica (Hannigan & Peucker-Ehrenbrink, 2004). Por exemplo, sabe-se que a maturação dos hidrocarbonetos não afeta a habilidade do geocronômetro Re-Os de datar folhelhos negros e que o intemperismo de folhelhos negros ocasiona a perda substancial de Os para a água do mar, constituindo-se talvez no principal processo que fornece Os para os oceanos (Hannigan & Peucker-Ehrenbrink, 2004).

3.1.4 Datação dos eventos geradores

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos cujos componentes principais são os hidrocarbonetos além de compostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre. Elementos traços como níquel, vanádio e o molibidênio também estão presentes em proporções de partes por milhão. Segundo Selby & Creaser (2005) os elementos Re e

Os ocorrem no óleo, como elementos traços, mas em proporções menores do que os elementos supracitados. Em petróleo o rênio em geral apresenta concentrações na ordem de ppb e o Os na ordem de ppt. Estudos mostram que Re apresenta um comportamento organofílico formando complexos aminoácidos. A natureza organofílica é explicada em artigos recentes que reportam estudos sobre matéria orgânica (Miller, 2004; Selby & Creaser, 2005; Selby *et al.*, 2006).

Pesquisas atuais sobre o sistema Re-Os mostram a viabilidade da aplicação da nova metodologia em rochas sedimentares ricas em matéria orgânica (folhelho negro) e petróleo, visto que esses elementos são encontrados em quantidades consideráveis nas rochas geradoras e no óleo. Sendo assim o decaimento de Re para Os torna este sistema uma ótima ferramenta geocronológica.

O trabalho pioneiro (Poplavko *et al.*, 1975) apresentou concentrações de rênio entre 5-200 ppb em amostras de petróleo leve e pesado provenientes das províncias da Rússia e Ásia. No entanto, a relação entre o conteúdo de Re e as propriedades do petróleo era desconhecida. Amostras de óleo do Reino Unido também exibiram abundâncias de Re em ppb entre 0,9-2,1 ppb, juntamente com alguns elementos do Grupo da Platina (Woodland *et al.*, 2001).

As primeiras verificações de que o elemento ósmio ocorria em abundâncias em torno de 60-1500 ppt, e razões isotópicas de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ igual a 0,1318-0,9946, foram em amostras de petróleo proveniente da Bacia de Paris (Barre *et al.*, 1995). Selby e Creaser (2005) mostram em trabalho realizado em amostras dos depósitos de Alberta, Canadá, que os intervalos de ocorrência de Re (2-50 ppb) e Os (34-288 ppt) são similares aos intervalos observados nas amostras da Bacia de Paris.

O fato das razões Re/Os nas rochas geradoras (ricas em matéria orgânica) e nos hidrocarbonetos apresentarem similaridades indicam que o Re e o Os são herdados da rocha fonte durante a geração do petróleo, e não das unidades crustais durante a migração (Selby & Creaser, 2003). A maturação dos hidrocarbonetos não afeta o sistema Re-Os na rocha fonte, como foi demonstrado nas análises de rocha da Formação Exshaw – Canadá – (Creaser *et al.*, 2002). Dessa forma, a geração do óleo pode representar um evento re-homogeneizador que faz com que Re e Os saiam da rocha geradora e se agreguem ao petróleo gerado, iniciando um novo relógio isotópico a partir do momento de geração.

Como no sistema Re-Os as idades são obtidas através da construção de isócronas, um dos requisitos para estabelecer a idade de geração dos hidrocarbonetos é que as amostras sejam co-genéticas, ou seja, devem ter a mesma razão inicial de Os, não havendo distúrbio como ganho ou perda de Re e/ou Os desde a sua formação.

Análises realizadas em amostras de petróleo de diferentes depósitos mostram que as concentrações de Re e Os são associadas à ocorrência de asfalteno (Selby *et al.*, 2006). Óleos leves com menos de 1% de asfalteno não apresentam quantidades mensuráveis de Re e Os. A porcentagem do rênio e do ósmio da fração asfáltica é de 83% e na fração malteno é de 14% (figura 3.2), similar a distribuição dos elementos traço como o vanádio e o molibdênio. O rênio e o ósmio podem estar presentes como complexos metaloporfirinas.

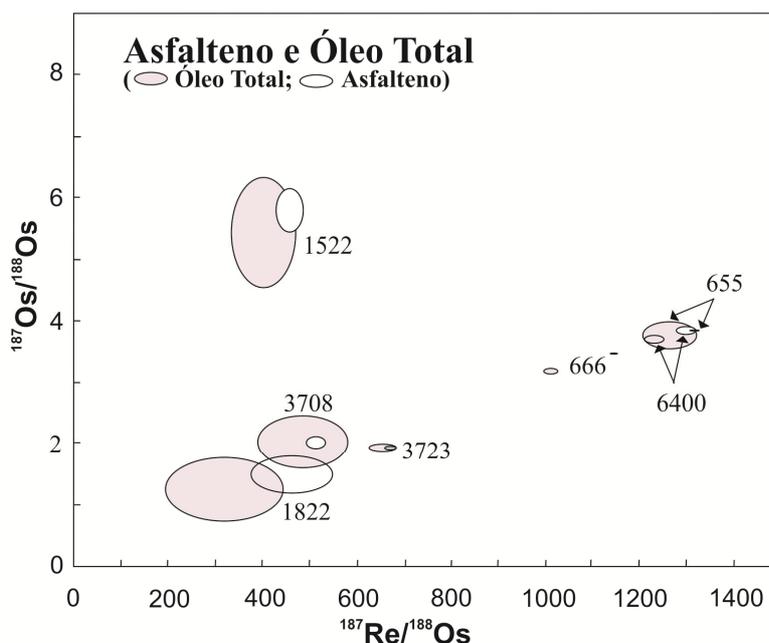


Figura 3-2. O gráfico mostra que a incerteza nas análises de amostra de rocha total é bem maior quando analisada somente a porção asfáltica (Selby *et al.*, 2006).

Através dessas descobertas alguns trabalhos foram conferidos nesta área de pesquisa, com o objetivo de datar a geração do petróleo. Selby & Creaser (2005) estabeleceram o tempo de alocação do petróleo em depósitos de areia de Alberta, Canadá, em 112 ± 5.3 Ma através do sistema Re-Os (figura 3.3). Este estudo auxiliou na

elucidação da história de geração e migração do óleo, além de apresentar razões e características bastante similares para as diversas amostras de óleo, suportando a teoria de que as amostras seriam de uma mesma fonte.

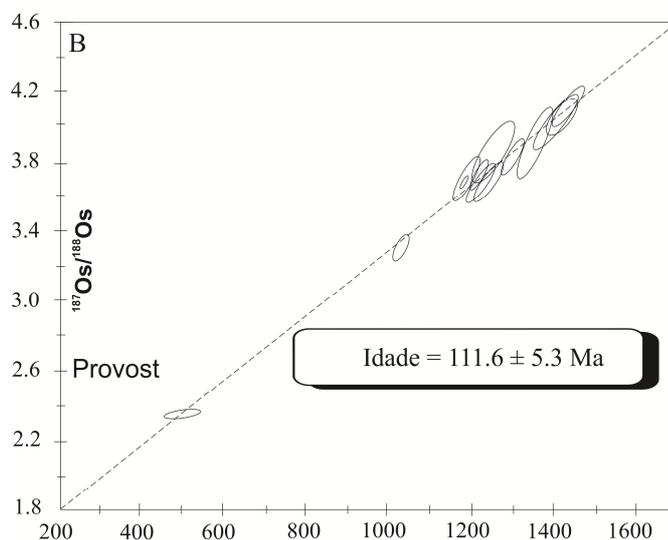


Figura 3-3. Isócronas Re-Os de amostras de óleo de depósito de Alberta Sands (Selby & Creaser , 2005).

3.2 Sistema Isotópico Sm-Nd

O samário e neodímio são elementos terras raras pertencentes ao grupo IIIB da tabela periódica. Formam íons com carga 3+ e apresentam raio atômico 1.04 Å (Sm) e 1.08 Å (Nd).

O Neodímio é mais leve que o Samário e, portanto, mais incompatível. Assim um líquido resultante de fusão parcial terá mais Nd que Sm e a razão Sm/Nd será menor que a razão inicial da fonte. Uma vez alojado na crosta, o magma e seus produtos dificilmente apresentarão modificação significativa nas razões Sm/Nd, mesmo sendo afetados por metamorfismo, hidrotermalismo e intemperismo.

O fato de ambos serem elementos incompatíveis quando comparado aos demais elementos terras raras, o Sm e o Nd se acumulam nas fases mais tardias durante a cristalização de um magma. Rochas derivadas por fusão do manto têm razões Sm/Nd mais elevadas do que rochas geradas por fusão de material crustal. Baixas razões Sm/Nd

indicam padrões de enriquecimento em Terras Raras Leves, enquanto altas razões Sm/Nd indicam padrões de depleção em relação às Terras Raras pesadas.

Ao longo da história evolutiva da Terra, a contínua extração de magmas por fusão parcial do manto superior permitiu a incorporação de elementos com raios iônicos grandes como o K, Rb, U, Th, Ba e os Terras Raras na crosta. Houve empobrecimento do manto superior nestes elementos, gerando-se um "manto empobrecido" (DM- "depleted mantle"), em relação a um manto primordial uniforme, cuja razão Sm/Nd é igual à dos meteoritos condriticos (CHUR- "chondritic uniform reservoir") (DePaolo, 1988). Neste modelo admite-se uma evolução uniforme para a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Através de um parâmetro conhecido por ϵ_{Nd} pode-se inferir sobre a origem e o tempo de residência crustal do material estudado.

Caso o material analisado apresente razão Sm/Nd mais alta que o CHUR, com ϵ_{Nd} positivo, poderá ter sido originado do manto depletado. No caso de ϵ_{Nd} negativo, infere-se uma origem na crosta. O tempo de residência crustal será tanto maior quanto mais negativo for ϵ_{Nd} . Idades modelo (T_{DM}) podem ser calculadas com base no modelo de evolução acima descrito e interpretadas como marcadoras do tempo de residência crustal dos materiais que a compõem.

A datação através do método Sm-Nd baseia-se no decaimento radioativo do ^{147}Sm para o isótopo ^{143}Nd , e é realizada a partir de análises em minerais individuais e em rocha total, permitindo a obtenção de diagramas isocrônicos. Como premissa, necessita-se que os minerais tenham variadas razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. A idéia básica do método é a de que todos os minerais de uma rocha tinham valores iguais para a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em um momento passado, e razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ diferentes. Com o passar do tempo o decaimento do ^{147}Sm para ^{143}Nd , ocorre o aumento na razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. No tempo presente é possível determinar estas razões e construir isócronas que fornecem a idade de cristalização das paragêneses minerais de uma rocha.

3.2.1 Aplicação em rochas sedimentares

As rochas sedimentares detríticas se formam pelo retrabalhamento de rochas crustais pré-existentes de idades variadas. Resultados isotópicos pelo método Sm-Nd em sedimentos finos têm a capacidade de informar a respeito das características médias das suas fontes, como: o tempo de residência crustal médio; fonte dos sedimentos e proveniência do material sedimentar.

O método apresenta a particularidade de envolver dois elementos terras-raras leves, o que resulta em pequeno fracionamento entre Sm-Nd frente aos mais variados processos geológicos envolvidos na formação dos estratos sedimentares (intemperismo, erosão, transporte e sedimentação/diagênese). Assim, esses processos não ocasionam modificações significativas na razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ dos sedimentos, o que permite o cálculo de idades modelo, que representam as idades modelo médias das fontes dos sedimentos (Turner *et al.*, 1993; Huhma, 1987; Pimentel *et al.*, 2001).

A metodologia tem sido empregada com sucesso em sedimentos detríticos finos com ou sem matéria orgânica (Pimentel *et al.*, 2001, Dantas *et al.*, 2002). Em amostras de sedimentos detríticos da Bacia Potiguar, por exemplo, as idades modelo (T_{DM}) mostraram progressiva mudança em direção a valores mais jovens à medida que se sobe na coluna estratigráfica (Dantas *et al.*, 2002).

3.2.2 Aplicação em petróleo

A determinação dos elementos traços contidos no petróleo pode ser mais uma ferramenta para a exploração de óleo. O conhecimento desses elementos pode trazer informações sobre a origem e migração do óleo. Sendo o samário e o neodímio preservados como traços nos hidrocarbonetos em quantidades mensuráveis (Manning *et al.*, 1991), é possível que este sistema isotópico seja uma boa ferramenta para auxiliar na compreensão da gênese do petróleo e seu ambiente tectônico de formação. Estudos anteriores observaram que o sistema isotópico radiogênico Sm-Nd pode permanecer preservado no betume, óleo cru e no querogênio, desde que o sistema esteja fechado da geração a migração do petróleo.

No entanto a avaliação dos resultados ainda é bastante limitada devido a uma série de implicações no conhecimento do comportamento do sistema isotópico Sm-Nd nos mecanismos de geração e migração do petróleo. Bros *et al.* (1992) mostra que pode ocorrer um equilíbrio isotópico entre minerais de argila autigênica na água de formação, rocha fonte e petróleo. Esse mecanismo de troca química entre a fase silicática e o petróleo ainda não é completamente compreendido. Manning *et al.* (1991) mostra que as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ do óleo obtido por hidropirólise eram idênticas as da sua respectiva rocha fonte, sugerindo que o isótopo de Nd no querogênio está em equilíbrio com a fase silicática da rocha. O autor também reporta sobre as baixas concentrações de Sm e Nd

em óleo e nas frações de óleo, associando as baixas concentrações a retenção dos metais na migração primária ou a não alocação desses metais na expulsão dos hidrocarbonetos.

A razão Sm/Nd após a migração secundária do óleo são similares as encontradas em sua rochas fontes, mas quando o óleo passa por um extensiva migração secundária a razão tende a ser maior. O aparente enriquecimento de Sm ou depletação do Nd pelo processo de migração ainda não é entendido (Manning *et al.*, 1991).

3.3 Sistema Petrolífero

Este tópico tem o objetivo de sumarizar os principais conceitos relativos à formação dos sistemas petrolíferos e dos processos de geração, migração e acumulação do petróleo nas rochas sedimentares, além de versar sobre a geoquímica do óleo e a correlação óleo-rocha fonte.

3.3.1 Composição do Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, com cheiro bastante característico, cor variando de negro a marrom claro e menos denso que a água.

O petróleo é uma mistura complexa de gás, líquido e sólido de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos que ocorrem naturalmente na Terra (Magoon & Dow, 1994). Quando ocorre em estado líquido é denominado óleo cru. O condensado é a mistura de hidrocarbonetos no estado gasoso em subsuperfície e que se torna líquido em superfície. Já o gás natural é a fração dos hidrocarbonetos que ocorre em estado gasoso. O termo hidrocarboneto é comumente utilizado pela indústria do petróleo indicando óleo cru ou gás natural (Peters & Cassa, 1994).

O petróleo é constituído por cerca de 99% de componentes orgânicos e menos de 1% de componentes inorgânicos metálicos. Sua composição inorgânica apresenta-se sob forma de compostos organo-metálicos, de porfirinas associadas a metais, ou mesmo metais dissolvidos ou em suspensão provenientes dos minerais formadores das rochas, onde o petróleo se aloja (Fonseca, 2000).

A composição do petróleo é descrita em termos de proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e não-hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos

saturados são compostos por C e H unidos por ligação simples e são classificados como alcanos (parafinas normais ou n-alcanos), isoalcanos (isoparafinas ou alcanos ramificados) e os cicloalcanos (alcanos cíclicos ou naftenos). Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos por anel aromático (benzeno). O tolueno é o composto aromático mais comum no petróleo seguido pelo xileno e o benzeno. Podem estar presentes também os naftalenos e os fenantrenos.

Os não-hidrocarbonetos contêm outros elementos além do carbono e do hidrogênio, denominados heteroátomos. Os heteroátomos mais comuns são o enxofre, o nitrogênio e o oxigênio, geralmente expressados pela sigla NOS. A ocorrência de metais associados à matéria orgânica é comum e estes são denominados organometálicos (níquel, vanádio, rênio). Os compostos metálicos apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações pesadas (Thomas *et al*, 2001). Os metais de maior incidência no petróleo podem ocorrer com teores variando entre 1 a 1.200 ppm.

As resinas e asfaltenos, compostos de NOS, são pouco solúveis em solventes orgânicos. São moléculas grandes com enxofre, oxigênio e nitrogênio (em média 7%). A proporção de resina e principalmente de asfalteno no petróleo é diretamente proporcional a viscosidade.

O óleo pode ser classificado de duas formas: uma baseando-se na composição e nas propriedades físico-químicas do óleo (viscosidade, densidade, etc); e a outra baseada na origem e evolução do petróleo.

A classificação de caráter geológico mais utilizada é a proposta por Tissot & Welte (1984), que divide os óleos em seis tipos, onde cada tipo reflete a origem, o grau de evolução térmica e os processos de alteração que o óleo é submetido. Dessa forma, o óleo pode ser classificados em: parafínicos, parafínico-naftênico, naftênico, aromático intermediário, aromático asfáltico e aromático-naftênico. Outra forma bastante utilizada classifica os óleos como leves e pesados.

A composição final do petróleo pode ser influenciada pela alteração pós-acumulação. Esta alteração tem capacidade de causar mudanças na característica

geoquímica do óleo, além de influenciar em sua qualidade e em seu valor econômico. Os processos mais importantes de alteração são: a maturação térmica, o dessasfaltamento, e a degradação.

3.3.2 A Origem do Petróleo

Para explicar a origem do petróleo foram propostas varias hipóteses. As teorias inorgânicas atribuem ao petróleo uma origem sem relação com material derivado de organismos vivos, já as teorias orgânicas ditam que os organismos vivos têm papel fundamental no processo de geração do petróleo.

A hipótese mais aceita é a que propõe a origem orgânica, ou seja, tanto o petróleo como o gás natural, seriam derivados da matéria orgânica preservada em sedimentos anóxicos. O carvão também é derivado da matéria orgânica, porém de vegetais superiores.

A origem orgânica baseia-se na deposição da matéria orgânica, animal e vegetal (principalmente algas), soterrada pouco a pouco por sedimentos depositados no fundo de antigos mares ou lagos, em condições de ausência de oxigênio. Essas condições são necessárias para preservar a matéria orgânica da oxidação. Dessa forma, a matéria orgânica passa por drásticas modificações, graças à temperatura e à pressão causada pelo soterramento prolongado que, sob condições adequadas, combinam-se para formar o petróleo ou gás.

3.3.3 Elementos do Sistema Petrolífero

O sistema petrolífero reúne elementos e processos essenciais para a formação e a acumulação de petróleo (Magoon & Dow, 1994). Os elementos que constituem o sistema incluem a rocha geradora, a rocha reservatório, a rocha selante e trapa, e os processos compreendem a geração, a migração, a acumulação e formação da trapa. Tanto os elementos como os processos devem estar em sincronia para a formação do sistema petrolífero (figura x).

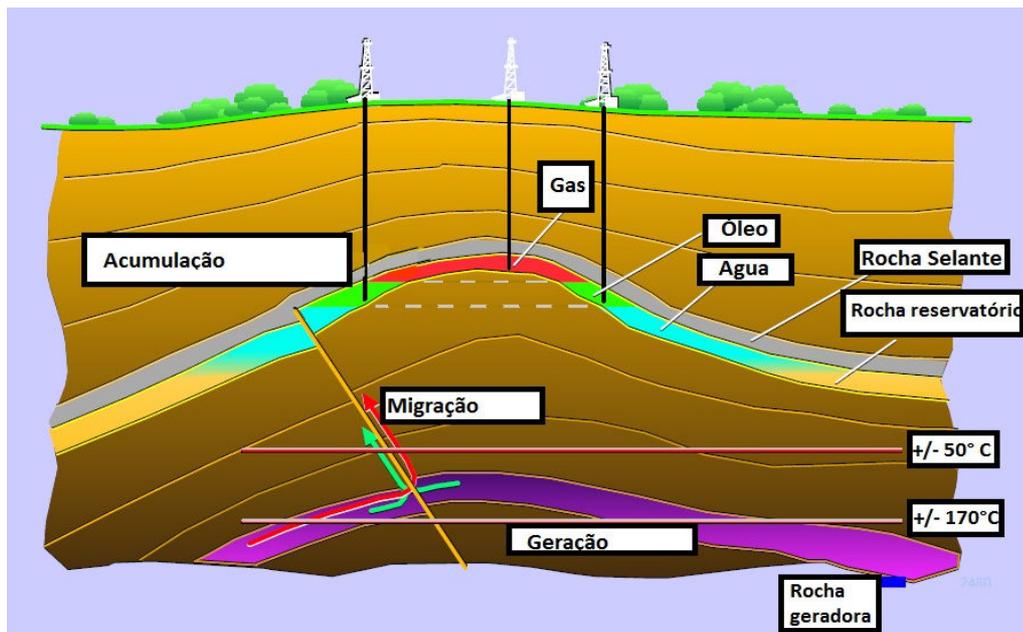


Figura 3-4 Sistema petrolífero simplificado

3.3.4 Rocha Geradora

A rocha geradora é o elemento mais importante para ocorrência do petróleo. São rochas constituídas de material detrítico muito fino tais como folhelho e calcilutito com quantidades razoáveis de matéria orgânica, submetidas à adequadas condições de temperatura e pressão.

As rochas geradoras são depositadas em ambientes sedimentares anóxicos e de baixa energia com as condições necessárias para preservação da matéria orgânica. A princípio quanto maior a quantidade de matéria orgânica de boa qualidade maior será a capacidade de a rocha fonte gerar grandes quantidades de óleo (Milani *et al.*, 2000).

Em geral as rochas sedimentares apresentam baixos teores de carbono orgânico total, em geral inferior a 1%. Para a rocha ser considerada uma geradora potencial deve ter em média de 2% a 8%, podendo atingir até 14%, mas raramente 24% ou mais de COT.

O tipo de matéria orgânica também tem influência na qualidade do querogênio que irá se formar. O querogênio nada mais é do que a matéria orgânica preservada depois da diagênese, insolúvel em solventes orgânicos. Existem três tipos de querogênio que podem ser classificados como tipo I, II e III. O querogênio tipo I é originado de matéria orgânica do tipo algal lacustre enriquecida em lipídeos. O querogênio tipo II é proveniente de matéria orgânica marinha depositada em ambientes redutores, e o tipo III

é originado a partir de matéria orgânica lenhosa de vegetais terrestres. A matéria orgânica que forma o querogênio tipo III tende a gerar gás, enquanto a matéria formadora dos tipos I e II tende a gerar preferencialmente óleo.

Com o soterramento de sedimentos (ricos em matéria orgânica), a matéria orgânica é submetida a temperaturas e pressões progressivamente mais altas e se transforma em querogênio. O querogênio passa por uma série de transformações, e como consequência, são liberados dióxido de carbono, água, gás sulfídrico (em caso de rochas ricas em S), hidrocarbonetos, etc. Esta etapa inicial da evolução térmica da matéria orgânica é conhecida como diagênese.

A maturação térmica de uma rocha geradora também irá influenciar no tipo de petróleo gerado. O termo maturação se refere aos estágios de evolução térmica da rocha geradora, onde são reconhecidas três fases em função do aumento da temperatura: diagênese, catagênese e metagênese. A diagênese ocorre à baixas temperaturas ($T \leq 65^\circ\text{C}$) onde a atividade microbiana é um agente importante de transformação. Nesta etapa a rocha matriz rica em matéria orgânica é considerada imatura e tem-se a produção de metano biogênico. Com o aumento da temperatura variando entre 65°C a 165°C inicia-se o estágio da catagênese no qual ocorrem as principais reações químicas onde o querogênio é craqueado e gera o óleo, condensado e gás úmido. Esse estágio é denominado como “**janela de geração**” e a rocha geradora é classificada como matura. Com temperaturas superiores a 165°C , ocorre a produção de gás seco (metano) e um resta depois da exaustão do potencial gerador um resíduo carbonoso. Esse estágio corresponde ao início do metagênese.

Diversos parâmetros químicos, moleculares e óticos são utilizados para definir o grau de maturação da rocha geradora. A reflectância de vitrinitas (%Ro) é um dos parâmetros mais utilizados para aferir o grau de maturidade da rocha geradora. A relação entre os valores de reflectância da vitrinita e os estágios evolutivos pode ser observada na figura abaixo (figura 3.5).

ESTÁGIO	Ro (índice de reflectância da vitrinita)	NÍVEL DE MATURAÇÃO	
DIAGÊNESE	0,6	MATURA Biodegradação	
CATAGÊNESE	,6-1,00 ,00-1,35	JANELA DO ÓLEO	MATURO
	,35-2,00	JANELA DE GÁS (ÚMICO)	
METAGÊNESE	2,00	SENIL	

Figura 3-5. Níveis de evolução térmica de rochas geradoras de acordo com a reflectância da vitrinita.

3.3.5 Migração Primária e Secundária

A expulsão do óleo da rocha geradora de granulometria fina para uma rocha porosa é denominado migração primária. A migração secundária é o deslocamento do óleo através de falhas, discordâncias e rochas porosas até o trapo para acumulação do petróleo. Os processos de migração são essenciais para formar campos de petróleo.

Diversas teorias têm sido propostas para explicar os mecanismos e os controles da expulsão do petróleo da sua rocha geradora. Atualmente, acredita-se que a migração primária é controlada pelo aumento de pressão nas rochas geradoras, como resposta a progressiva compactação e a expansão volumétrica, consequência da formação do óleo e do gás (Tissot & Welte, 1984, Durand, 1988). A formação do gradiente de pressão

entre a rocha geradora e a rocha adjacente favorece a formação de microfaturas e microfissuras por onde o óleo se desloca. A evolução do processo de migração primária é caracterizada pelo parâmetro eficiência de expulsão (EE), definindo a relação entre a quantidade de petróleo expulso da rocha geradora e a quantidade total de petróleo gerado (Lafargue *et al.*, 1994). Esse processo deve acontecer de forma repetida para que a expulsão ocorra em quantidades significativas de petróleo. Balanços de massa baseados em dados geoquímicos de poços e resultados experimentais indicam que a eficiência do processo de expulsão pode ser elevada, alcançando de 50 a 90% (Cooles *et al.*, 1986; Talukdar *et al.*, 1987; Espitalié *et al.*, 1988; e Lafargue *et al.*, 1994).

O deslocamento do petróleo até o trapa é denominado migração secundária. O movimento de expulsão ocorre através de fraturas, falhas, discordâncias e das rochas mais permeáveis e porosas até a subsequente formação das acumulações. Esse processo consiste em um fluxo de fase contínua, impulsionado pelo gradiente de potencial de fluido. Esse potencial é dividido em três componentes: desequilíbrio de pressão causado pela compactação, fluviabilidade, que consiste na força vertical resultante da diferença de densidade entre petróleo e água de formação, e pressão capilar, resultante da tensão interfacial entre as fases petróleo, água e rocha.

3.3.6 Rocha Reservatório

Depois de gerado e migrado, o petróleo é eventualmente acumulado em uma rocha denominada de rocha reservatório. Rochas reservatórios em geral são rochas com porosidade e permeabilidade adequada para produção de petróleo. Essas rochas são geralmente compostas por material detrítico de granulometria fração areia e seixo, como arenito, calcarenito e conglomerados (em maior parte). Entretanto qualquer rocha que contenha permo-porosidade pode ser uma boa rocha reservatório.

3.3.7 Trapa e Armadilha

Trapas ou armadilhas rochas reservatórios e selante estruturadas ou depositadas de tal forma que possibilitam o acúmulo de petróleo. As trapas podem ser classificadas como estrutural, estratigráfica, paleoestratigráfica e mista. As trapas estruturais derivam da atividade tectônica que resultam em falhas, dobras ou diápiros, já as trapas estratigráficas são resultantes da variação litológica lateral. As trapas paleoestratigráficas são resultantes de superfícies de discordância e altos paleográficos

regionais e as trapas mistas envolvem associação de duas ou mais das situações descritas acima.

3.3.8 Rocha Selante

Rochas selantes são rochas com permeabilidade muito baixa, de granulometria muito fina (principalmente folhelhos e evaporitos) onde a transmissibilidade dos fluidos seja inferior a dos reservatórios. Mudanças faciológicas ou diagenéticas dentro da própria rocha reservatório, ou mesmo elementos estruturais tais como falhas poderão servir de selo para o petróleo (Milani *et al.*, 2000).

3.3.9 Geoquímica do Óleo

O estudo da geoquímica do petróleo examina os componentes moleculares do óleo cru no esforço para avaliar suas características que permitam correlacionar com sua rocha fonte, a idade, a litologia, o ambiente deposicional e maturidade termal.

Na maioria dos estudos em óleo cru indicam que seus constituintes em geral são derivados de sua rocha fonte (Curiale, 1993). No entanto, podem ocorrer contaminações durante o processo de migração.

3.3.10 Geoquímica inorgânica do Petróleo

O conhecimento da geoquímica inorgânica do petróleo pode fornecer informações sobre a formação, origem do petróleo, além de estabelecer a correlação geoquímica entre os óleos, e entre óleos e rochas geradoras.

Segundo Yen (1975), os elementos metálicos no petróleo na forma de complexos podem fornecer informações geoquímicas significantes. Em Fonseca (2000) pode-se verificar uma classificação resumida dos componentes metálicos.

A autora supracitada afirma que a origem dos metais ligados na matriz orgânica do petróleo pode está relacionada a diferentes processos: através da incorporação e diagênese dos complexos metálicos do material biológico natural; através da incorporação da matriz orgânica durante a diagênese do material biológico na rocha geradora, de argilas ou soluções aquosas intersticiais; através da retirada de uma fase aquosa ou fases minerais durante a migração primária ou secundária; ou ainda através da água de formação ou minerais da rocha reservatório.

3.3.11 Correlação óleo-rocha fonte

A relação entre a rocha fonte madura e a acumulação de petróleo era inicialmente inferida pelo contexto geológico. No entanto, através de estudos geoquímicos é possível estabelecer a relação direta entre óleo e sua rocha de origem.

A correlação óleo-rocha fonte é definida pela relação geoquímica e geológica entre a rocha fonte e o óleo (Jones, 1987). A correlação geoquímica melhora a expectativas na exploração de um sistema petrolífero devido ao conhecimento mais preciso da potencialidade do gerador, além de permitir identificar a origem do óleo (Peters *et al.*, 2004).

Peters & Moldowan (1993) e Waples & Curiale, (1999), relatam que correlações geoquímicas são comparações entre óleo cru, produto refinado e ou extratos da rocha geradora para determinar existência de relação genética.

A geoquímica além de potencializar a eficiência da exploração de petróleo, devido à utilização de uma gama variável de dados, é possível avaliar o volume de petróleo na mesma área, conhecer a qualidade e riqueza em matéria orgânica da rocha fonte, maturidade termal, e inferir o tempo de geração-migração-acumulação relativos à formação do trapa (e.g Murriss, 1974; Peters, 2004).

Na relação rocha fonte-óleo devem se considerar as mudanças de composição do óleo e da rocha geradora, subseqüentes a saída do óleo de sua rocha fonte – migração. Essas mudanças ocorrem devido à maturação térmica, migração e ou alguma alteração, que podem alterar significativamente a composição da rocha e do óleo, e devem ser contabilizadas na correlação rocha fonte-óleo (Curiale, 1994). Na correlação rocha fonte-óleo é necessário identificar as mudanças composicionais que possam ocorrer na rocha geradora e no óleo após a saída do óleo da rocha geradora (Curiale, 1993).

Peters *et al.* (2004) afirma que o conceito da correlação rocha fonte-óleo é baseado nos parâmetros composicionais visto que esses não se diferem significativamente no óleo migrado e no betume remanescente na rocha fonte.

O desenvolvimento da geoquímica como uma ferramenta de correlação na indústria de exploração do petróleo foi imprescindível devido à necessidade do maior conhecimento sobre a origem do óleo. Atualmente, através do conhecimento de diversas fontes de pesquisa sabe-se que óleo é originado em rochas diferentes daquelas em que

são acumulados. Essa distinção indica a existência de migração e eventualmente sugere que o óleo pode se modificar quimicamente depois de deixar a rocha geradora (Curiale, 1994). Finalmente o conceito de modelamento termal da bacia é levado em consideração o tempo de geração, migração do fluido e pós-expulsão da rocha fonte (England *et al.*, 1978; Welte e Yalcin, 1988 in Curiale, 2008).

A revolução do conceito de correlação rocha fonte-óleo ocorreu pela introdução de uma sofisticada tecnologia de identificação molecular, utilizando dados coletados em gás cromatografia/ espectrômetro de massa (GC-MS) por meio de biomarcadores. Esses métodos juntos a outras ferramentas, como isótopo de carbono em óleo cru e em sua respectiva rocha fonte, é possível entender melhor a reserva petrolífera, além de melhor compreender a migração e identificar novos *plays* de exploração. Os biomarcadores também podem ser utilizados para identificar contaminação em um sistema petrolífero e sua remediação, além de avaliar a maturidade térmica e ou biodegradação do óleo, e a avaliação da distribuição e produtividade da bacia petrolífera (Peters *et al.*, 2004).

Segundo Curiale (2002) pode ocorrer contaminação do óleo durante a migração. Casos de contaminação-migração foram identificados em óleos da Austrália, Ásia, África e America do Norte. A identificação da contaminação se deu pela verificação da existência do desequilíbrio molecular e isotópico do óleo.

Capítulo 4

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo versa sobre os procedimentos experimentais realizados para a obtenção de dados de rênio-ósmio em amostras de óleo, e samário-neodímio em amostra de óleo e de rochas geradoras das bacias Campos, Potiguar e Solimões.

4.1 Metodologia Re-Os em óleo

Foram selecionadas seis amostras de óleo referentes à Bacia de Campos e Bacia Potiguar (tabela 4.1), com o intuito de obter um maior conhecimento sobre a maturação do óleo e a migração desta bacia.

Tabela 4-1 Características das amostras de petróleo

Identificação das amostras	Grau de API	Característica do óleo	Bacia
A	35,8	Leve	Potiguar
B	16,5	Pesado	Potiguar
C	16,5	Pesado	Campos
D	16,7	Pesado	Campos
E	17,7	Pesado	Campos
F	16,3	Pesado	Campos

As amostras de óleo de Campos foram analisadas em março de 2007 no laboratório de geocronologia de Universidade de Alberta, Canadá. A metodologia segue o protocolo estabelecido por Selby *et al.* (2006).

Segundo Selby *et al.* (2006), o elemento rênio está acumulado na porção asfáltica do óleo. Devido a essa limitação somente as amostras de óleo pesado foram selecionados para análise isotópica, segundo a proposta pelos autores metodologia Re-Os. A partir desse preceito, as amostras de óleo da Bacia Solimões, assim como a amostra A da Bacia de Potiguar, por apresentarem óleo bastante leve, não foram analisadas segundo a metodologia Re- Os.

Na primeira etapa é necessário separar a porção alftáltênica do óleo. Foram separados béqueres de vidro de 60 ml com tampa anteriormente limpos. Estes foram pesados em balança de precisão e identificados. Em cada béquer foi adicionado 1 ml de amostras de óleo e 40 ml de solvente n-heptano. A solução permaneceu por 24 horas em um agitador (figura 4.1 A). Posteriormente, a solução foi centrifugada por 10 minutos, com o objetivo de acumular o material asfaltênico no fundo do frasco de vidro.

O material precipitado no fundo foi preservado, descartando-se o restante da solução. Logo após, as amostras foram colocadas em chapas quentes para secar (figura 4.1 B). Secas, as amostras foram pesadas, com a perspectiva de se obter um mínimo de 150 mg de amostra. Nesta etapa a amostra B (Bacia Potiguar) foi descartada por acumular menos de 150 mg de material asfaltênico.

Depois as amostras foram dissolvidas em tetracloreto de carbono e transferidas para os *Carius Tube*, e colocados em chapa quente por dois dias ou mais para secar.

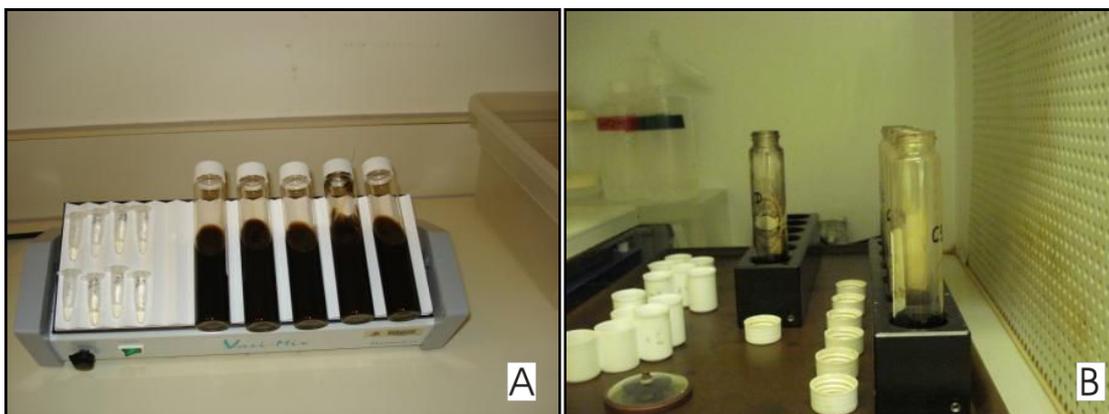


Figura 4-1 A- Amostras . Amostras de óleo com n-heptano no agitador com rotação. - B. Amostras secando após o descarte da solução com n-heptano.

A solução traçadora (spike) de Re-Os foi adicionada junto a amostra já seca. Nesta etapa foi necessário congelar a amostra utilizando metanol e gelo seco. (figura 4.2) para se iniciar a digestão da amostra de forma a solubilizar os elementos contidos no petróleo. Na digestão foram adicionados 3 ml de 12N HCl e 8 ml de 16N HNO₃, respectivamente. Ainda mantendo congelada a amostra, o *Carius Tube* é selado e deixando-o em repouso até atingir a temperatura ambiente (figura 4.2).

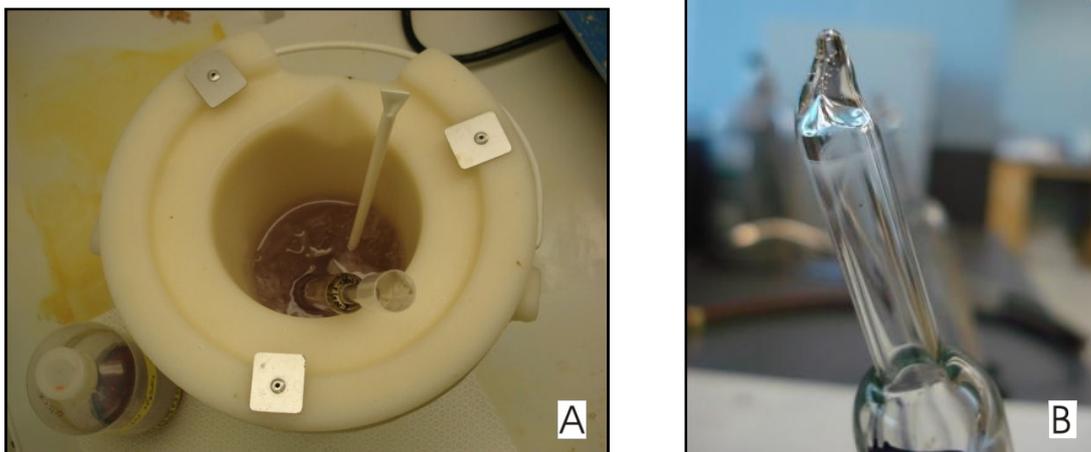


Figura 4-2 .A. *Carius Tube* com a amostra congelada em álcool e gelo seco. - B. *Carius Tube* selado.

Os *Carius Tubes* selados foram inclusos em cápsulas de aço inoxidável, e em seqüência levados a estufa durante vinte e quatro horas a 240°C (figura 4.3). Após vinte quatro horas, as amostras foram tiradas da estufa e deixadas em repouso para atingir a temperatura ambiente. Em seguida, cada amostra foi congelada novamente para a abertura do *Carius tube* (figura 4.4). O congelamento da amostra é necessário para que o ósmio não evapore, pois ele é elemento muito volátil. Para cada amostra abertas, adicionou-se imediatamente 3,5 ml de clorofórmio em cada *Carius Tube*, e após o descongelamento das amostras, estas foram transferidas para recipientes de 50 ml. Posteriormente, os recipientes foram agitados em média por vinte segundos (figura 4.4).



Figura 4-3. Cápsulas inoxidáveis para o *Carius Tube*. - B. Cápsulas inoxidáveis dentro da estufa disposta de forma inclinada.

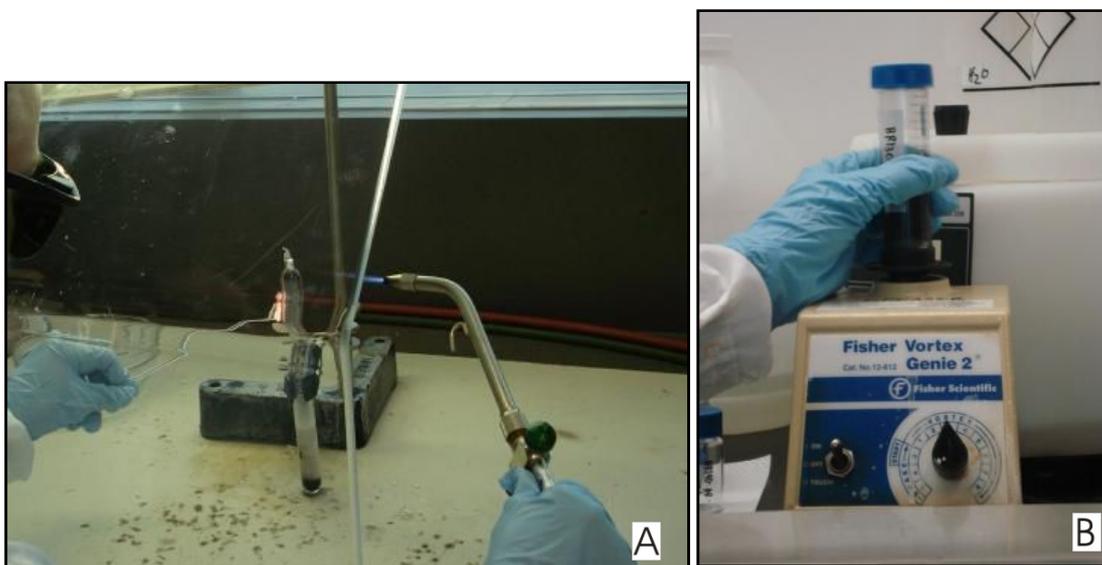


Figura 4-4 A. *Carius Tube* aberto onde foi adicionado clorofórmio. A solução posteriormente foi transferida para recipientes de plástico com tampa azul (50 ml). - B. Observa-se a amostra sendo agitada para sua homogeneização.

O clorofórmio e a amostra formam uma solução de duas fases insolúveis, uma mais clara e outra mais escura. A fase da solução de coloração clara é composta pelo clorofórmio. O clorofórmio é adicionado à amostra com a função de capturar o Os antes mesmo que este evapore da amostra. A porção mais escura da solução foi transferida para recipientes de vidro para secar e posteriormente prosseguir com a separação do rênio em colunas de cromatografia aniônica.

Devido à insolubilidade das duas fases da mistura é possível separá-las. Assim a solução mais clara é totalmente retirada e adicionada a outro recipiente com 3 ml de HBr. Essa mistura também forma uma solução de duas fases. O recipiente fechado com HBr, clorofórmio e ósmio da amostra ficaram na chapa quente por uma noite. O HBr tem como função capturar o ósmio.

4.1.1 Microdestilação e concentração do ósmio

A solução composta por HBr e clorofórmio, após ± 12 horas é retirada da chapa quente, conferindo a imiscibilidade dos reagentes, onde foi possível descartar o

clorofórmio e conservar o HBr. Neste ponto inicia-se a etapa de microdestilação para isolar o ósmio. Com a solução já seca foi adicionado 3 μ l de CrO₃, na tampa de um *savillex*, e no fundo do mesmo recipiente foi adicionado 2 μ l de 9N HBr (figura 4.5).

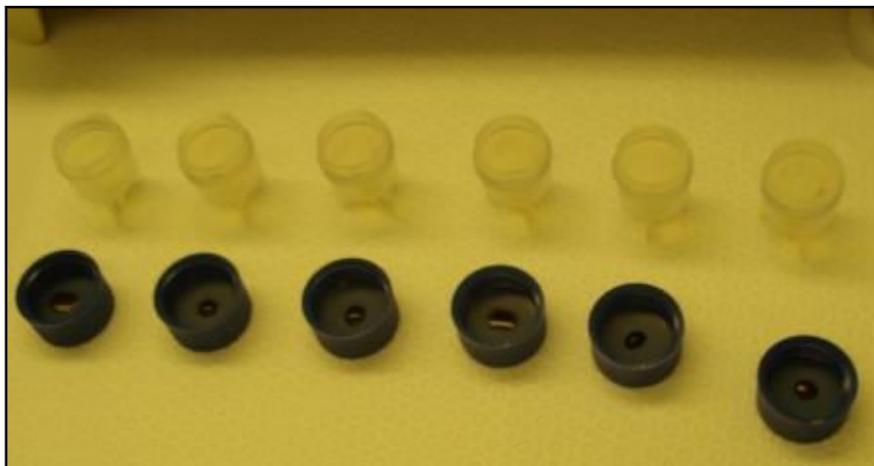


Figura 4-5. Adição do CrO₃ a amostra na tampa e HBr no fundo do savillex.

Na primeira etapa da microdestilação, os *savillex* foram fechados cuidadosamente, para que a pequena quantidade de 9N HBr disposta no fundo triangular do *savillex* não entrasse em contato com a solução disposta na tampa. Os *savillex* foram colocados de cabeça pra baixo em um chapa quente com temperatura controlada de 80°C por três horas. Na segunda etapa o processo descrito acima foi repetido, e na terceira etapa amostra foram utilizadas tampas diferentes com encaixes laterais para possibilitar a entrada de nitrogênio para secar a amostra. A temperatura também foi controlada, deixando a amostra por três horas a 50° C. Na microdestilação o Os é volatilizado pelo CrO₃ e reduzido pelo HBr.

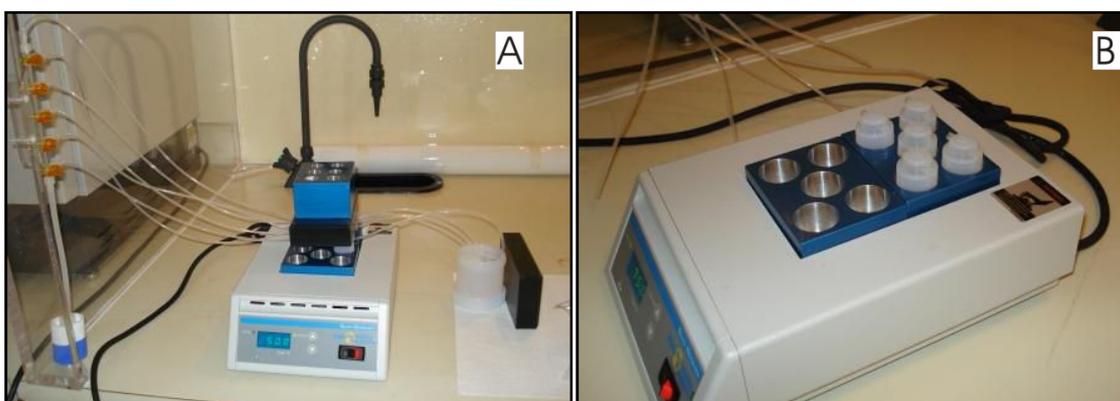


Figura 4-6 A. Chapa com encaixe para os savillex com temperatura controlada de 80° C. Savillex encaixados ao contrario na chapa quente. Deixar assim por três horas. - B. Savillex com encaixe para entrada do nitrogênio.

4.1.2 Colunas de cromatografia aniônica para concentrar o rênio

Nas amostras secas foram adicionados 3 ml de 0.2N HNO₃, e estes ficaram na chapa quente por duas horas. As colunas de troca aniônica foram confeccionadas com pipetas graduadas de 1 ml, resina *Eichrom* 1x8, 100-200 *mesh* e lã de quartzo (figura 4.7). Após pontas as colunas a amostra foi inserida (toda) lavada e coletada com HNO₃ em diferentes quantidades e molaridade como se segue no esquema abaixo:

- Equilibrar a coluna com 4 ml de 0.2N HNO₃.
- Inserir a amostra na coluna – toda a amostra.
- Lavar com 0.25 ml de 0.2N HNO₃ quatro vezes
- Lavar com 1 ml de 0.2N HNO₃ duas vezes.
- Lavar com 1 ml de 0.2N HCl duas vezes
- Lavar com 2 ml de 6N HNO₃.

- Coletar a amostra com 4 ml de 6N HNO₃

Os 4 ml de amostras coletadas foram seca e prontas para a leitura em espectrômetro de massa.

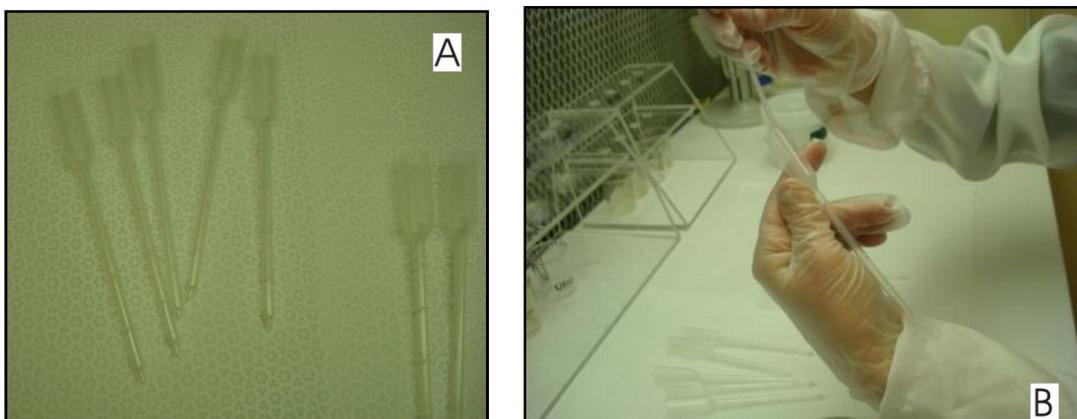


Figura 4-7 A. Pipetas graduadas com o topo e a ponta cortadas. - B. Lã de quartzo no fundo da pipeta

4.1.3 Leitura Re-Os N-TIMS

As abundâncias dos isótopos de Re e Os foram mensuradas no ID-NTIMS (isotope-dilution negative thermal ionization mass spectrometry) na Universidade de Alberta, utilizando filamentos de Ni e Pt, respectivamente (Creaser *et al.*, 2002).

Antes de depositar as amostras os filamentos de platina e níquel, estes foram montados e dispostos de forma retilínea utilizando um alicate para produzir uma base plana para receber a amostra. As amostras de Os foram dissolvidas em 0.5µl 9N HBr concentrado e depositada no filamento de platina e posteriormente foi adicionado Ba(OH)₂ NaOH (algumas gotas), que tem a função de ativador. As amostras de Re foram dissolvidas em 0.5µl 6N HNO₃ e depositadas em filamentos de níquel produzidos e dispostos da mesma forma, também sendo necessário utilizar um ativador (Ba(NO₃) 0.5µl).

As incertezas para ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os e ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os foram determinados por propagação de erro das incertezas de massa do Re e Os mensuradas pelo espectrômetro, brancos, calibração da solução traçadora (spike) e reprodução dos valores isotópicos do standard para Re e Os.

4.2 Metodologia Sm-Nd em rocha total

Os procedimentos experimentais a seguir descritos foram realizados em amostras de rocha geradora (folhelhos ricos em matéria orgânica) da Bacia de Solimões.

Tabela 4-2 - Descrição e identificação das amostras de rocha da Formação Jandiatuba, Bacia do Solimões.

Rocha Geradora da Formação Jandiatuba		
Identificação das amostras	Tipo de amostra	COT (carbono orgânico total)
GXIV-10097-34	Testemunho pontual	1.98
2CTA-10095-77	Calha pontual	3.27
2CTA-10096-52	Calha pontual	3.39
6GXE-10099-51	Testemunho pontual	4.69
R6CT-10098-18	Calha pontual	4.94

A preparação das amostras de rocha da geradora, seguiu o procedimento proposto por Manning *et al.* (1991), com algumas modificações.

As amostras foram pulverizadas e posteriormente aquecidas em forno a uma temperatura constante de 400°C, no intuito de calcinar e eliminar a matéria orgânica. A fração residual foi imposta ao procedimento analítico utilizado para o método Sm-Nd baseado no estudo de Gioia & Pimentel (2000).

Dessa forma, a dissolução das amostras foi realizada em cápsulas de *savillex* seladas, consistindo em dois ataques iniciais com HF-HNO₃, e HCl 6N, utilizando também uma solução traçadora mista de ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd. A separação dos elementos Terras raras foi realizada em colunas de troca catiônica, seguida da separação de Sm e Nd, com o uso de colunas de cromatografia de fase reversa. As amostras de Sm e Nd foram depositadas em arranjo de filamentos duplos de rênio e as análises isotópicas foram efetuadas em espectrômetro de massa.

4.2.1 Metodologia Sm-Nd em óleo

Esta etapa do trabalho foi totalmente experimental visto que existem raros trabalhos científicos com essa linha de pesquisa. Todas as etapas que serão descritas neste tópico são metodologias foram realizadas somente uma vez, sem a utilização de

brancos, devido a pouca quantidade de amostras de petróleo, principalmente para as amostras das bacias Campos e Potiguar (amostras A, B, C, D, E e F). As metodologias descritas tem o objetivo de dissolver totalmente as amostras para solubilizar os elementos e individualizar os elementos Sm e Nd.

Metodologia I – A amostra de óleo cru (0,5 ml) foi colocada em savillex de teflon, pesada e submetida a ataque direto com ácido clorídrico (HNO_3), e posteriormente levadas a chapa quente por 6 dias. A amostra não dissolveu formando uma capa gelatinosa com aspecto oleoso.

Metodologia II - Nesta tentativa a amostra de óleo cru (0,5 ml) foram colocadas em bombas de teflon e posteriormente adicionado 3 ml de água regia (HCl-HNO_3) com o objetivo de eliminar a matéria orgânica da amostra, o que facilitaria a digestão da amostra de óleo. A solução em bombas de teflon foram submetidas a altas temperaturas na estufa (80°C) por 6 dias. A amostra não dissolveu.

Metodologia III – Nesta etapa o ataque da amostra de óleo foi realizado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção de 1:3 ml (amostra: reagente), a quente ate a mostra secar. No resíduo da amostra seca foi adicionado água regia ficou por 1 dia na chapa quente. Neste protocolo a amostra dissolveu parcialmente (60-70%).

Metodologia IV – Neste experimento para cada 0,5 ml de amostra de óleo foram adicionados 1,5 ml de ácido sulfúrico e 1,5 ml de peróxido de hidrogênio, em um recipiente de vidro limpo. A solução foi levada a chapa quente até a mostra secar. As amostras secas foram recuperadas em 6 ml de ácido nítrico e transferidas para bombas de teflon. As amostras então foram colocadas em cápsulas de aço inoxidável e levadas a estufa a uma temperatura de 80°C por 72 horas. Após os seis dias na estufa as amostra estava diluída com aparência homogênea e sem precipitado. Posteriormente as amostras foram secas e re-atacadas com HNO_3 por mais 6 dias, seguindo o mesmo procedimento. Somente depois da abertura foi adicionado a solução traçadora. A amostra com o Spike foi equilibrada em HNO_3 por mais um dia na estufa.

Seguindo a metodologia proposta por Gioia & Pimentel (2000) foram adicionados 5ml de 6N HCl onde as amostras foram levadas a estufa por mais 4 dias.

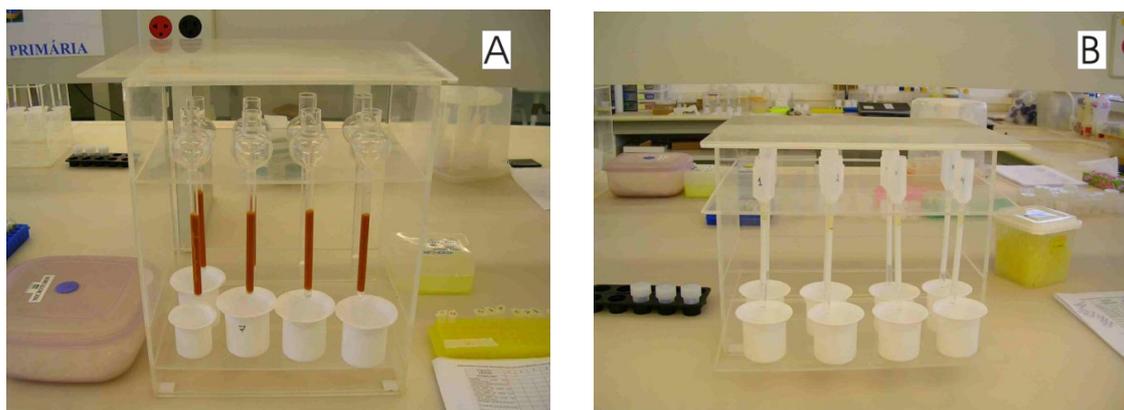


Figura 4-8. A. colunas primária. - B. colunas secundárias.

Na etapa de leitura das amostras já concentrada em Sm e Nd, as amostras B (referente a Bacia Potiguar) apresentaram sucesso na leitura. Nas demais amostras (C, D E e F) ocorreu um fracionamento das concentrações de Sm e do Nd entre a amostra e o spike. Com as amostras de óleo da Bacia Solimões, este procedimento foi repetido, mas sem êxito, pois na etapa da leitura não foi possível mensurar Sm e Nd por sua concentração muito pequena.

Metodologia V – Neste procedimento foi a mesmo utilizado para a dissolução das amostras de óleo do protocolo da metodologia Re-Os.

1. Os recipientes de vidro com tampa (limpos) foram pesados vazios.
2. Em cada recipiente foi adicionado 1 ml de amostra de óleo e 40 ml de n-heptano e deixar por 24 horas. Posteriormente centrifugar por 15 minutos preservando o precipitado no fundo (asfaltêno) e descartando o líquido acima (malteno). Recipiente com a fração asfaltênica foi posto para secar na chapa quente.
3. As amostras foram recuperadas com CCl_4 (tetracloreto de carbono). Foi utilizado o mínimo possível e a amostra foi transferida para *savillex* de teflon e colocadas para seca. Após secas foram pesadas novamente e adicionado a solução traçadora.
4. No primeiro ataque foi adicionado 2 ml de HCl e 6 ml HNO_3 na chapa quente por 6 dias. Depois colocar a amostra pra secar.
5. No segundo ataque adicionar 3 ml de HNO_3 e deixar por 5 dias na chapa quente. Depois colocar a amostra para secar.
6. No terceiro ataque foram adicionados 5 ml de 6N HCl.

7. Posteriormente seguiu-se o protocolo estabelecido por Gioia & Pimentel (2000).

As amostras da Bacia de Campos (C, D, E e F), da Bacia do Potiguar (A) foram analisadas se seguindo a metodologia V com sucesso nos resultados de leitura para Sm e Nd. As amostras de óleo da Bacia de Solimões também foram submetidas a metodologia V, mas o precipitado de asfalteno não era suficiente para prosseguir com os ataque, então seguiu-se a metodologia IV que digeriu bem as amostras mas na etapa de leitura não foi obtido sucesso nos resultados.

4.2.2 Leitura Sm-Nd

A fração coletada na coluna secundária foi evaporada. O resíduo foi dissolvido com 1µL de HNO₃ 30% (destilado). No filamento de Re foi depositado 1 µl amostra e evaporado lentamente, primeiro a 0.5A até a gota ficar plana, depois a 1.2A para secar a gota, e então é levado a 1.8 A, sem levar ao rubro. O espectrômetro utilizado foi o Finnigan MAT 262 dotado com 7 coletores tipo “Faraday Cup” e as análises têm sido realizadas em modo estático, utilizando o arranjo de filamento duplo. A razão ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd foi normalizada para ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0,7219 e a constante de decaimento utilizada foi o valor revisado por Lugmair & Marti (1978) de 6,54x10⁻¹²/a.

A idade modelo foi obtida no Isoplot/Ex (versão 3), os erros 2σ foram de 0,003% e 0,1 % para ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd e ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd, respectivamente.

Capítulo 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sistema Isotópico Re-Os

Os resultados apresentados a seguir são das amostras de petróleo das bacias de Campos. As amostras de óleo são identificadas como C, D, E e F. Foram analisadas somente as porções asfálticas segundo as recomendações do protocolo de Selby & Creaser (2005) e Selby *et al.* (2006).

A identificação e as principais características das amostras de óleo estão na tabela (tabela 4.1). O grau de API é utilizado para medir a densidade relativa dos líquidos, sendo que quanto maior do grau de API do óleo mais leve ele será (até 50) e conseqüentemente quanto menor o grau de API maior será a quantidade de asfaltos e resinas. Não há dados analíticos relativos às amostras A e B. A amostra A por ser um óleo leve (API 36°) nem passou pelo processo de dissolução e concentração do Re e Os devido à baixa quantidade de asfalto. Já a mostra B passou pela primeira etapa da dissolução (separação do asfalto e malteno com n-heptano), mas a quantidade de asfalto obtida era insuficiente para a análise.

Os resultados obtidos estão na tabela 5.1. Constata-se que a concentração de Re e Os variam entre 8 a 27 (ppb), e 205 a 324 (ppt), respectivamente. As razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ apresentam variações entre 182 a 501, e 1.8 a 2.0, respectivamente.

Tabela 5-1 Dados Re e Os para porção asfálticas, segundo o protocolo de Selby e Creaser (2005) para os óleos da Bacia de Campos.

Amostras	Re (ppb)	Os (ppt)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	rho	Bacia
C	9.323±0.042	301.1±1.5	182.4±2.1	1.836±0.002	0.830	Campos
D	8.355±0.039	205.5±1.6	243.0±4.2	1.968±0.0034	0.913	Campos
E	8.336±0.042	263.3±1.9	186.3±3.1	1.823±0.031	0.895	Campos
F	27.47±0.11	323.7±2.1	500.4±7.5	1.840±0.028	0.916	Campos

Os óleos analisados mostram concentrações bastante homogêneas com exceção da amostra F. As amostras C, D, e E tem concentrações em torno de 8-9 ppb e 200-300 ppt , para Re e Os respectivamente. A amostra F apresenta concentração diferente com um maior enriquecimento tanto em Re como em Os.

A partir das razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, foi possível construir algumas isócronas para os óleos da Bacia de Campos. Os erros utilizados para a construção da isócrona foram 0,003 para rênio e 0,01 para o ósmio. No gráfico da figura 5.1 foram plotados os quatro pontos (C, D, E e F). Verifica-se que não há um bom alinhamento entre eles, por isso o erro é bastante grande. No gráfico da figura 5.1 foram adicionadas duas retas para visualizar com mais clareza que pode haver dois alinhamentos que podem trazer resultados bastante diferentes. A melhor estimativa de idade é dada por dois pontos que se alinham em uma reta em torno de 3 Ma, que interpretamos com a idade de formação do óleo (figura 5.2).

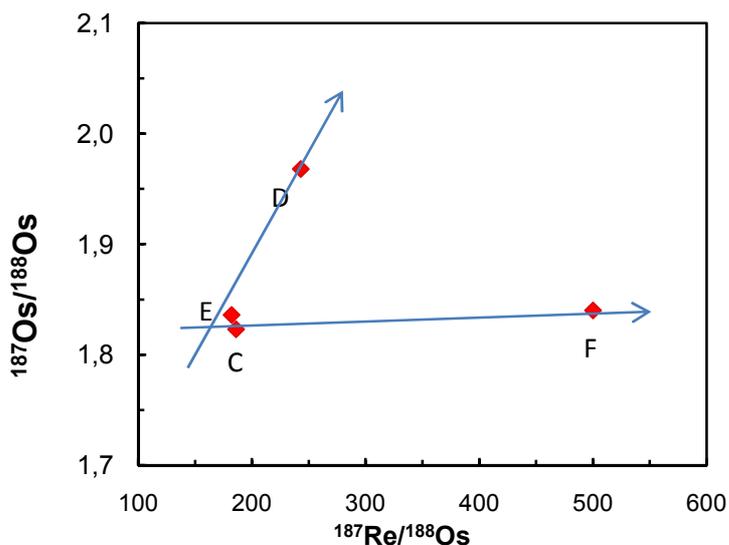


Figura 5-1 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Para construir a isócrona foram utilizados os quatros pontos. Verifica-se um mal alinhamento, talvez as amostras não sejam co-genéticas.

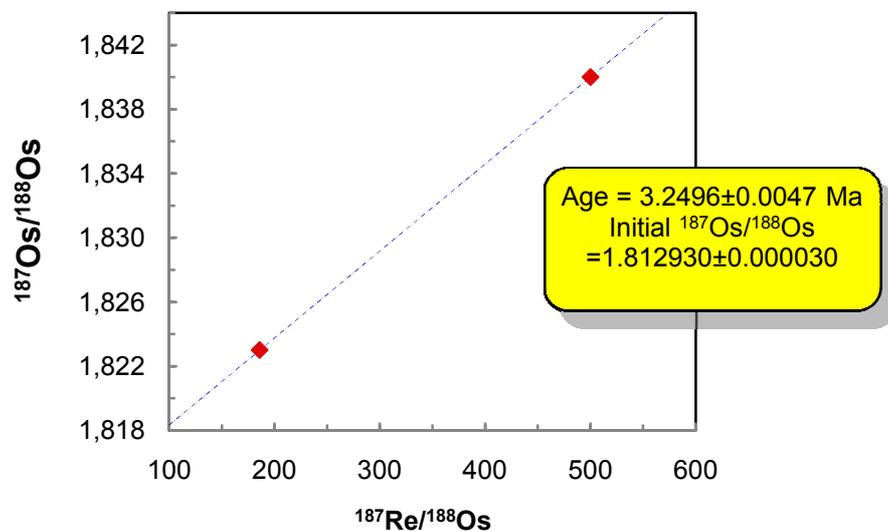


Figura 5-2 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Foram plotados 2 pontos, amostras C e F, no intuito de observar o alinhamento dos pontos. Nota-se uma idade muito recente

Assim foram elaborados outros gráficos na necessidade de visualizar os diversos resultados. Dependendo dos pontos analíticos escolhidos para gerar a isócrona, podemos obter idades variando entre 129 e 140 Ma, com erros bastante elevados (> 50 Ma). Logo os resultados devem ser interpretados com cautela. Essas isócronas que apresentam essa variação de idade mesmo possuindo erros pequenos, não concordam com a evolução geológica da bacia, pois o Grupo Lagoa Feia onde se localiza a rocha fonte do óleo possui um limite inferior (discordância pré-Jiquiá) de 125,8 Ma.

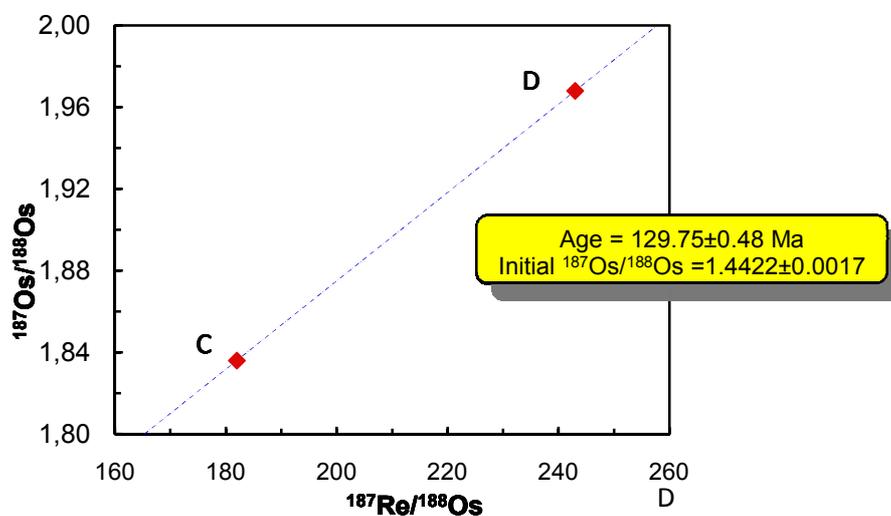


Figura 5.3 - Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Dois pontos, C e D, alinhados com idade de 129 Ma.

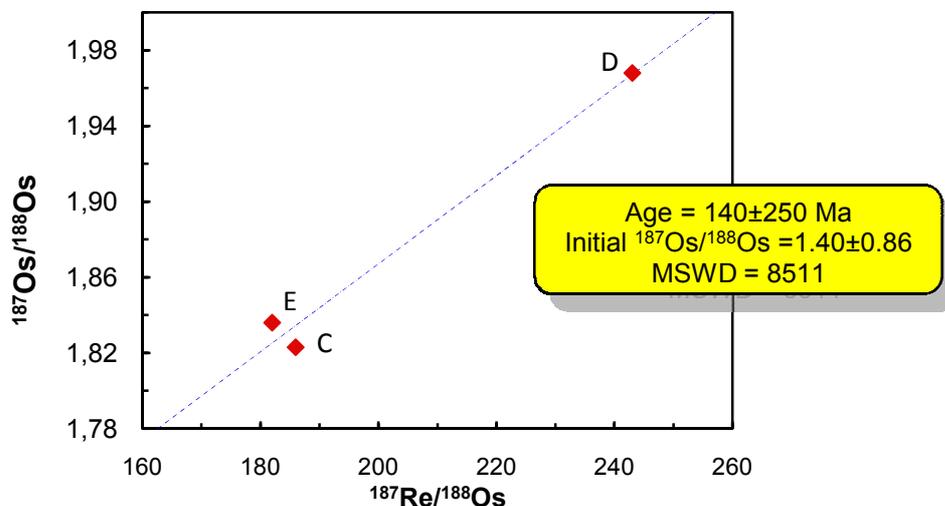


Figura 5-3 Isócrona Re-Os amostras de petróleo da Bacia de Campos. Dois pontos, C , D, e E s com idade de 140 Ma e erro muito alto.

O alinhamento obtido quando se considera a amostra F, uma vez que este óleo apresenta concentrações diferentes das demais amostras, e com alta razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, tem-se uma idade em torno de 3 Ma. Essa idade poderia ser considerada como a idade de geração do óleo para a Bacia de Campos, analisando a carta de eventos (figura 5.5) da bacia citada em estudos anteriores, mostram que a geração do óleo é recente.

De toda maneira, novas análises devem ser feitas para confirmar as idades e outros resultados aqui apresentadas. Assim, verifica-se que somente dois e ou três pontos não são suficientes para estabelecer uma idade de geração para os óleos da Bacia de Campos. Seria necessário pelo menos mais de cinco pontos na isócrona de amostras co-genéticas para se obter um resultado mais conclusivo.

5.2 Sm-Nd

A determinação da concentração de Sm e Nd em petróleo é bastante incomum devido as limitações analíticas. Neste tópico serão apresentados dados das concentrações de Sm e Nd e razão isotópica $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em rocha geradora da Bacia do Solimões, e em óleo da bacias de Campos e Potiguar.

O estudo de isótopos de Nd envolve rochas sedimentares e petróleo de diferentes bacias. Assim, cinco amostras de rocha geradora (folhelho negro) procedentes do sistema petrolífero jandiatuba-juruá da Bacia do Solimões (tabela 5.2) foram analisadas através do procedimento descrito no capítulo 4.

A determinação de carbono orgânico total (COT) em rochas sedimentares é um dos parâmetros utilizados para caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos. A ocorrência em intervalos ricos em matéria orgânica é um pré-requisito básico para formação de acumulação de óleo ou gás. Rochas sedimentares com intervalos com COT acima ou perto de 2% são rochas geradoras em potencial. Como se pode verificar na tabela 5.2 todas as amostras são rochas geradoras ricas em COT.

Tabela 5-2 - - Identificação e procedência das amostras da Formação Jandiatuba, Bacia do Solimões

Rocha Geradora da Formação Jandiatuba		
Identificação das amostras	Tipo de amostra	COT (carbono orgânico total)
GXIV-10097-34	Testemunho pontual	1.98
2CTA-10095-77	Calha pontual	3.27
2CTA-10096-52	Calha pontual	3.39
6GXE-10099-51	Testemunho pontual	4.69
R6CT-10098-18	Calha pontual	4.94

Na tabela 5.3 verificam-se os resultados obtidos para as amostras de folhelho negro da Formação Jandiatuba.

Tabela 5-3 - Concentração de Sm e Nd, e razões isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ para amostras da Formação Jandiatuba da Bacia do Solimões.

Amostra	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$T_{\text{DM(GA)}}$
10097-34	5.088	23.865	0.1289	0.512066±12	-11.16	1.74
10095-77	6.168	32.179	0.1159	0.511959±18	-13.24	1.68
10096-52	5.841	27.944	0.1263	0.512065±13	-11.18	1.69
10099-51	7.084	33.288	0.1286	0.512041±11	-11.64	1.78
10098-18	8.821	44.710	0.1193	0.512016±10	-12.13	1.64

Razão isotópica (2 δ e) erro analítico

T_{DM} - idade modelo

A método isotópico Sm-Nd é capaz de registrar eventos prévios a sedimentação e erosão de terrenos antigos (Dickin, 1995). A idade modelo T_{DM} segundo o modelo proposto por DePaolo (1981) corresponde à idade média das áreas fontes (proveniência). As idades T_{DM} dos folhelhos da Formação Jandiatuba variam entre 1,64 a 1,74 Ga, dominantes do Paleoproterozóico, que corresponde ao embasamento proximal bacia, com concentrações e razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ médias típicas de rochas crustais (30 ppm de Nd e 10 de Sm, entre 0.11 e 0.12. Os valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ variam entre -11 e -13.

Não foi possível analisar as amostras de óleo da Bacia do Solimões. Uma explicação possível para a dificuldade de obter resultados analíticos nestes óleos é que os mesmos são classificados como **leve**, visto que seu teor de resinas e asfaltenos são baixos, o que influencia diretamente na pesquisa devido à maior limitação da separação dos metais ora em estudo (Re, Os, Sm e Nd). Pode-se constatar esse fato na observação da tabela 5.4 com as principais características elucidadas pela PETROBRAS.

Tabela 5-4 - Amostras de petróleo da Bacia de Solimões.

Identificação das amostras	Tipo de amostras	% Aromáticos	% Saturados	% Resinas + Asfaltenos
CPAN 10172	Petróleo	26,67	65,64	7,69
LYNL 10173	Petróleo	21,62	67,57	10,81
KXMK 10174	Petróleo	18,60	70,74	10,66
XMKQ 10175	Petróleo	25,49	57,98	16,54
GXIV 10176	Petróleo	19,46	76,65	3,89
MNPN 10177	Petróleo	34,89	54,47	10,64
3DTE 10178	Petróleo	14,18	80,44	5,38

Os resultados das amostras de óleo da Bacia de Potiguar são apresentados na Tabela 5.5. As amostras de petróleo A e B foram submetidos aos procedimentos químicos já mencionados do capítulo 4 do presente dissertação

Tabela 5-5 - Resultado das amostras de óleo da Bacia Potiguar.

Amostra	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{Nd}(0)$	$T_{DM}(\text{GA})$
A	0.016	0.028	0.3401	0.511248	-27.12	-
B	0.122	0.551	0.1337	0.51141±28	-21.39	2.87

Observa-se que as concentrações de Sm e Nd são bastante baixas (< 1ppm), que dificulta bastante a análise no espectrômetro de massa. Contudo, podemos sugerir que as amostras A e B mostram fontes diferentes, com diferentes concentrações e razões isotópicas. Os valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ variam entre -21 e -27 e a idade modelo sugere fontes Paleoproterozóicas.

Os resultado das amostras de óleo da Bacia de Campos, identificadas como C, D, E e F são mostrados na tabela abaixo (5.6).

Tabela 5-6 - Resultados das amostras de óleo para Bacia de Campos.

Amostras	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{Nd}(0)$	$T_{DM(GA)}$
C	0.003	0.063	0.0298	0.511787	-16.59	1.04
D	0.081	1.790	0.0275	0.511754±11	-17.24	1.05
E	0.029	0.244	0.0712	0.511891±15	-14.57	1.23
F	-	0.1877	-	0.510534	-41.04	-

As concentrações são variáveis para cada amostra de óleo, contudo as razões dos isótopos de Nd e os valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ são semelhantes, com exceção da amostras F . A idade modelo em torno de 1.0 Ga sugerem fonte Neoproterozóica.

O resultado apresentado na tabela 5.7 podem ter como base de comparação os dados apresentados na dissertação de doutorado de Fonseca (2000), que obteve concentrações de Nd (ppb) para Bacia de Campos por ICP-MS (tabela 5.7).

Tabela 5-7 - Resultado das análises de petróleo da Bacia de Campos por ICP-MS. Concentração Nd em ppb (Fonseca, 2000).

	RJ-1	RJ-2	RJ-3	RJ-4	RJ-5	RJ-6	RJ-7	RJ-8	RJ-9	RJ-10	RJ-11	RJ-12	RJ-13	RJ-14
Nd	3	22	14	3	4	3	20	15	25	8	11	12	89	2

5.3 Discussão

5.3.1 A datação direta da geração do óleo – Sistema Re-Os

A metodologia geocronológica Re-Os foi aplicada a amostras de óleo da Bacia de Campos. Acreditando-se na possibilidade da datação direta a partir de amostras de petróleo co-genéticas da Bacia de Campos, interpretamos a idade para geração do óleo

em torno de 3 Ma. Segundo a carta de eventos para Bacia de Campos (figura) a geração e migração de óleo é recente podendo haver geração, migração e acumulação até os dias atuais. Já as isócronas que apresentam idades entre 129-140 Ma não devem ser interpretados como idade de geração, visto que a porção inferior da Formação Lagoa Feia que recobre e localmente interdígita-se com basaltos e rochas volcanoclásticas da Formação Cabiúnas, foram datadas entre 130 e 120 Ma (Dias *et al.*, 1990). Assim a geração do petróleo não poderia ser concomitante a formação de sua geradora



Figura 5-4. Carta de eventos para Bacia de Campos modificada

Mesmo assim, para se obter um melhor e mais confiável resultado seria necessário um novo estudo com um maior número de amostras co-genéticas para esta bacia. O ideal que se tenham no mínimo 5 pontos nas isócronas.

Fonseca (2000), em sua tese de doutorado analisou petróleo da Bacia de Campos por ICP-M obtendo concentrações de alguns metais em ppb, em específico metais como o Re e o Os. Os resultados da tese de doutorado foram utilizados como comparativo para os resultados obtidos na presente dissertação. Em resumo os dados conferidos na tese de doutorado de Fonseca (2000) podem ser observados na tabela 5.8. Comparando as duas tabelas (tabelas 5.1 e 5.8), mesmo que as concentrações tenham sido obtidas por metodologias diferentes, é possível verificar que os dados que apresentamos nesse trabalho são compatíveis com os dados apresentados por Fonseca.

Tabela 5-8 - Análises de petróleo da Bacia de Campos por ICP-MS. Concentrações dos metais em ppb, por Fonseca , 2000.

	RJ-1	RJ-2	RJ-3	RJ-4	RJ-5	RJ-6	RJ-7	RJ-8	RJ-9	RJ-10	RJ-11	RJ-12	RJ-13	RJ-14
Re	7	7	2	5	<1	19	20	10	18	7	2	8	455	357
Os	<1	<1	<1	<1	<1	<1	22	15	22	5	4	8	<1	1

Em resumo de Selby & Creaser (2005), relatam que as concentrações de Re e Os que variam entre 3 a 50 parte por bilhão (ppb), e de 25 a 290 parte por trilhão (ppt) e as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e variam entre 350 a 1450, e entre 1,2 a 4,2 respectivamente. Esses dados são de amostras de petróleo de diferentes bacias do mundo. Comparando este *ranger* com os dados obtidos nesta dissertação é possível afirmar que as análises são coerentes com as concentrações e razões encontradas em geral. Pode-se verificar também que os valores tanto de concentração Re e Os como de suas razões encontrados em amostras de petróleo são bastantes distintas das razões e concentrações encontradas na crosta, que variam de 1ppb para Re e 50 ppt para Os.

Pelo fato das amostras de óleo terem uma assinatura (concentrações e razões) bem distintas dos valores encontrados na crosta em geral, alguns autores sugerem que as Re e Os são herdados de sua rocha fonte durante a geração do petróleo, e não durante a migração das rochas adjacentes. Mesmo não tendo a análise e nem dados de Re e Os das rochas geradoras compartilhamos da mesma opinião.

5.3.2 Proveniências das rochas geradoras

O resultado isotópico pelo método Sm-Nd em sedimentos tem a capacidade de informar a respeito da idades médias de suas fontes, ou seja, ele estima as médias das idades das fontes erodidas para formação da rocha sedimentar. Para isto coletamos da literatura a assinatura isotópica das rochas geradoras da Bacia de Campos (Chemale Jr, inédito) e da Bacia Potiguar (Dantas *et al.*, 2008). Além das análises das rochas geradoras da Bacia do Solimões obtidas no presente trabalho de mestrado.

A Bacia Potiguar apresenta T_{DM} em torno de 2 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ de -25 (Dantas, 2001). Na Bacia de Campos a rocha geradora possui T_{DM} médio de 1.2 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ de -6, e por fim, a Bacia de Solimões apresenta T_{DM} em torno de 1.7 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ de -12.

Diante dos dados descritos acima pode-se afirmar que as rochas geradoras de cada bacia possuem fontes distintas. Este resultado já era esperado visto que cada bacia possui uma localização e evolução geológica diferente. Esses dados podem ser visualizados através do gráfico na figura 5.6, onde foram plotadas as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, para cada bacia.

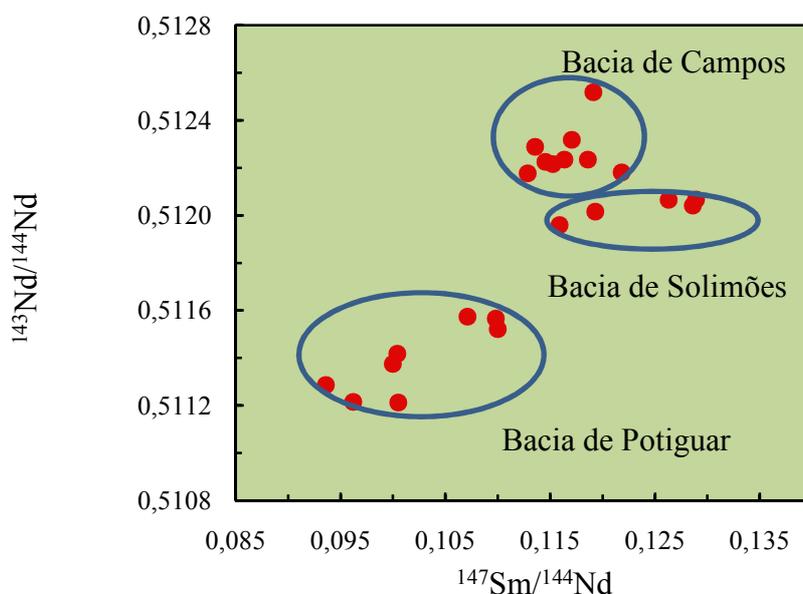


Figura 5-5. Gráfico com os dados isotópicos Sm-Nd das rochas fontes das bacias Potiguar, Solimões e Campos.

Os dados permitem sugerir que sedimentos da Formação Jandiatuba derivam essencialmente de fontes crustais de rocha do embasamento com idade modelo entre 1.6 e 1.7 Ga. Nossos dados são compatíveis por obtidos por Wanderley Filho (1991). A Bacia de Potiguar apresenta T_{DM} em torno de 2.0 Ga, o que indica que sua fonte principal é Paleoproterozóica (Dantas, 2002). Os dados inéditos (Chemale Jr) de Sm e Nd de amostras da rocha geradora da Bacia de Campos apontam T_{DM} entre 854 a 1410 Ma, indicando fontes mais recentes, Meso-Neoproterozóica.

Através do gráfico de ϵ_{Nd} versus tempo geológico (figura 5.7) é possível ver a distribuição das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ das rochas fontes nas bacias de Solimões, Potiguar e Campos.

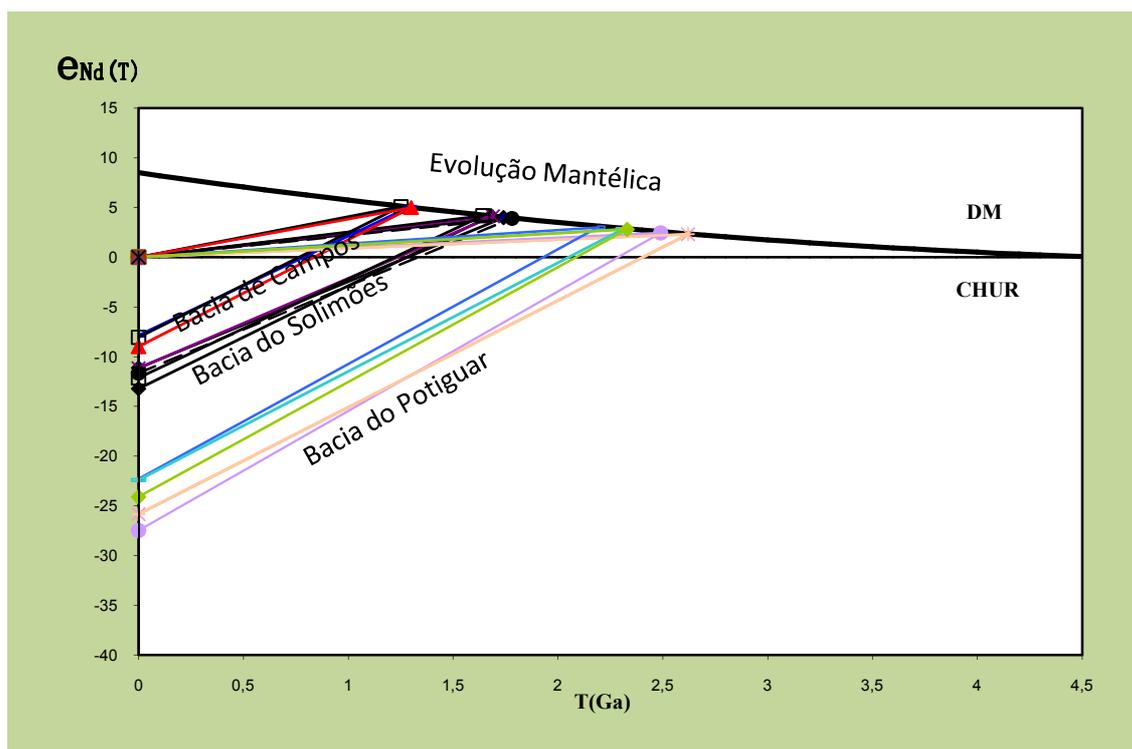


Figura 5-6 Gráfico com o cálculo das idades modelos de amostras de rocha de cada bacia. (DM – Depleted mantle. CHUR – Condrite)

5.3.3 Correlação óleo-rocha fonte

Para as análises de amostras de óleo foi obtido êxito somente para as bacias de Campos e Potiguar. Como já reportado em páginas anteriores desta dissertação, não foi possível realizar análises para petróleo da Bacia de Solimões devido a baixa quantidade de asfaltenos nas amostras.

As amostras da Bacia Potiguar apresentam concentrações baixas de Nd, mas T_{DM} é em torno de 2 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ -20. Comparando com os dados da rocha geradora da Bacia (Dantas, 2002) constata-se que o sistema isotópico Sm-Nd permanece em equilíbrio da geração a migração, indicando que óleo pode trazer informação da sua rocha fonte. No gráfico abaixo (figura 5.8) observa-se que a amostra A se destaca das demais amostras de óleo e rocha. Uma explicação seria o fracionamento da amostra, ou até mesmo a adição de muita solução traçadora durante a dissolução química, ou ainda contaminação durante a coleta da amostra (contaminação externa).

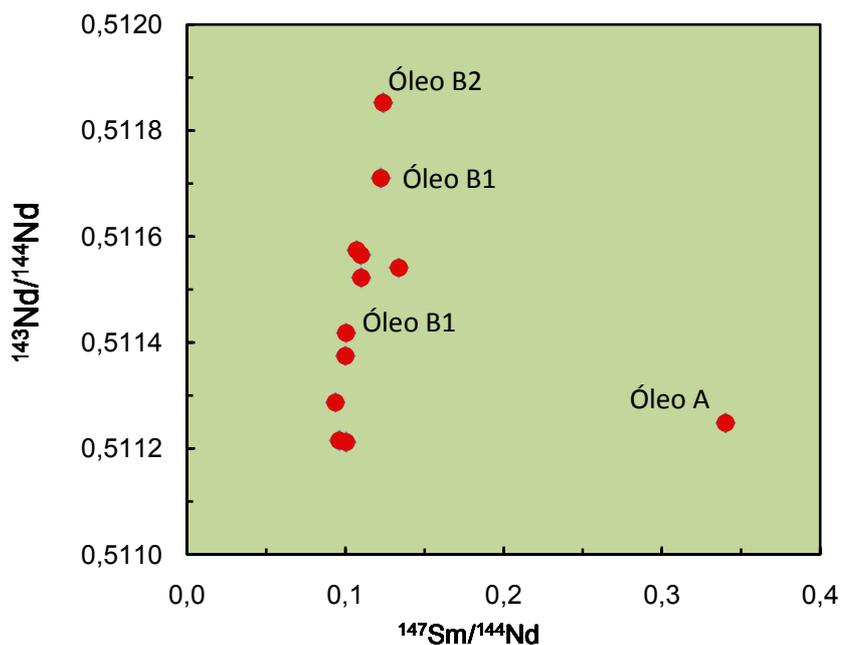


Figura 5-7. Gráfico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ para os dados de rocha e petróleo da Bacia do Potiguar. Com exceção da amostra A, as razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ são bastante semelhantes.

Os resultados para as amostras de óleo e rocha fonte da Bacia de Campos quando comparados verifica-se uma diferença significativa nas concentrações e razões isotópicas (figura 5.9). É possível que tenha ocorrido uma contaminação externa do óleo, ou ainda contaminação durante a migração ou mesmo no reservatório. Curiale (2002) afirma que a contaminação pode ocorrer durante a migração quando o óleo migrado funciona como um solvente da rocha sin-deposicional do conduto de migração e/ou da rocha reservatório, para biomarcadores. No caso do sistema Sm-Nd o metamorfismo, diagênese, lixiviação não causam a abertura do sistema. A explicação mais aceitável seria a contaminação externa da amostra na coleta e talvez até mesmo no laboratório.

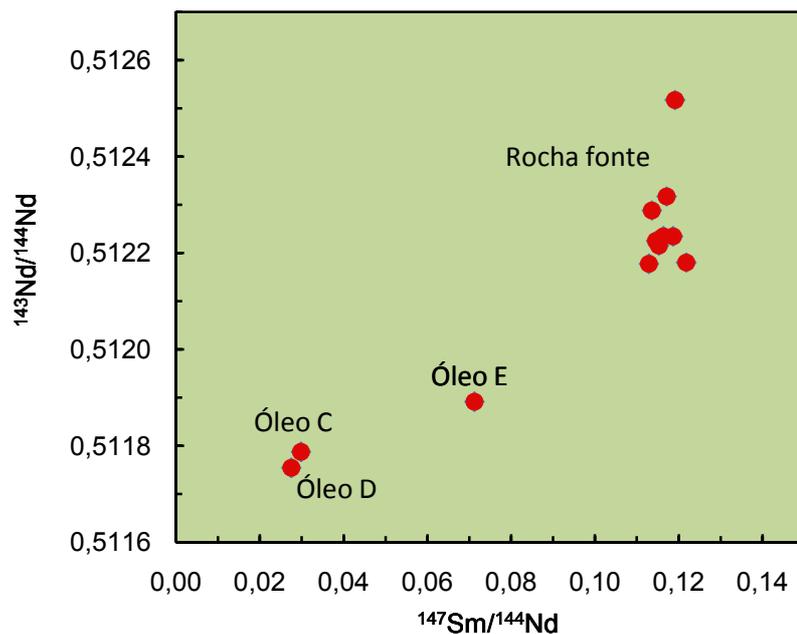


Figura 5-8 Gráfico $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ para os dados de rocha e petróleo da Bacia de Campos. O óleo não está em equilíbrio com sua rocha fonte.

A concentração de Nd nas amostras de óleo da Bacia de Campos é bastante baixa. Para fontes crustais erodidas a expectativa da concentração seria em torno de $[\text{Nd}] > 20\text{ppm}$, sendo que o valores encontrados para amostras de óleo dessa bacia foi de $[\text{Nd}] < 1\text{ppm}$. Esses valores menores do que 1ppm são compatíveis aos valores apresentados para fontes do manto. Os baixos valores de concentração poderiam sugerir talvez uma influência de fluidos mantélicos para as amostras de óleo da Bacia de Campos, assim com Fonseca sugeriu em sua tese de doutorado que as baixos valores de concentração dos elementos terras raras nas amostras de óleo poderiam estar relacionados aos fluidos mantélicos. A. Prinzhofer *et al* (2010) faz a correlação entre gás/rocha fonte para Bacia de Potiguar sugere uma contaminação por fluidos mantélicos nos campos de hidrocarbonetos.

A partir dos dados obtidos no presente trabalho nota-se a concentração não seria um bom parâmetro para indicar a fonte desses elementos (Sm e Nd). Neste caso um indicador ideal para as fontes seria as razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e /ou $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Na tabela 5.10 pode-se observar uma media das concentrações e razões Sm-Nd. As concentrações são muito diferentes quando comparado as amostras de rocha e óleo de uma mesma bacia. Já as razões podem sugerir se a fonte herdade é a rocha fonte ou da rocha reservatório, ou ainda se há ocorrência de influência dos fluidos do manto.

Figura 5-9 Quadro comparativo dos Sm-Nd para as bacias Campos, Potiguar e Solimões.

Amostra	TDM		Nd (0)		Concentração Sm (ppm)		Concentração Nd (ppm)		⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd		⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	
	Rocha	Oleo	Rocha	Rleo	Rocha	Oleo	Rocha	Oleo	Rocha	Oleo	Rocha	Oleo
Campos			6	15	-2	.003-0.08	3-14	.06-1.7	.5122	.5117	.11	.02-0.07
Potiguar			20	20	0-2	.016-0.122	00-30	.02-0.12	.5112-0.5114	.5114	.9-0.11	.1-0.3
Solimões	.7		11		-8		7-44		.5120		.12	

Capítulo 6

6 CONCLUSÕES

A partir das metodologias utilizando isótopos radiogênicos de Re-Os e Sm-Nd foram aplicados a novas rotinas laboratoriais para amostras de rocha e de petróleo no intuito de fazer a correlação rocha fonte e óleo, além de sugerir a idade de geração do óleo.

- Sistema Re-Os

Através do sistema Re-Os foram analisadas quatro amostras de petróleo provenientes da Bacia de Campos. São óleos pesados com teores apreciáveis de asfalto. As concentrações de Re e Os para as amostras C, D, E e F são em torno de 8-27 ppb e 205-324 ppt, respectivamente. As razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ apresentam variações entre 182 a 501, e 1.8 a 2.0, respectivamente.

Comparado com os resultados apresentados por outros trabalhos científicos relacionados a metodologia Re-Os pode-se verificar que os resultados apresentados no presente trabalho para concentração Re e Os e para razões Re/Os e Os/Os estão dentro dos padrões. As concentrações de Re e Os são em geral elevadas em petróleo quando comparadas às concentrações da crosta, que variam entre 1ppb para Re e 50ppt para Os. Com isso podemos sugerir que o Re e o Os são herdados de sua respectiva rocha fonte durante a geração do óleo.

Através das razões obtidas foi possível construir algumas isócronas. Algumas isócronas apresentaram idade que variam entre 140 a 129 Ma. Essa idades não podem ser interpretadas com idade para da geração do óleo visto que a porção inferior da Formação Lagoa Feia (rocha geradora da Bacia de Campos) recobre e localmente interdiga-se com basaltos e rochas vulcanoclásticas da Formação Cabiúnas, datadas entre 130 e 120 Ma (Dias *et al.*, 1990). Dessa forma seria geologicamente improvável que a geração do óleo fosse concomitante a deposição de sua geradora. Com base na evolução geológica da Bacia de Campos a geração é recente com podendo haver geração de óleo até os dias atuais. Assim a isócrona com idade de 3 Ma foi interpretada como a idade de geração do óleo para Bacia de Campos.

- Sistema Sm-Nd

Para a metodologia Sm-Nd foram analisadas amostras de rocha (folhelhos) da Formação Jandiatuba e amostras de petróleo das bacias Solimões, Potiguar e Campos. Para as análises de óleo da Bacia de Solimões não obtiveram resultados devido a apresentam baixa concentração de asfaltenos. Esta é uma limitação do método, ou seja, não deve ser empregado em amostras de petróleo com elevada evolução térmica.

As amostras de rocha da Bacia do Solimões (folhelhos da Formação Jandiatuba) apresentam idades T_{DM} dos em torno de 1,64 a 1,74 Ga, dominantes do Paleoproterozóico, que corresponde ao embasamento proximal bacia. Apresentam concentrações e razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ médias típicas de rochas crustais (30 ppm de Nd e 10 de Sm, entre 0.11 e 0.12) e valores de $\epsilon_{Nd}(0)$ variam entre -11 e -13. Comparando com os dados de concentrações e razões Sm-Nd para folhelhos da Bacia de Potiguar (Dantas *et al.*, 2002) e para a folhelhos da Bacia de Campos (Chemale Jr, inédito) podemos afirmar que as rochas geradoras de cada bacia possuem áreas-fontes distintas, uma vez que as bacias foram desenvolvidas sobre diferentes contextos tectônicos.

Os resultados das amostras de óleos da Bacia Potiguar apresentam concentrações baixas Sm e Nd variando 0,016 - 0,122 (ppm) e 0,028 - 0,551 (ppm) respectivamente. As razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varia de 0,1223 - 0,3401 (ppm) e 0,5112 - 0,5118 (ppm), respectivamente. O T_{DM} é em torno de 2 Ga e $\epsilon_{Nd}(0)$ -20. Comparando com os dados da rocha geradora da Bacia Potiguar apresentado por Dantas *et al* (2002), verifica-se que as concentrações tanto de Sm como de Nd encontradas do óleo são muito menores do que a sua rocha geradora, no entanto as razões são semelhantes. Manning *et al* (1992) sugere que talvez os metais podem retidos de alguma forma da rocha geradora no momento da expulsão do hidrocarboneto, isso explicaria a diferença entre a concentração do óleo e da rocha fonte. Como as razões isotópicas são semelhantes, conclui-se que óleo herdaria os metais de sua fonte e não das interações durante a migração ou da reservatório.

O resultado para amostras de óleo da Bacia de Campos também apresentam concentrações muito baixas comparadas as suas rochas geradoras correspondentes. No entanto as razões também são diferentes, o que mostras que neste caso o óleo não herdaria Sm-Nd de sua rocha fonte, ou ainda talvez tenha ocorrido contaminação durante a migração secundária ou no reservatório. Conclusões similares foram obtidas

por Prinzhofer *et al* (2010) e Fonseca (2000), baseados em diferentes metodologias (isótopos de C, He e de geoquímica inorgânica dos óleos das bacias brasileiras, respectivamente), ambos os autores acreditam que as baixas concentrações refletem a influência de fluidos derivados de fontes mantélicas.

Com base nos dados apresentados nesta dissertação acredita-se que somente as concentrações dos elementos inorgânicos como Sm, Nd, Re e Os não são suficientes para afirmar se estes são herdados da rocha fonte, ou se podem ser derivados da interação com fluidos do manto, ou ainda alguma interação ou contaminação durante a migração ou mesmo no depósito (rocha reservatório). A comparação entre as razões da rocha fonte e do óleo para ambas as metodologias aplicadas seria um dado muito mais consistente. Interpretando as razões obtidas sugere-se que pode haver um conjunto de influências entre a geração-migração e reservatório do óleo, que ainda não é compreendido, mas que não seria tão simples dizer que as características são sempre herdadas da rocha fonte ou haveria outra influência externa pelos fluidos mantélicos ou ainda contaminação na migração secundária e/ou no reservatório.

Capítulo 7

7 BIBLIOGRAFIA

APOLUCENO NETO, A. F. & TSUBONE, K. 1988. A descoberta de petróleo do Rio Urucu, Bacia do Solimões. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 35, Belém, Anais, Volume 6: Sociedade Brasileira de Geologia, p. 2416-2427.

ARARIPE, P. T., FEIJÓ, F. J. 1994. Bacia de Potiguar. Boletim de Geociências da PETROBRAS, Rio de Janeiro, V. 8, n. 1, p. 127-141.

BARRE, A. B., PRINZHOFER, A., ALLEGRE, C. J. 1995. Osmium isotopes in the organic matter of crude oil and asphaltenes. Terra Abstr. V. 7, p 199.

BENDER, A. A., EIRAS, J. F., WANDERLEY FILHO, J. R., BARBOSA FILHO, C. M. 2000. Quantificação 3D da evolução termal da Bacia do Solimões e suas implicações petrolíferas. In: Simpósio de Geologia da Amazonia, 7, Belém: SBG

BERTANI, R. T.; COSTA, I. G. e MATOS, R. M. D. 1990. Evolução Tectono-sedimentar, Estilo Estrutural e Hábitat do Petróleo na Bacia Potiguar. Rio de Janeiro: Ed. Petrobrás.

BORGES, W. R. E. 1993. Caracterização Estrutural da Porção SW do Rifte Potiguar. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto. P. 146. Dissertação (Mestrado).

BROS, R.; STILLE, P. LAFAYE, F. G.; WEBER, F.; CLAUER, N. 1992. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material: An example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. Earth and Planetary Science Letters, (113); p 207-218.

CAPUTO, M. V. 1984. Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern Basins of Brazil. Santa Barbara, PhD Thesis, University of California, 583p.

CAPUTO, M. V., & SILVA, O. B., 1990. Sedimentação e tectônica da bacia do Solimões. In: G. P. Raja Gabaglia and E. J. Milani, eds., Origem e evolução das bacias sedimentares: Petróleo Brasileiro S.A., Rio de Janeiro, p. 169-193.

CAPUTO M. V. 1991. Solimões megashear: intraplate tectonics in northwestern Brazil. *Geology*, p. 246-249.

CHANG, H. K.; KOSWMANN, R. O.; FIGUEIREDO, A. M. F, 1988. New concepts on the development of East Brazilian marginal basins, *Ottawa*, v. 11, n.3, p. 194-202.

CHEN, J. H., PAPANASTASSIOUS, D. A., WASSERBURG, G. J. 1998. Re –Os systematic in chondrites and the fractionation of platinum group elements in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, p. 3379-3392.

COBBOLD, P. R., MEISLING, K. E., MOUNT, V. S., 2001. Reactivation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 85, N. 11, p. 1925-1944.

COHEN, A. S., WATERS, F. G. 1996. Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. V. 332, p. 269-275.

CORDANI, U. G., SATO K., TEIXEIRA W., TASSINARI, C. C. G., BASEI, M. A. S. 2000. Crustal Evolution of the South American Platform. In: CORDANI, U. G., MILANI, E. J., THOMAZ FILHO, A., CAMPOS, D. A. Tectonic evolution of South American. Rio de Janeiro 2000. P 19-40. International Congress, 31.

CREASER, R. A., SANNIGRAHI, P., CHACKOH, T., SELBY, D., 2002. Further evaluation of the Re–Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw formation, Western Canada Sedimentary Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, p. 3441– 3452.

CRUZ, N. M. C 1987. Quitinozoários da Bacia do Solimões, Brasil. Belém, Convênio CPRM/PETROBRÁS. Rel. interno.

CURIALE J. A. 2002. A review of the occurrences and causes of migration-contamination in crude oil. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 1389-1400.

CURIALE J. A. 2008. Oil-source rock correlations – Limitations and recommendations. *Organic Geochemistry*.

DANTAS, E. L., PIMENTEL, M. M., CARMO, D. A., GIOIA, S. M. C. L., MARUOK, M. T. S. 2002. Folhelhos negros da Formação Alagamar e suas proveniência baseada

em estudos isotópicos Sm-Nd, e seu potencial para análises estratigráficas. In: Anais do VI Simpósio sobre o Cretáceo no Brasil, São Pedro, S.P. P. 215-220.

DELLA FÁVERA, J. C.; ROSSETTI, E.; GUZZO, J.; MATSUDA, N.; SOARES, M.; HASHIMOTO, A.; ALVES, D.; CASTRO, J.; AZAMBUJA, N.; RODRIGUES, R. 1992. Estratigrafia de seqüências da Formação Pendência, Bacia Potiguar. Rio de Janeiro: PETROBRAS. DEPEX. 2 v. Relatório Interno.

DePAOLO, D. J. 1988. Neodymium isotopic geochemistry, an introduction. Springer-Verlag. P. 187.

DIAS, JEFERSON L; SCARTON, JÚLIO C.; ESTEVES, FERNANDO R.; CARMINATTI, MÁRIO; GUARDADO, LINCOLN R.; 1990. Aspectos da evolução tectono-sedimentar e a ocorrência de hidrocarbonetos na Bacia de Campos. Origem e Evolução das Bacias Sedimentares. Petrobras, p. 330-360.

DURAND, B. Understanding of HC migration in sedimentary basins (present state of knowledge). Organic Geochemistry, Oxford, v. 13, n. 1-3, p. 445-459, 1988.

EIRAS, J. F.; BECKER, C. R.; SOUZA, E. M.; GONZAGA, F. G.; SILVA, J. G. F.; DANIEL, L. M. F.; MATSUDA, N. S.; FEIJÓ, F. J. 1994. Bacia do Solimões. Boletim de Geociências da Petrobras, 8 (1). p 17-45.

ESPITALIÉ, J., MAXWELL, J. R., CHENET, Y., MARQUIS, F. 1988. Aspects of hydrocarbon migration in the Mesozoic in the Paris Basin as deduced from an organic geochemical survey. Organic Geochemistry, Oxford, v. 13, n. 1-3, p. 467-481.

FRANÇOLIN, J. B. L.; SZATMARI, P, 1987. Mecanismo de rifteamento da porção oriental da margem norte brasileira. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 196-207.

FONSECA, T. C. O, 2000. Caracterização inorgânica dos petróleos brasileiros pela técnica de ICP-MS para fins de exploração geoquímica. Tese de doutorado. Departamento de química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Agosto de 2000.

GUARDADO, LINCOLN R.; GAMBOA, LUIZ A. P.; AND LUCCHESI, CELSO F. 1989. Petroleum geology of the Campos Basin, Brazil, a model for a producing Atlantic type basin. American Association of Petroleum Geologists Memoir 48, p. 3-79.

GUARDADO, L. R., MELLO, M. R., SPANDINI, A. R., BRANDÃO, J. S. L., 2000. Petroleum System of the Campos Basin. Brazil: AAPG Memoir 73, p. 317-324.

GRAHN, C. Y. 1990. Evaluation of the Chitinozoan Biostratigraphy of the Solimões Basin. Rio de Janeiro, PETROBRAS. Rel. interno.

LAFARGUE, E., ESPITALIÉ, J., BROOKS, T.M., NYLAND, B. Experimental simulation of primary migration. In: CURIALE, J.A., DOUGLAS, A.G. (Ed.) Advances in Organic Geochemistry 1993, Organic Geochemistry, Oxford, 1994. v. 22, no. 3-5, p. 543-574.

LUDWIG, K. R., 1998. Isoplot/Ex. version 1.00. Berkeley Geochronology Center.

MAGOON, L. B., DOW, W. G. 1994. The petroleum system. In: MAGOON, L.B., DOW, W.G. (eds). The petroleum system – from source to trap. Am. Assoc. Petr. Geol. Memoir 60, p 223-236.

MANNING, L. K.; FROST, C. D.; BRANTHAVER, J. F., 1991. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential applications for petroleum exploration. Chemical Geology, 1991 (91); P.125-138.

MATOS, R. M. D. 1992. The northeast Brazilian rift system. Tectonics. Washington, v. 11, n. 4, p. 766-791.

MEISEL, T. R. J. WALKER, J., IRVING, A.J, LORAND, J-P, 2001. Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 1131.

MELLO, M. R., KOUTSOUKOS, E. A. M., MOHRIAK, W. U., & BACOCOLI, G. (1994). Selected petroleum systems in Brazil. In L. B. MAGOON, & W.G. DOW (Eds.), The petroleum system—from source to trap (pp.499–512). AAPG Memoir 60, The American Association of Petroleum Geologist.

MILANI, E. J. 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C. D. R.; Brito Neves, B. B.

Geologia do continente sul americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo. 264-279.

MILANI, E. J., THOMAZ FILHO, A. 2000. Sedimentary basins of South America. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FOLHO, A.; CAMPOS, D.A. 2000. Tectonic evolution of South America, Rio de Janeiro, 31° International Geological Congress.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. v.22, n. 3, p. 199-205.

MILANI E. J. & ARAUJO, L. M. 2003. Recursos minerais energéticos: petróleo. In: L. A. BIZZI, C. SCHOBENHAUS, R. M. VIDOTTI e J. H. GONÇALVES. (Eds). Geologia, tectonica e recursos minerais do Brasil. CPRM, Brasília, BR. P. 541-576.

PETERS, K. E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 70, 318– 329.

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. AAPGM 60. P. 93-177.

PEUKER-EHRENBRINK, B., HANNINGAN, R.E., 2000. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. Geology 28, 475– 478.

POPLAVKO, Y. M., IVANOV, V. V., KARASIK, T. G., MILLER A. D., FADEYEVA, V. A., OREKHOV, V. S., TAIYEV, S. D., TARKHOV, Y. A. 1975. On the concentration of rhenium in petroleum, petroleum bitumen and oils shales, Geochemistry 11, p. 969-972.

PRINZHOFER A., SANTOS NETO E.V, BATTANI A., 2010. Couple use of carbon isotopes and noble gas isotope in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence. Marine and Petroleum Geology 27. P.1273-1284.

RANGEL, H. D., MARTINS, F. A., ESTEVES, F. R., FEIJÓ, F. J. 1994. Bacia de Campos. Boletim de geociências da Petrobras, Rio de Janeiro. V. 8, n. 1, p. 203- 217.

- RODRIGUES, R., TRIGUES, C. V. A., BRAZIL, T. 1991. Geoquímica e faciologia orgânica dos sedimentos da Bacia do Solimões, Petrobras/ CENPES, Rio de Janeiro, p. 87.
- SELBY D., CREASER R. A, 2003. Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. *Chemical Geology* 200. P.225-240.
- SELBY D., CREASER R. A. 2005a. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes. *Science* 308. P. 1293-1295
- SELBY D., CREASER R. A. 2005b. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer. *Geological Society of America*, v 33. P. 545-548.
- SELBY D., CREASER R.A, FOWLER M.G, 2006. Re-Os and isotopic systematic in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- SHIREY S. B. & WALKER R. J. 1995. Carrier tubedigestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry* v. 67 p. 2136-2141.
- SILVA, O. B., 1987. Análise da Bacia do Solimões (revisão litoestratigráfica, magmatismo e geoquímica). MSc Thesis, Universidade Federal de Ouro Preto, 158 pp.
- SOARES, U. M. & ROSSRTTI, E. L. 2005. Tectonismo e sedimentação na porção SW do Rife Potiguar. *Boletim de geociências*, Rio de Janeiro, v. 13 ,n. 2, p. 149-166.
- STILLE, P.; STEINMANN M.; RIGGS.; 1996. Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Ocean during the past 180 Ma. *Earth and Planetary Science Letters*. (144). P. 9-19.
- SZATMARI, P.1996. Datação $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ do vulcanismo Mesozóico nas bacias do Solimões e Amazonas. Internal Report. PETROBRAS/CENPES/DIVEX /SEMBA.
- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., CHIN-A-LIEN, M., 1987. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 10. P. 261-279.
- TASSINARI, C. C. G., MACAMBIRA, M. J. B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*. V. 22, p.174-182.

THOMAS, J. E., 2001. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. Rio de Janeiro: Ed. Interciência.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 2 ed., P 699.

VASCONCELOS E. P., LIMA NETO F. F., ROOS S., 1990. Unidades de correlação da Formação Açu, Bacia Potiguar. In: SBG, Congr. Bras.Geol., 36, Natal, Anais,1: 227-240.

VOLKENING. J, T. WALCZYK, K. G. Heumann, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 105 (1991) 147.

WANDERLEY FILHO, J. R.; TRAVASSOS, W. A. S.; ALVES, D. B. 2005. O diabásio nas bacias paleozóicas amazônicas – herói ou vilão? Boletim de Geociências da Petrobras, v.14, n.1, p: 177-184.

WOODLAND S. J., OTTLEY. C. J., PEARSON. D. G., SWARBRICK. R. E., 2001. Microwave digestion of oils for analysis of platinum group and rare earth elements by ICP-MS. In: Plasma Source Mass Spectrometry. Special Publication Royal Society of Chemistry, pp. 17–24.

YEN, T. F, 1975. The role of Trace Metals in Petroleum. Ed. Ann Publishers, Michigan. P. 1-121.

