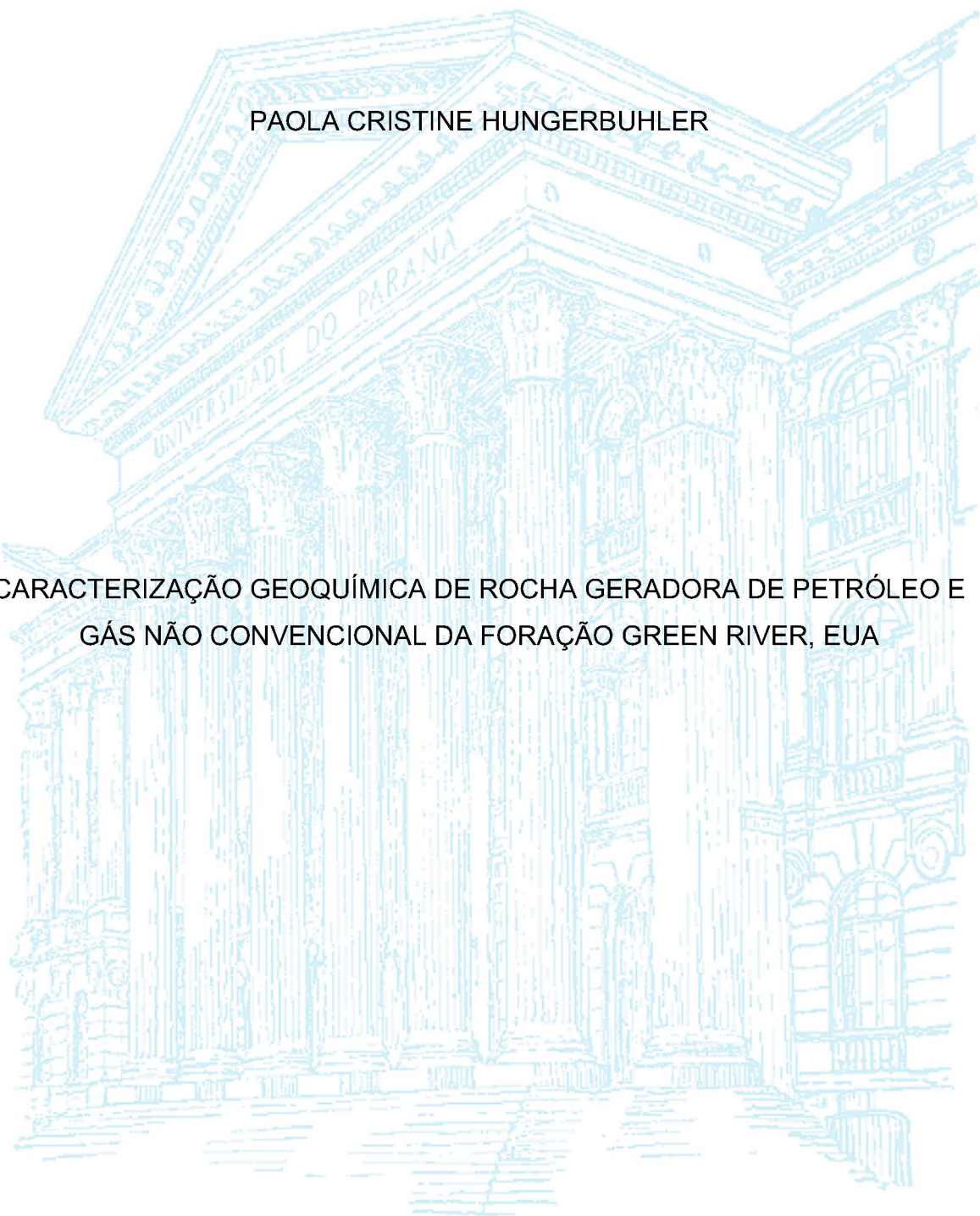


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAOLA CRISTINE HUNGERBUHLER

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ROCHA GERADORA DE PETRÓLEO E
GÁS NÃO CONVENCIONAL DA FORAÇÃO GREEN RIVER, EUA



CURITIBA

2019

PAOLA CRISTINE HUNGERBUHLER

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ROCHA GERADORA DE PETRÓLEO E
GÁS NÃO CONVENCIONAL DA FORMAÇÃO GREEN RIVER, EUA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner
Coorientadora: Prof. Dra. Anelize Bahniuk Rumbelsperger

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

H936c

Hungerbuhler, Paola Cristine
Caracterização geoquímica de rocha geradora de petróleo e gás não convencional da formação Green River, EUA [recurso eletrônico] / Paola Cristine Hungerbuhler. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2019.

Orientador: Sandro José Froehner – Coorientador: Anelize Bahniuk Rumbelsperger.

1. Rochas sedimentares. 2. Matéria orgânica. 3. Green River (EUA). 4. Petróleo. 4. Gás. I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro José. III. Rumbelsperger, Anelize Bahniuk. IV .Título.

CDD: 552.5216

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de PAOLA CRISTINE HUNGERBUHLER intitulada: *Caracterização geoquímica de rocha geradora de petróleo e gás não convencional da formação Green River, EUA*, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 08 de Março de 2019.



SANDRO JOSÉ FROEHNER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



CÉSAR DE CASTRO MARTINS

Avaliador Externo (CEM-UFPR)



MICHAEL MANNICH

Avaliador Interno (UFPR)

“Todo esforço é reconhecido, mas só a vitória é recompensada.”

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, minha gratidão à Deus por ter me guiado até aqui, e mesmo em meio a tantas adversidades, ter me dado forças para concluir este ciclo de minha vida. Agradeço ao meu orientador, Prof. Sandro Froehner, que me acompanha desde o início da graduação, acreditando em meu potencial e confiando a mim uma de suas pesquisas mais interessantes. Obrigada pela paciência e apoio quando precisei dividir meu tempo, que até então era dedicado apenas à pesquisa, com outros trabalhos. Admiro sua competência e vontade de desenvolver esta pesquisa.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pelo suporte que oferece aos alunos e empenho em ser referência em pesquisa e organização dentro da universidade.

Agradeço ao Prof. Dr. Michael Mannich por compor minha banca de defesa e contribuir com o direcionamento e aperfeiçoamento desta pesquisa. Obrigada também por todo suporte e conselhos dados desde a graduação até aqui. Sei que parece que alguns direcionamentos e guias não foram seguidos, mas no fundo levo toda sua dedicação e preocupação com meu sucesso profissional todos os dias comigo, e uso como incentivo para me tornar melhor a cada dia.

Agradeço ao Prof. Dr. Cesar Martins primeiramente por aceitar ser membro de minha banca e contribuir ativamente com esta pesquisa, desde os insights iniciais até cedendo o Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM – UFPR) localizado no Centro de estudo do Mar para análise instrumental das amostras. Agradeço ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR) e a Prof. Dr. Anelize Rumbelsperger por ceder as amostras para esta pesquisa. Este trabalho não teria começado sem sua ajuda.

Agradeço ao grupo de pesquisa do Prof. Sandro, Carlos Eduardo, Angela, Aluana e Mayara que me ajudaram na execução desta pesquisa. Valeu pela parceria!

Agradeço à minha família, especialmente meu marido Diego por compreender e viver este sonho comigo quando decidi ficar distante de casa para fazer o mestrado. Obrigada por entender minhas ausências e por me incentivar neste crescimento. Aos meus pais por me ensinar o valor do esforço e recompensa. Agradeço também a minha tia, Angela que cedeu um espaço em sua casa e me recebeu como filha. Obrigada por toda a preocupação e cuidado que sempre teve. O valor da família se tornou mais claro para mim com vocês.

Muito obrigada as minhas amigas de graduação, que também acompanharam toda esta caminhada comigo, aos meus novos amigos da Stone que me deram forças quando eu achava que não teria mais. Obrigada à minha liderança, Gabriel Mirandola e Carina Silva por entender meu momento de vida e muitas vezes ceder o próprio espaço de trabalho para que eu me dedicasse ao mestrado. Vocês todos são demais!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A Formação Green River é um complexo rochoso, rico em matéria orgânica, depositada durante o período Eoceno nos Estados Unidos da América, EUA. Esta formação apresenta alto potencial de geração de óleo não convencional. Neste estudo, um testemunho da bacia de Uinta foi caracterizado de acordo com marcadores geoquímicos para compreensão das condições ambientais de deposição, origem da matéria orgânica e maturação térmica. Foi analisada a composição de *n*-alcanos, terpanos e esteranos das amostras do testemunho, que indicaram a presença de matéria orgânica proveniente de algas, bactérias e plantas em todo o testemunho. A matéria orgânica presente no sedimento de rocha apresenta distribuição de *n*-alcanos com predominância de hidrocarbonetos de cadeia longa com número ímpar de carbono, característicos de fontes terrestres. Também foram observados compostos *n*-alcanos predominantes em fontes aquáticas como algas e fitoplâncton. A distribuição de esteranos também indicou fontes terrestres de matéria orgânica ao longo do testemunho, porém algumas amostras foram caracterizadas com contribuição de matéria orgânica lacustre como principal meio de aporte. A razão entre pristano e fitano, juntamente com o gamacerano demonstrou que o ambiente deposicional se mostrou anóxico e salino na maior parte do tempo, e eventos de variação climática poderiam estar relacionados as variações na concentração de sais e oxigênio nos lagos. A análise de determinados marcadores também indicou alto grau de maturação térmica da rocha, condição diretamente ligada com o potencial de geração de petróleo da rocha analisada.

Palavras-chave: Rocha Geradora. Origem da matéria orgânica. Ambiente deposicional. Maturação Térmica. Marcadores Geoquímicos.

ABSTRACT

The Green River Formation is constituted by sedimentary rocks, rich in organic matter, deposited during the Eocene period, located in the United States of America, USA. This formation presents high potential for the generation of unconventional oil. In this study, a core of the Uinta basin was characterized according to geochemical markers to understand of environmental deposition, organic matter origin and thermal maturation. It was determined the composition of *n*-alkanes, terpanes and steranes of the samples, which indicated the presence of organic matter from algae, bacteria and higher plants throughout the core. The organic matter present in the rock sediment is *n*-alkanes long-chain hydrocarbons with an odd number of carbon, characteristic of terrestrial sources. *n*-alkanes predominant in aquatic sources such as algae and phytoplankton were also observed. The distribution of steranes also indicated terrestrial sources of organic matter along the core, but some samples were characterized with contribution of lacustrine organic matter as the main sources of contribution. The ratio between pristane and phytane with gamacerane showed that the depositional environment was anoxic and saline most of the time, and events of climatic variation could be related to the variations in the concentration of salts and oxygen in the lakes. The analysis of select markers also indicated a high degree of thermal maturation of the rock, a condition directly linked to the oil potential of the analyzed rock.

Keywords: Source Rocks. Source of organic matter. Environmental depositional. Maturity. Geochemical Biomarkers

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	— PRINCIPAIS CONTRIBUINTES DO MATERIAL ORGÂNICO SEDIMENTADO AO LONGO DA HISTÓRIA DA TERRA , CONFORME PERÍODO GEOLÓGICO.....	17
FIGURA 2	— ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE SEDIMENTAÇÃO E PROCESSOS ENVOLVIDOS.....	19
FIGURA 3	— MIGRAÇÃO PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA DE UM SISTEMA PETROLÍFERO.....	20
FIGURA 4	— LOCALIZAÇÃO DAS BACIAS SEDIMENTARES CONSTITUINTES DA FORMAÇÃO GREEN RIVER, NO COLORADO, UTAH E WYOMING, NOS ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA.....	22
FIGURA 5	— RECONSTRUÇÃO PALEOGRÁFICA DA REGIÃO DO GREEN RIVER DURANTE O EOCENO, DEMONSTRANDO A DELIMITAÇÃO DOS LAGOS DE UINTA (SUBDIVIDIDO NOS LAGOS UINTA E PICEANCE) E GOSIUTE	22
FIGURA 6	— ESTRUTURA MOLECULAR DO <i>n</i> -ALCANO C ₁₈	24
FIGURA 7	— PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DA CLOROFILA-a EM PRISTANO E FITANO CONFORME CONDIÇÕES REDUTORAS E OXIDANTES DO MEIO DEPOSICIONAL.....	26
FIGURA 8	— ESTRUTURA MOLECULAR DOS TERPANOS: (1) C ₃₀ -17 α ,21 β (H) E DOS HOMOHO PANOS C ₃₁ -17 α ,21 β (H) ISÔMEROS 22R (2) E 22S (3)	27
FIGURA 9	— ESTRUTURA MOLECULAR DO GAMACERANO.....	28
FIGURA 10	— DIAGRAMA TERNÁRIO DOS ESTERANOS REGULARES C ₂₇ A C ₂₉ E A SUA RELAÇÃO COM A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DEPOSITADA NO SEDIMENTO	29
FIGURA 11	— LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, BACIA UINTA, NA FORMAÇÃO GREEN RIVER, LOCALIZADA NA DIVISA DOS ESTADOS DE UTAH E COLORADO (EUA).	31
FIGURA 12	— ESQUEMA DA AMOSTRAGEM REALIZADA NO POÇO, COLETANDO-SE 30 METROS DE TESTEMUNHO ROCHOSO A 100 METROS DE PROFUNDIDADE.....	32

FIGURA 13 — TESTEMUNHO DE ROCHA GERADORA UTILIZADO PARA A CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO GREEN RIVER NA REGIÃO DA BACIA DE UINTA, UTAH (EUA) E AS SEÇÕES AMOSTRAIS UTILIZADAS, CONFORME PROFUNDIDADE DO TESTEMUNHO.....	33
FIGURA 14 — PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA EXTRAÇÃO DE BIOMARCADORES.....	36
FIGURA 15 — PERFIL GEOLÓGICO DO TESTEMUNHO DE ROCHA COLETADO NA FORMAÇÃO GREEN RIVER E AS PRINCIPAIS CAMADAS OBSERVADAS.....	38
FIGURA 16 — RAZÕES <i>n</i> -ALCANOS E ESTERANOS/HOPANOS AO LONGO DO TESTEMUNHO ROCHOSO ANALISADO.....	41
FIGURA 17 — CORRELAÇÃO ENTRE Pr/ <i>n</i> -C ₁₇ E Ph/ <i>n</i> -C ₁₈ PARA AS AMOSTRAS DO TESTEMUNHO ESTUDADO.....	42
FIGURA 18 — DIAGRAMA TERNÁRIO DE ESTERANOS REGULARES E SUA RELAÇÃO COM A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DEPOSITADA NAS CAMADAS SEDIMENTARES.....	43
FIGURA 19 — BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE DEPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA FORMAÇÃO GREEN RIVER, EUA, CONFORME PERFIL DO TESTEMUNHO ESTUDADO.....	45
FIGURA 20 — DIAGRAMA TERNÁRIO DE PR/PH, PH/ <i>n</i> -C ₁₇ E PR/ <i>n</i> -C ₁₈ E SUA RELAÇÃO COM O AMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO GREEN RIVER.....	45
FIGURA 21 — INDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE MATURIDADE TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA NAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	47
FIGURA 22 — RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 — ÍNDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA ROCHA GERADORA DA FORMAÇÃO GREEN RIVER (EUA), PARA IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA, CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE DEPOSIÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE NO SEDIMENTO ROCHOSO	30
TABELA 2 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO GC-MS PARA DETERMINAÇÃO DOS BIOMARCADORES	35
TABELA 3 — ÍNDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES <i>N</i> -ALCANOS, ESTERANOS E HOPANOS DETERMINADOS NAS AMOSTRAS EM ESTUDO.....	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	GERAÇÃO E COMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS	16
3.3	FORMAÇÃO GREEN RIVER	21
3.4	BIOMARCADORES	24
3.4.1	Biomarcadores do Petróleo	24
3.4.1.1	<i>n</i> -Alcanos	24
3.4.1.2	Alcanos Isoprenóides	25
3.4.1.3	Hopanos	26
3.4.1.4	Terpanos Tricíclicos	27
3.4.1.5	Gamacerano	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1	ÁREA DE ESTUDO	31
4.2	DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES	33
4.2.1	Extração dos marcadores geoquímicos	33
4.2.2	Cromatografia gasosa (GC MS)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA	40
5.2	AMBIENTE DEPOSICIONAL	43
5.3	GRAU DE MATURAÇÃO TÉRMICA	46
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICES	55

1 INTRODUÇÃO

Explorados com intensidade desde a época da revolução industrial, óleo e gás natural ainda são considerados os maiores contribuintes na geração mundial de energia. Apesar do crescimento considerável do uso de fontes renováveis, segundo o *BP Statistical Review of World Energy*, publicado em junho de 2018, aproximadamente 57,5% do consumo mundial de energia primária no ano de 2017 foi proveniente de óleo e gás. A caracterização do conteúdo orgânico das suas fontes é importante principalmente pelo valor econômico agregado ao produto, porém também fornece uma base de dados consistente para o desenvolvimento de novas tecnologias, tanto na indústria do petróleo como também em suas substituintes (MEHMANI et al., 2017).

A exploração desse material vindo de fontes não convencionais, como é o caso dos chamados xistos, folhelhos ricos em material orgânico explorável, vem crescendo consideravelmente, uma vez que compreendem uma porção significativa das reservas de petróleo mundiais. Esta folhelho é comumente definido como uma rocha sedimentar de grãos finos contendo matéria orgânica, que produz quantidades substanciais de petróleo e gás. Grande parte destas rochas contém material orgânico proveniente de vários tipos de algas, marinhas e lacustres, com uma pequena quantidade de detritos de plantas vasculares, dependendo do ambiente deposicional e da posição geográfica de acumulação do sedimento (DYNI, 2003).

A Formação Green River nos Estados Unidos da América (EUA) são folhelhos, cujos sedimentos lacustres foram depositados durante o período Eoceno (MILTON et al., 1960; DYNI, 2003). Seu sistema de lagos abertos é datado de mais de 10 milhões de anos, durante um período de clima temperado quente ao subtropical. Durante partes de sua história, os lagos sofreram alterações significativas em volume, ocasionando a formação de um sistema fechado temporário, que se tornou altamente salino (DYNI, 2003). Ele representa um dos sistemas de lagos antigos mais bem documentados, e tem sido utilizado como modelo para a compreensão de sistemas deposicionais lacustres.

Sistemas como a Formação de Green River são extremamente importantes, pois possuem os maiores depósitos de óleo já documentados na literatura, incluindo

a Mahogany Zone, um horizonte estratigráfico rico em óleo não convencional (TISSOT e DEROO, 1978; ROBINSON, 1979; SEARD et al., 2013;). As estimativas do USGS mostram uma reserva de óleo (não convencional) de cerca de 4,3 trilhões de barris de petróleo na formação de Green River, onde aproximadamente 30 milhões de barris foram produzidos em 2014 (SMITH e CARROLL, 2015).

De acordo com estudos realizados na região, a matéria orgânica da Formação Green River é predominantemente originada de algas e bactérias, presente nos lagos cuja deposição de sedimentos deu origem a rocha sedimentar que compõe a formação. Além disso, seu potencial gerador de petróleo indica elevada maturação térmica da matéria orgânica, depositada em diferentes cenários climáticos e ambientais (BRADLEY, 1931; TISSOT e DEROO, 1978; COLE, 1985; DYNI, 2003).

A compreensão do ambiente deposicional, origem da matéria orgânica e caracterização do material gerado pode ser obtida através de análises orgânicas, utilizando-se principalmente marcadores geoquímicos, também chamados de biomarcadores. A distribuição de *n*-alcanos e esteranos pode fornecer informações sobre a origem da matéria orgânica, enquanto pristano, fitano e terpanos podem contribuir para a caracterização das condições do ambiente deposicional (marinho ou terrestre, óxico ou anóxico, por exemplo). Estes compostos orgânicos podem fornecer informações tanto sobre as fontes de matéria orgânica bem como a determinação do grau de maturação, ou seja, o estágio de degradação do material depositado e conseqüentemente do óleo (DAHL et al., 1993; PETERS et al., 2005).

Assim, este estudo teve como objetivo utilizar a distribuição de marcadores geoquímicos para reconstruir o ambiente de deposição, bem como determinar a fonte de matéria orgânica da formação de Green River. Levantamentos como estes são essenciais para a identificação de locais potencialmente geradores, além de gerar conhecimentos específicos sobre o material gerado no ambiente de estudo. Uma vez que regiões distintas tendem a formar materiais com composição diferentes (já que a origem da matéria orgânica e o ambiente deposicional estão diretamente ligados ao material gerado) as características geoquímicas servem de apoio para tomadas de decisões em caso de acidentes ambientais, no uso apropriado do produto gerado como matéria prima industrial e energética, bem como no desenvolvimento de novas tecnologias de extração e energias substituintes.

2 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo caracterizar geoquimicamente as rochas geradoras presentes na formação Green River através do testemunho coletado na região de Utah, EUA, bem como identificar a fonte do material orgânico as condições ambientais predominantes durante os processos de deposição e o grau de maturação térmica da matéria orgânica ali presente.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as características orgânicas do perfil rochoso, através da caracterização dos compostos esteranos e *n*-alcanos presentes nas amostras, associando-os com seu organismo precursor a fim de identificar qual a fonte de material orgânico predominante ao longo do testemunho;
- Caracterizar o ambiente de deposição da matéria orgânica quanto à salinidade e presença de oxigênio, através da distribuição dos *n*-alcanos isoprenoides pristano e fitano e dos terpanos, utilizando razões e índices característicos, que são relacionados com tais alterações nas condições ambientais;
- Identificar o grau de maturação da matéria orgânica através da distribuição de alguns terpanos, esteranos e *n*-alcanos específicos, que sofrem modificações na sua estrutura química ou se degradam conforme evolução da matéria orgânica na rocha.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 GERAÇÃO E COMPOSIÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS

3.1.1 Acumulação e preservação da matéria orgânica

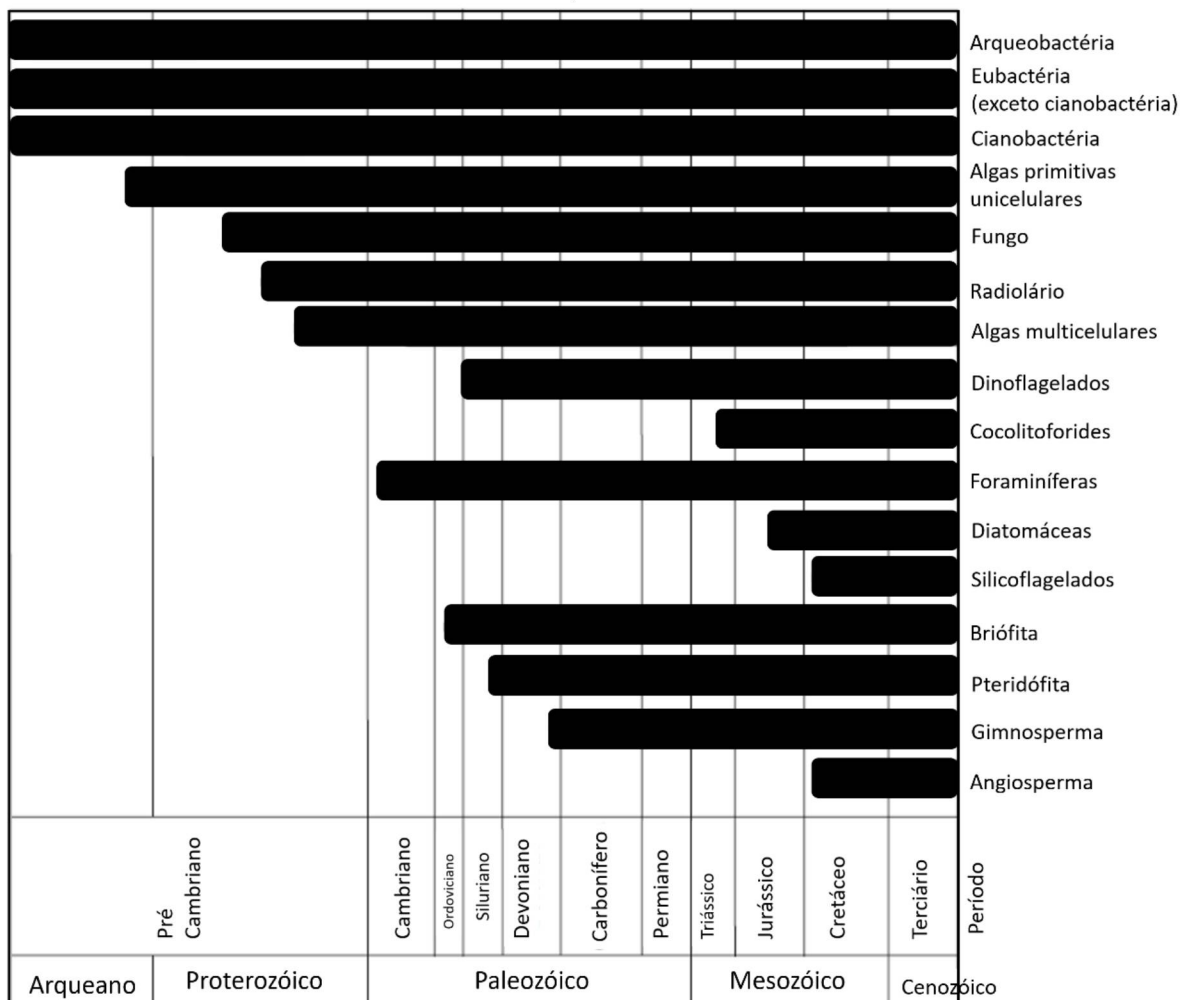
A produção, a acumulação e a preservação de material orgânico são pré-requisitos fundamentais para a formação de rochas geradoras de petróleo. A matéria orgânica sintetizada por organismos vivos é depositada e preservada nos sedimentos, onde, a partir de eventos geológicos e de degradação, é transformada em petróleo. Estes processos de transformação da matéria orgânica podem ser diferentes ao longo do tempo (biológicos, termogênicos, químicos, por exemplo), uma vez que a fonte da matéria orgânica também vem se modificando, conforme a evolução dos organismos vivos (FIGURA 1). Do período Pré-Cambriano até o período Devoniano, por exemplo, os principais produtores primários de matéria orgânica eram algas e bactérias (fitoplâncton). A partir desse ponto, observou-se um aumento da presença de matéria orgânica proveniente de plantas terrestres (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005; SILVA, 2007; SPEIGHT, 2014).

A deposição dos sedimentos ricos em matéria orgânica é controlada por várias condições. Nos ambientes aquáticos, esse material pode ser originado na coluna de água pela produção primária e secundária e conseqüente morte dos organismos (chamada matéria orgânica de origem autóctone) ou ser carregada ao longo da bacia hidrográfica até sedimentar-se em um ambiente aquático com baixa energia. Esta matéria orgânica pode estar presente no corpo aquático tanto na forma dissolvida (Carbono Orgânico Dissolvido – COD) como particulada (Carbono Orgânico Particulado – COP) (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Sedimentos com granulometria mais fina, como argilas e silte argilosos, tentem a aumentar as chances de preservação da matéria orgânica, uma vez que há redução do oxigênio livre que favorece processos de decomposição e impede a oxidação da mesma. Condições favoráveis à deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica são encontradas em áreas de águas calmas, tais como lagos,

sistemas costeiros abrigados e bacias profundas de circulação restrita (TISSOT e WELTE, 1984).

FIGURA 1 — PRINCIPAIS CONTRIBUINTES DO MATERIAL ORGÂNICO SEDIMENTADO AO LONGO DA HISTÓRIA DA TERRA, CONFORME PERÍODO GEOLÓGICO



FONTE: PETERS et al. (2005).

Apesar de possuírem apenas 0,013% da água presente na hidrosfera, os lagos possuem depósitos de sedimentos ricos em matéria orgânica, sendo importantes fontes de petróleo. Há uma grande diversidade de tipos e tamanhos de lagos, porém, uma característica geral de todos demonstra que tratando-se de escalas de tempo geológicas, suas condições podem se alterar por um período relativamente curto, ocasionado mudanças nas características do material orgânico depositado. Por consequência, uma variedade de fácies orgânicas são verificadas nos sedimentos e

rochas, cada uma originada a partir das variações nas condições ambientais do lago (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

A sedimentação de um lago depende do seu tamanho, da composição química da água e da quantidade de material alóctone a ser depositado. Estes lagos podem ser classificados conforme a existência de fluxo de água em sistemas de lagos abertos, ou hidrologicamente abertos, cujo balanço de massa inclui fluxo de entrada e saída proveniente de rios ou mares; ou sistemas de lagos fechados, onde o balanço de massa se dá apenas pela precipitação e evaporação. No entanto, estudos geológicos demonstraram que alguns lagos foram fechados e também abertos durante diferentes períodos da sua história (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

3.1.2 Formação do Petróleo

A transformação da matéria orgânica sedimentada em petróleo ocorre através de três estágios principais de evolução, que se estendem de acordo com a profundidade, temperatura e pressão a que o material orgânico é submetido. São eles: Diagênese, Catagênese e Metagênese.

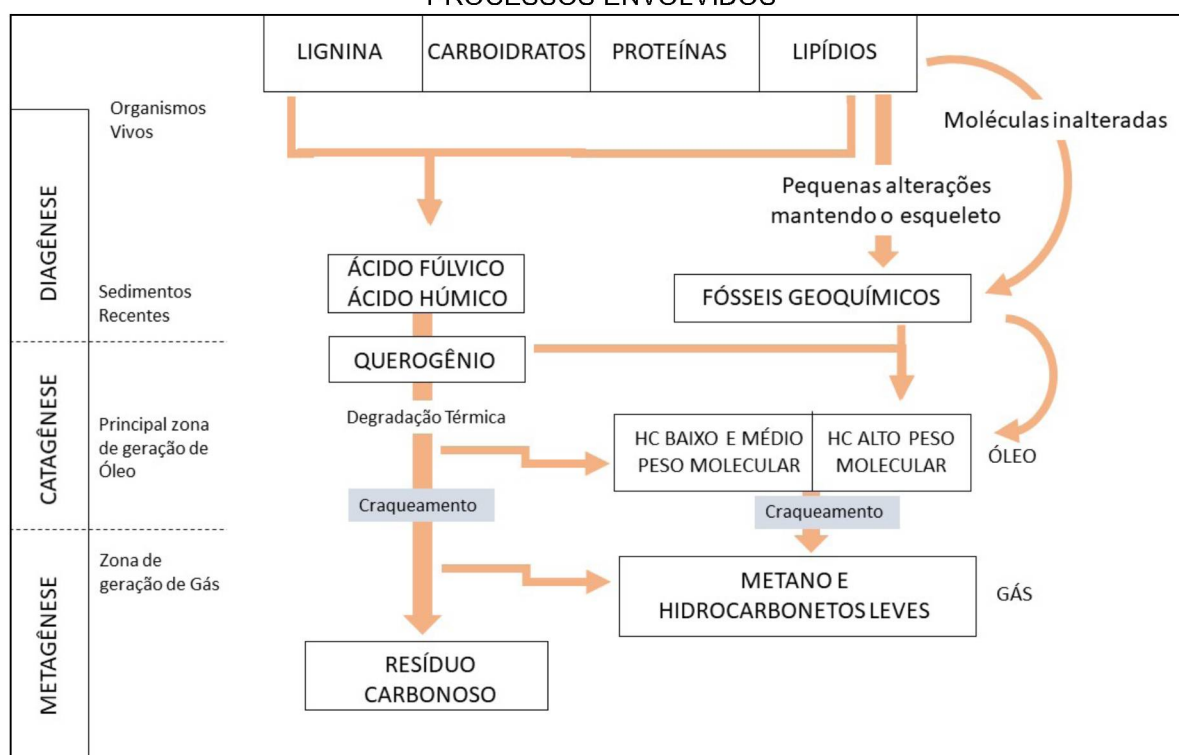
A diagênese é a etapa inicial de transformação da matéria orgânica, ocorrendo em profundidades de sedimentação mais rasas e baixa temperatura e pressão. O principal agente de degradação é a atividade microbiana. Nesta etapa, proteínas e carboidratos são destruídos e a biomassa original é convertida em querogênio, porção insolúvel da matéria orgânica. O metano é o único hidrocarboneto novo formado neste estágio (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS et al., 2005).

Com o aumento da profundidade e da pressão, o estágio de catagênese é caracterizado por temperaturas que variam entre 50°C a 150°C, que provocam a transformação do querogênio em óleo e “gás úmido”. Metano também é gerado juntamente com o petróleo. Nesta fase, as condições físicas também provocam a compactação da rocha geradora, uma vez que a água presente na rocha é expelida, a rocha sofre compactação e a porosidade reduz significativamente (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS et al., 2005).

O último estágio da evolução da matéria orgânica sedimentar ocorre em grandes profundezas, em que a pressão e a temperatura atingem valores muito altos,

entre 150°C a 200°C. Nesta fase, chamada Metagênese, a matéria orgânica é composta apenas por gás metano e resíduos carbonosos (PETERS et al., 2005; TISSOT e WELTE, 1984). A FIGURA 2 apresenta de forma resumida as transformações que ocorrem ao longo do soterramento da matéria orgânica e a evolução de sua degradação.

FIGURA 2 — ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE SEDIMENTAÇÃO E PROCESSOS ENVOLVIDOS



FONTE: TISSOT E WELTE (1984).

Uma rocha ou óleo pode ser considerado mais ou menos imatura conforme o processo de evolução da matéria orgânica que atingiu. Rochas cujo processo de degradação restringiram-se as fases da diagênese e catagênese, por exemplo, são menos maduras que aquelas que chegaram à etapa de metagênese e atingiram seu potencial máximo de geração de gás ou óleo.

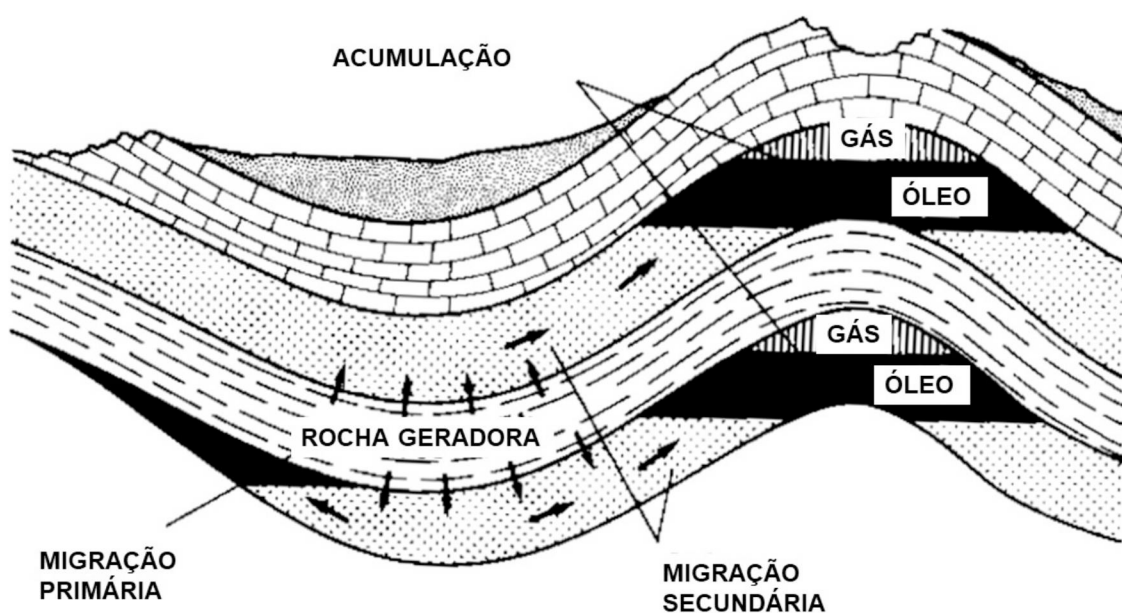
3.2 SISTEMA PETROLÍFERO

É chamado de sistema petrolífero o conjunto de elementos geológicos essenciais para a formação e a acumulação de óleo em uma bacia sedimentar. Eles

são: rocha geradora, rocha reservatório e rocha selante. Estas rochas, quando existentes em uma configuração adequada, formam a trapa (armadilha), capaz de favorecer a acumulação do material formado (LILLIS et al., 2003; SPEIGHT, 2014).

O petróleo gerado através das transformações da matéria orgânica na rocha geradora é expulso para a rocha reservatório no processo chamado migração primária. Uma vez que as rochas reservatório apresentam grau de porosidade e permeabilidade que favorecem o deslocamento do óleo, ele irá percorrer a rocha, até atingir seu local de acumulação, etapa denominada migração secundária. A existência da rocha selante, com baixa permeabilidade formando uma capa sobre a rocha reservatório, é o que caracteriza a trapa, formando as acumulações de petróleo exploradas comercialmente, conforme ilustrado na FIGURA 3 (TISSOT e WELTE, 1984).

FIGURA 3 — MIGRAÇÃO PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA DE UM SISTEMA PETROLÍFERO



FONTE: TISSOT E WELTE (1984).

Para que uma rocha seja classificada como geradora, ela deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas, além de ter sofrido processos de degradação térmica do querogênio presente. A quantificação da matéria orgânica através do teor de carbono orgânico total (COT) é um parâmetro primordial

para a avaliação geoquímica de rochas geradoras. Ele inclui tanto o material orgânico insolúvel, o querogênio, como o betume, solúvel em solventes orgânicos (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

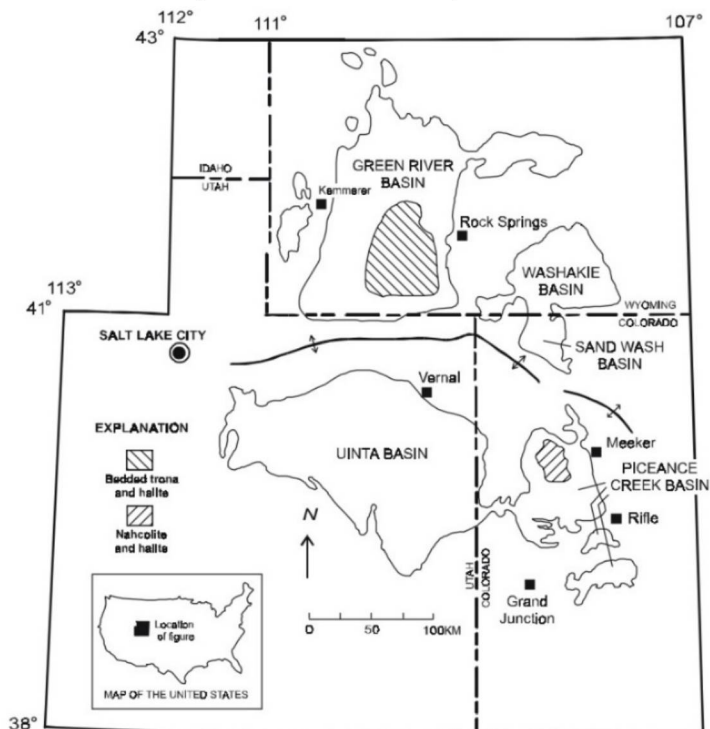
Uma rocha potencialmente geradora possui concentrações mínimas de carbono orgânico total (COT) entre 0,5 a 1,0% em massa seca e a origem desse material influi no tipo de petróleo gerado. Óleos tendem a ser gerados de material proveniente de zooplâncton e fitoplâncton, enquanto vegetais superiores tendem a gerar gás (PETERS E MOLDOWAN, 1993; SILVA, 2007).

Os folhelhos, comumente chamados de xistos, são rochas sedimentares formadas a partir de sedimentos finos, que possuem quantidades significativas de matéria orgânica em sua composição, produzindo óleo e gás sob determinadas condições. Os folhelhos podem ser classificados como: betuminosos, apresentando matéria orgânica fluida; ou pirobetuminosos, que produzem óleo e gás se submetidos a altas temperaturas (DYNI, 2003).

3.3 FORMAÇÃO GREEN RIVER

Compreendida entre os estados do Colorado, Wyoming e Utah, nos Estados Unidos da América (EUA), a Formação Green River detém uma das maiores jazidas de óleo e gás proveniente de folhelhos do mundo. Seus sedimentos foram depositados ao longo das Bacias de Uinta, Piceance Creek, Green River e Washakie (FIGURA 4). Dois grandes lagos, Uinta e Gosiute ocuparam cerca de 65.000 km² e foram formados durante o início do período Eoceno, há mais de 10 milhões de anos atrás (DYNI, 2003). Blakey (2009) em seus estudos paleogeográficos conseguiu reconstruir a geografia da região durante o Eoceno, e conseqüentemente a extensão dos lagos Uinta e Gosiute conforme apresentado na FIGURA 5.

FIGURA 4 — LOCALIZAÇÃO DAS BACIAS SEDIMENTARES CONSTITUINTES DA FORMAÇÃO GREEN RIVER, NO COLORADO, UTAH E WYOMING, NOS ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA



FONTE: DYNİ (2003).

FIGURA 5 — RECONSTRUÇÃO PALEOGRÁFICA DA REGIÃO DO GREEN RIVER DURANTE O EOCENO, DEMONSTRANDO A DELIMITAÇÃO DOS LAGOS DE UINTA (SUBDIVIDIDO NOS LAGOS UINTA E PICEANCE) E GOSIUTE



FONTE: BLAKEY (2009).

As bacias da formação Green River são separadas por cadeias de montanhas, cuja formação apresenta profundidade de até 2 km e datam do início ao meio do período Eoceno. Elas fazem parte de um conjunto de bacias que foram diferenciadas com base em seu cenário estrutural e estratos. A bacia de Uinta, uma das principais bacias da formação, apresenta três fácies principais de deposição: a área central de deposição lacustre contendo argilito e carbonato; uma área marginal de deposição lacustre, composta por sedimentos de arenito, argilito e carbonato; e uma área periférica de deposição aluvial, formada por argilito, arenito e folhelhos (TISSOT e DEROO, 1978; DYNI, 2003).

Variações climáticas da época provocaram expansões e contrações dos lagos pela mudança dos níveis da água por longos períodos. Durante os períodos áridos, os lagos se contraíram, deixaram de ser sistema de lagos abertos e as águas tornaram-se cada vez mais salinas e alcalinas. Uma vez quentes, as águas alcalinas do lago do Green River forneceram condições para o desenvolvimento de algas, consideradas principais precursoras da matéria orgânica das rochas geradoras presentes no local. Em contrapartida, águas com temperatura mais amenas também favorecia a presença de uma grande variedade de espécies aquáticas. Dados levantados por diversos estudos na região de Uinta revelaram uma fauna e flora grandemente diversificada ao redor do lago (MACGINITIE, 1969; MCKENNA, 1960; COLE, 1985; DYNI, 2003).

Os primeiros estudos investigativos da formação Green River foram realizados por Bradley (1931) na região de Piceance Creek, através da identificação de microfósseis de algas. Seus trabalhos posteriores na área de geoquímica e paleolimnologia (BRADLEY, 1948, 1970, 1969), juntamente com diversos outros autores, como Cole (1975), Donnell (1961), Dyni (1974), Robinson (1979) e Tissot e Deroo (1978), por exemplo, contribuíram significativamente para a compreensão da origem e degradação do material orgânico presente no local, bem como para o levantamento do potencial de geração de petróleo e gás da região.

3.4 BIOMARCADORES

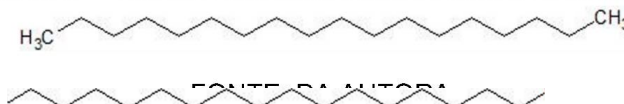
Biomarcadores geoquímicos, também conhecidos como marcadores moleculares ou fósseis geoquímicos, são compostos capazes de caracterizar fontes biológicas específicas, pois possuem alta estabilidade química e elevada capacidade de preservação. Tais características fazem com que esses compostos não sofram modificações em sua estrutura química ao longo do processo de degradação e sedimentação, ou, quando sofrem, essas modificações na estrutura são conhecidas, facilitando a identificação do composto de origem. Estão presentes em rochas, óleos e sedimentos, e uma das principais características desses marcadores geoquímicos é que após sua biossíntese e morte dos organismos de origem, eles mantêm sua estrutura química estável à deposição dos sedimentos, podendo ser considerados como fósseis químicos (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

3.4.1 Biomarcadores do Petróleo

3.4.1.1 *n*-Alcanos

Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, cíclicos ou acíclicos. Estes últimos, que apresentam cadeia linear são denominados alcanos normais, ou *n*-alcanos (FIGURA 6). Os *n*-alcanos são compostos lipídicos e possuem diversas fontes no ambiente, como plantas, bactérias e algas (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005). Por apresentarem boa rastreabilidade no ambiente, e estarem entre os lipídios mais abundantes em sedimentos mais antigos, são muito utilizados como biomarcadores (EGLINTON e EGLINTON, 2008).

FIGURA 6 — ESTRUTURA MOLECULAR DO *n*-ALCANO C₁₈.



De acordo com Peters et al. (2005), existem alguns índices baseados nos compostos *n*-alcanos individuais que podem ser utilizados para caracterização geoquímica de rochas geradoras, uma vez que diferentes organismos fontes de *n*-

alcanos geram distintas distribuições destes compostos. Sabe-se, por exemplo, que rochas geradoras imaturas (que não sofreram processos de degradação térmica avançados, como a metagênese) que possuem significativa contribuição de matéria orgânica proveniente de plantas apresentarão a predominância de *n*-alcanos com número ímpar de alcanos, principalmente nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} . Estes compostos são originados das ceras cuticulares presentes nas superfícies das folhas, sendo sintetizadas por plantas terrestres (QI et al., 2017).

O índice Preferencial de Carbono (CPI) (1), também é influenciado pela fonte e maturidade do material orgânico. Índices altos de CPI indicam fontes terrestres e baixa maturidade, enquanto valores próximos a 1 podem indicar fontes aquáticas de matéria orgânica, ou processos mais avançados de maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1981; DAHL et al., 1993; PETERS et al., 2005).

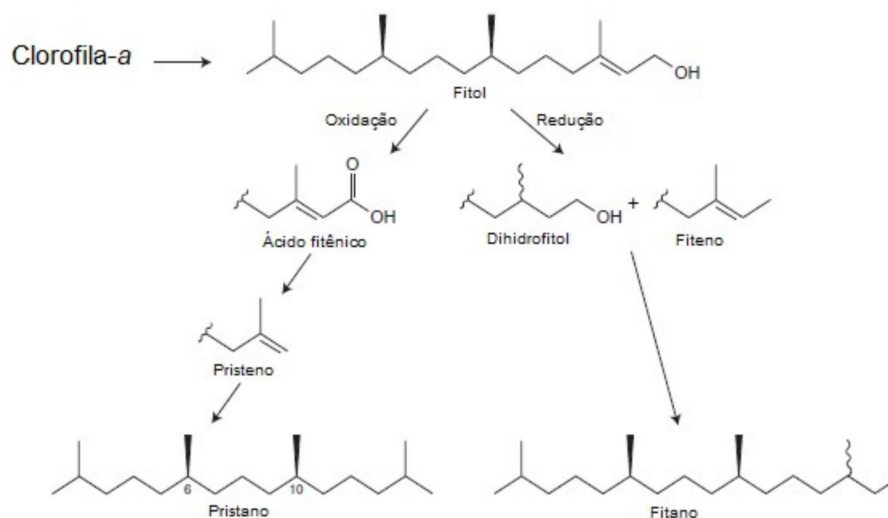
$$CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_{n=25}^{n=33} nC_{\text{impar}}}{\sum_{n=24}^{n=32} nC_{\text{par}}} + \frac{\sum_{n=25}^{n=33} nC_{\text{impar}}}{\sum_{n=26}^{n=34} nC_{\text{par}}} \right) \quad (1)$$

3.4.1.2 Alcanos Isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia aberta ramificada, que possuem estrutura molecular derivada do isopreno. O pristano (Pr) e o fitano (Ph) apresentam significativa importância nos estudos paleoambientais, uma vez que são derivados da clorofila-*a*, originada de detritos algais ou de plantas.

Durante seu processo de degradação, a clorofila-*a* é transformada em fitol e então liberada na coluna d'água. Em condições óxicas, o fitol é transformado em ácido fitênico, descaboxilado na forma de pristeno e posteriormente reduzido em pristano. Em contrapartida, em condições ambientais nas quais há ausência de oxigênio, o fitol sofre redução para fitano. Portanto, sugere-se que a razão pristano/fitano pode indicar as condições ambientais de deposição da matéria orgânica quanto à presença de oxigênio no ambiente, uma vez que valores abaixo de 1 indicam predominância da transformação do fitol em fitano (FIGURA 7), que ocorre em condições anóxicas (DAHL et al., 1993; KILLOPS e KILLOPS, 2005;).

FIGURA 7 — PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DA CLOROFILA-*a* EM PRISTANO E FITANO CONFORME CONDIÇÕES REDUTORAS E OXIDANTES DO MEIO DEPOSICIONAL



FONTE: KILLOPS E KILLOPS (2005).

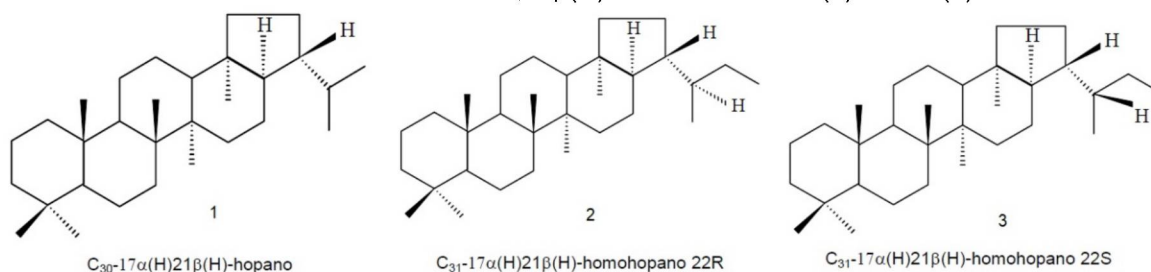
Por meio da relação entre nC_{17} e nC_{18} e os isoprenóides pristano e fitano também é possível inferir sobre o grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que os *n*-alcanos de cadeia linear e aberta degradam-se mais rápido que os isoprenóides, conforme a evolução dos processos de degradação. Assim sendo, razões de Pristano/ nC_{17} e Fitano/ nC_{18} menores que 1 são indicativos de óleos imaturos, enquanto valores superiores representam maior grau de decomposição da matéria orgânica (PETERS et al., 2005; SILVA, 2007; JIANG E GEORGE, 2018).

3.4.1.3 Hopanos

Marcadores geoquímicos como hopanos (Hop), ou terpanos pentacíclicos (FIGURA 8) são hidrocarbonetos alifáticos que apresentam entre 27 a 35 átomos de carbono, configurados em 4 anéis de seis átomos de carbono e 1 anel contendo 5 átomos de carbono. São moléculas precursoras do bacteriohopanotetrol, composto derivado das membranas celulares de organismos procarióticos, como bactérias e cianobactérias, com configuração estereoquímica $17\beta,21\beta(H)$. Com o avanço dos processos de maturação, estes compostos são transformados em formas mais estáveis com configuração $17\alpha,21\beta(H)$, formando isômeros R e S no carbono de posição 22 nos hopanos de C_{31} a C_{35} , fazendo com que a razão de isômeros $22S/(22S+22R)$ seja utilizada como indicador de maturidade termal. Para o hopano

C_{32} , esta razão apresenta valores próximos a 0,6 para rochas que atingiram a maturidade. (KILLOPS e KILLOPS, 2005; TESSIN et al., 2017; QI et al., 2017).

FIGURA 8 — ESTRUTURA MOLECULAR DOS TERPANOS: (1) C_{30} -17 α ,21 β (H) E DOS HOMOHOOPANOS C_{31} -17 α ,21 β (H) ISÔMEROS 22R (2) E 22S (3)



FONTE: ADAPTADO DE PETERS et al. (2005).

Os isômeros C_{27} ,18 α (H)-Trisnorneohopano (Ts) e C_{27} ,17 α (H)-Trisnorneohopano (Tm) são hopanos que podem ser usados tanto para identificar o grau de maturidade da rocha ou óleo, como caracterizar o ambiente de deposição conforme sua hipersalinidade. De acordo com Jiang (2018), as concentrações de Tm caem conforme o aumento da maturidade, enquanto Ts aumenta. Em estudos de caracterização geoquímica de rochas, Peters et al. (1993) e Luo et al. (2016) também utilizaram a razão Ts/Tm para identificar altas concentrações de sais e ambientes anóxicos de sedimentação, juntamente com os *n*-alcanos isoprenóides e o composto gamacerano.

3.4.1.4 Terpanos Tricíclicos

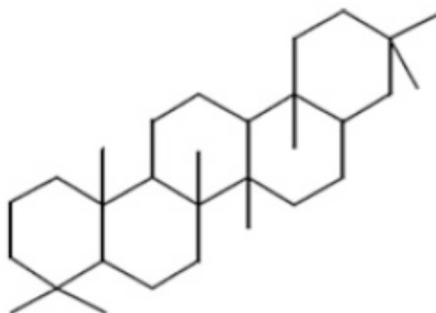
Terpanos Tricíclicos (TT) são compostos com 3 anéis de seis átomos de carbono, contendo entre 21 a 40 átomos de carbono, onde os mais utilizados em estudos de maturação térmica são aqueles compostos por menos de 25 carbonos. Apesar de se originarem da mesma forma que os hopanos, são derivados de bactérias procarióticas distintas. Uma vez que o avanço da maturação da matéria orgânica aumenta a concentração dos terpanos tricíclicos e a degradação aumenta a concentração dos terpanos pentacíclicos, a razão $C_{23}TT/(C_{30}Hop+C_{23}TT)$ pode ser usada como indicativo de maturidade térmica (TISSOT e WELTE, 1984).

3.4.1.5 Gamacerano

O gamacerano (GAMM) é um terpano formado pela redução do tetrahimanol. É um composto indicativo de estratificação química da coluna d'água, medido pela variação da salinidade. Segundo Peters et al. (2005), altos valores para o Índice Gamacerano (2), e baixos valores para a razão pristano/fitano são indicativos de ambiente deposicional salino.

$$\text{Índice Gamacerano (IG)} = \frac{10 \times \text{Gamacerano}}{\text{Gamacerano} + \text{C}_{30}\text{Hopano}} \quad (2)$$

FIGURA 9 — ESTRUTURA MOLECULAR DO GAMACERANO

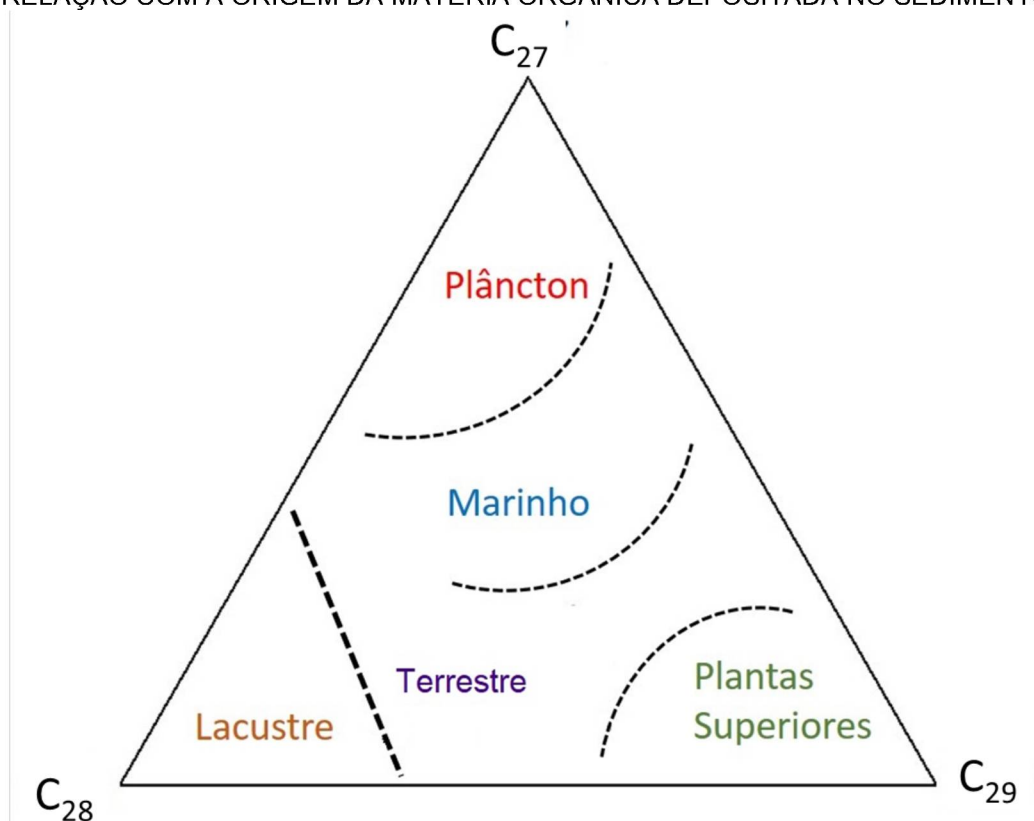


FONTE: SILVA (2007).

3.4.1.6 Esteranos

Os esteranos são hidrocarbonetos que contém entre 27 a 30 átomos de carbono. São moléculas precursoras dos esteróis derivados das membranas celulares de organismos eucarióticos, como algas e plantas terrestres. Seus principais representantes apresentam 27 a 29 átomos de e estão associados à fontes distintas de matéria orgânica: o esterano C₂₇ (colestano) é indicativo de contribuição de algas marinhas e zooplâncton; C₂₈ (metilcolestano) de algas verdes e fitoplâncton; e C₂₉ (etilcolestano) de plantas terrestres. O diagrama ternário destes esteranos em suas formas regulares fornece informações sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos rochosos (TISSOT e WELTE, 1984; SILVA, 2007; TESSIN et al., 2017; JIANG, 2017).

FIGURA 10 — DIAGRAMA TERNÁRIO DOS ESTERANOS REGULARES C_{27} A C_{29} E A SUA RELAÇÃO COM A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DEPOSITADA NO SEDIMENTO



FONTE: DA AUTORA.

3.4.1.7 Síntese dos indicadores utilizados

Dessa forma, a TABELA 1 a seguir apresenta de forma resumida os índices e razões a serem utilizados neste estudo.

TABELA 1 — ÍNDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA ROCHA GERADORA DA FORMAÇÃO GREEN RIVER (EUA), PARA IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA, CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE DEPOSIÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE NO SEDIMENTO ROCHOSO

ÍNDICE	VALORES DE REFERÊNCIA	REFERÊNCIA
CPI – Índice Preferencial de Carbono	<ul style="list-style-type: none"> • ~1,0: Fontes aquáticas e/ou alta maturação • >1,0: Fontes terrestres e/ou baixa maturação 	PETERS et al., 2005; DAHL et al., 1993; SEIFERT e MOLDOWAN, 1981
Pr/Ph	<ul style="list-style-type: none"> • <1,0: Ambiente anóxico • > 3,0: M.O. terrígena e ambiente óxico 	DAHL et al., 1993; PETERS et al., 2005; LUO et al., 2016;
Pr/C ₁₇	<ul style="list-style-type: none"> • >1,0: baixa maturação • <1,0: alta maturação 	DAHL et al., 1993; PETERS et al., 2005; QI et al., 2017
Ph/C ₁₈	<ul style="list-style-type: none"> • >1,0: baixa maturação • <1,0: alta maturação 	DAHL et al., 1993; PETERS et al., 2005; QI et al., 2017
C ₁₇ /C ₃₁	<ul style="list-style-type: none"> • <1,0: predominância fontes terrestres • > 1,0: predominância fontes lacustres 	PETERS et al., 2005
GAMM/C ₃₀ H	<ul style="list-style-type: none"> • >1,0: mais salino • <1,0: menos salino 	SILVA, 2007; LUO et al., 2016
Índice Gamacerano (IG)	<ul style="list-style-type: none"> • Altos valores: ambiente mais salino 	PETERS et al., 2005
C ₂₃ TT/C ₃₀ H+C ₂₃ TT	<ul style="list-style-type: none"> • Altos valores: Alta maturação • Baixos valores: Baixa maturação 	TISSOT e WELTE, 1984
Ts/Tm	<ul style="list-style-type: none"> • Altos valores: Alta maturação 	TESSIN et al., 2017
22S/(22S+22R)	<ul style="list-style-type: none"> • 0,6: Alta Maturação 	QI et al., 2017; GENG et al., 2018
Esteranos/Hopanos	<ul style="list-style-type: none"> • Altos valores – Plantas e algas • Baixos valores – Bactérias 	PETERS et al., 2005; TESSIN et al., 2017

FONTE: DA AUTORA.

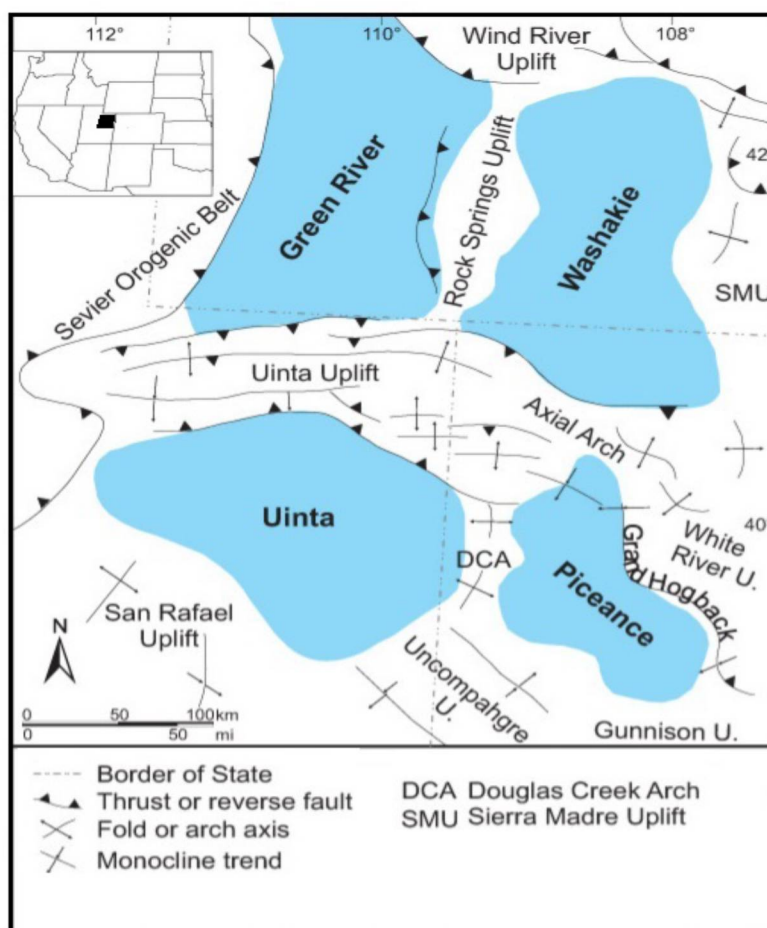
NOTA: Pr/Ph: Razão entre os isoprenóides Pristano e Fitano; Pr/C₁₇: Razão entre Pristano e *n*-alcano C₁₇; Ph/C₁₈: Razão entre Fitano e *n*-alcano C₁₈; C₁₇/C₃₁: Razão entre *n*-alcanos C₁₇ e C₃₁; GAMM/C₃₀H: Razão entre gamacerano e Hopano C₃₀; C₂₃TT/C₃₀H+C₂₃TT: Razão entre Terpano Tricíclico C₂₃ e sua somatória com Hopano C₃₀; Ts/Tm: Razão entre C₂₇,18α(H)-Trisnorneohopano e C₂₇,17α(H)-Trisnorneohopano; 22S/(22S+22R): Razão entre os epímeros S e R do hopano C₂₂; Esteranos/Hopanos: Razão entre a somatória dos esteranos e hopanos. Índices cujos valores de referência são qualitativos foram avaliados através do gradiente entre os valores obtidos para as amostras estudadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A caracterização geoquímica da formação Green River foi realizada através de um testemunho de rocha, compreendendo aproximadamente 30 metros, originado da perfuração de um poço na região da bacia sedimentar de Uinta, localizada no estado de Utah, nos Estados Unidos da América (FIGURA 11).

FIGURA 11 — LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, BACIA UINTA, NA FORMAÇÃO GREEN RIVER, LOCALIZADA NA DIVISA DOS ESTADOS DE UTAH E COLORADO (EUA).

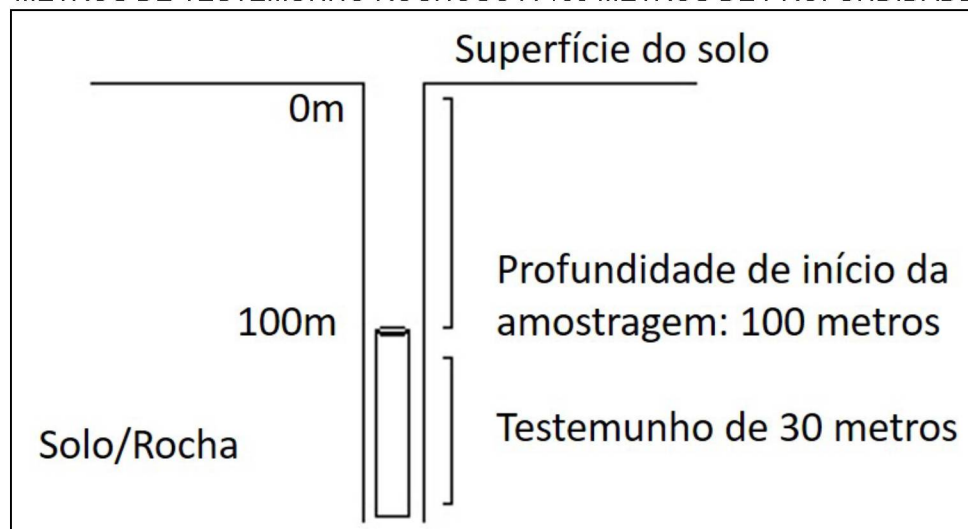


FONTE: TÄNAVSUU-MILKEVICIENE et al. (2011).

O topo do testemunho coletado corresponde a aproximadamente 100 metros de profundidade. Ou seja, a partir do nível do solo, desprezou-se os primeiros 100 metros de rocha e então foram selecionados os 30 metros posteriores, conforme ilustrado na FIGURA 12. A escolha de não utilizar as amostras coletadas na parte

superior do poço vem do fato de que a Formação Green River não compreende os depósitos mais recentes de sedimento, que por sua vez fazem parte da Formação Uinta e não são o foco deste estudo.

FIGURA 12 — ESQUEMA DA AMOSTRAGEM REALIZADA NO POÇO, COLETANDO-SE 30 METROS DE TESTEMUNHO ROCHOSO A 100 METROS DE PROFUNDIDADE

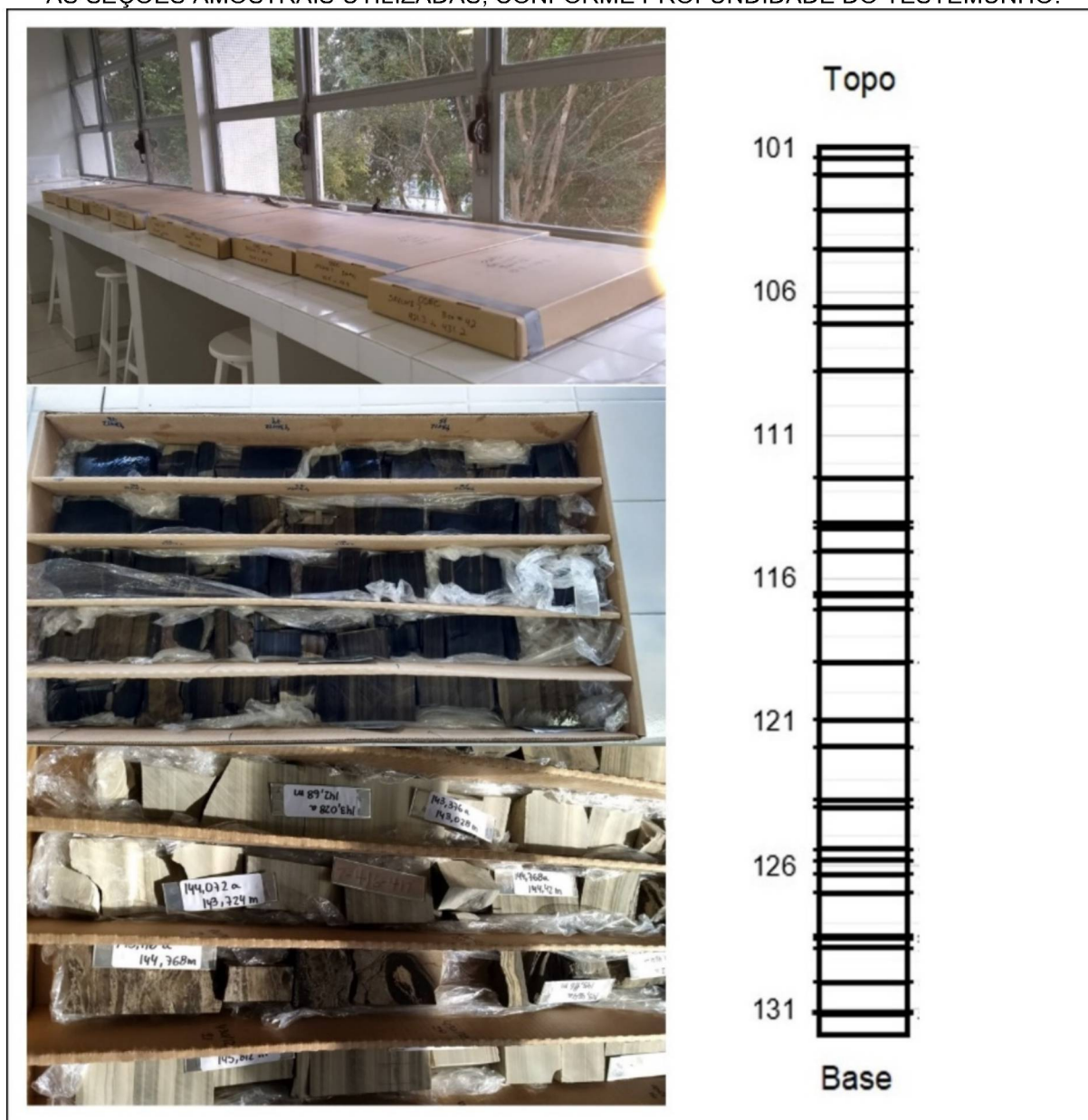


FONTE: DA AUTORA.

Vinte e nove amostras foram selecionadas ao longo do testemunho, conforme critérios visuais de mudança de composição e coloração da rocha, cujas seções correspondentes a cada uma delas pode ser observada através da FIGURA 13.

As amostras escolhidas foram pré-processadas, etapa que consistiu na pulverização da rocha a fim de se obter um material com granulometria fina através do processo de moagem, utilizando-se um Moinho Pulverizador de Panela (marca AMEF). Em seguida, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar previamente mufladas para posterior análise orgânica.

FIGURA 13 — TESTEMUNHO DE ROCHA GERADORA UTILIZADO PARA A CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO GREEN RIVER NA REGIÃO DA BACIA DE UINTA, UTAH (EUA) E AS SEÇÕES AMOSTRAIS UTILIZADAS, CONFORME PROFUNDIDADE DO TESTEMUNHO.



processo de cromatografia por adsorção em coluna. Para a realização dos ensaios, todas as vidrarias foram lavadas com detergente Extran e levadas a mufla por 4 horas a temperatura de 400 °C.

A extração foi realizada de acordo com o método proposto por Chen et al. (2016) e Peters et al. (2005) para extração ultrassônica. Após pesar 1,5 g de sedimento rochoso, 10 mL de solução solvente diclorometano:metanol (DCM:MeOH) (2:1, v/v) foi adicionado em cada amostra acondicionada em tubo de ensaio. O tubo foi agitado com o auxílio de vórtex (BiomiXer QL – 901) e mantido em banho-maria em temperatura ambiente em equipamento de banho ultrassônico (Unique USC 1400) por 30 minutos. O ultrassom aumenta a agitação molecular na amostra, facilitando o contato do solvente com o material a ser extraído, promovendo sua separação dos demais compostos. Após esta etapa, a amostra foi centrifugada (centrífuga Daiki DT – 45.000) por 3 minutos a 3000 rpm e o sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL. Este procedimento foi repetido mais 2 vezes em cada amostra para garantir que todo o composto orgânico fora extraído.

Para a retirada de enxofre das amostras, pequenas barras de cobre ativado de aproximadamente 1 cm foram adicionadas aos balões, preparadas da seguinte forma: o cobre foi mantido de molho em HCl 10% durante 20 minutos e, então, enxaguado 10 vezes com água destilada, 3 vezes com MeOH, 3 vezes com solução DCM/MeOH (2:1, v/v) e 3 vezes com DCM. O armazenamento das barras de cobre ativado foi realizado em DCM. Após um período mínimo de 24 horas com as barras de cobre, as amostras foram concentradas utilizando rotavapor a 1 mL em temperatura ambiente.

O processo de *clean up* e fracionamento da amostra, por sua vez, foi realizado a partir da construção de uma coluna cromatográfica, em pipeta *pasteur*, com lã de vidro, sílica gel, alumina e sulfato de sódio, por onde a amostra foi eluída com *n*-hexano para a retirada da fração de hidrocarbonetos alifáticos. Além de separar os compostos pela adsorção dos hidrocarbonetos ao eluente utilizado, a coluna também tem como função retirar qualquer traço de água ou sólidos que podem danificar a coluna cromatográfica do equipamento de cromatografia gasosa. A sílica gel, alumina e o sulfato de sódio utilizados foram anteriormente muflados e mantidos em estufa a 120 °C.

4.2.2 Cromatografia gasosa (GC MS)

Após a etapa de fracionamento, o extrato resultante foi seco em temperatura ambiente e diluído com 1 mL de *n*-hexano, sendo armazenado em *vial* de 2 mL para, posteriormente, ser injetado em cromatógrafo gasoso com ionizador de chama Agilent GC System 7890A Series acoplado à espectrômetro de massas (GC-MS). As injeções das amostras foram feitas em modo *splitless* (1 μ L de amostra em uma única injeção), detector e injetor configurados a uma temperatura de 325 e 300 °C, respectivamente, e curva de aquecimento do forno configurada conforme os parâmetros apresentados na TABELA 2 (WISNIESKI et al., 2016).

TABELA 2 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO GC-MS PARA DETERMINAÇÃO DOS BIOMARCADORES

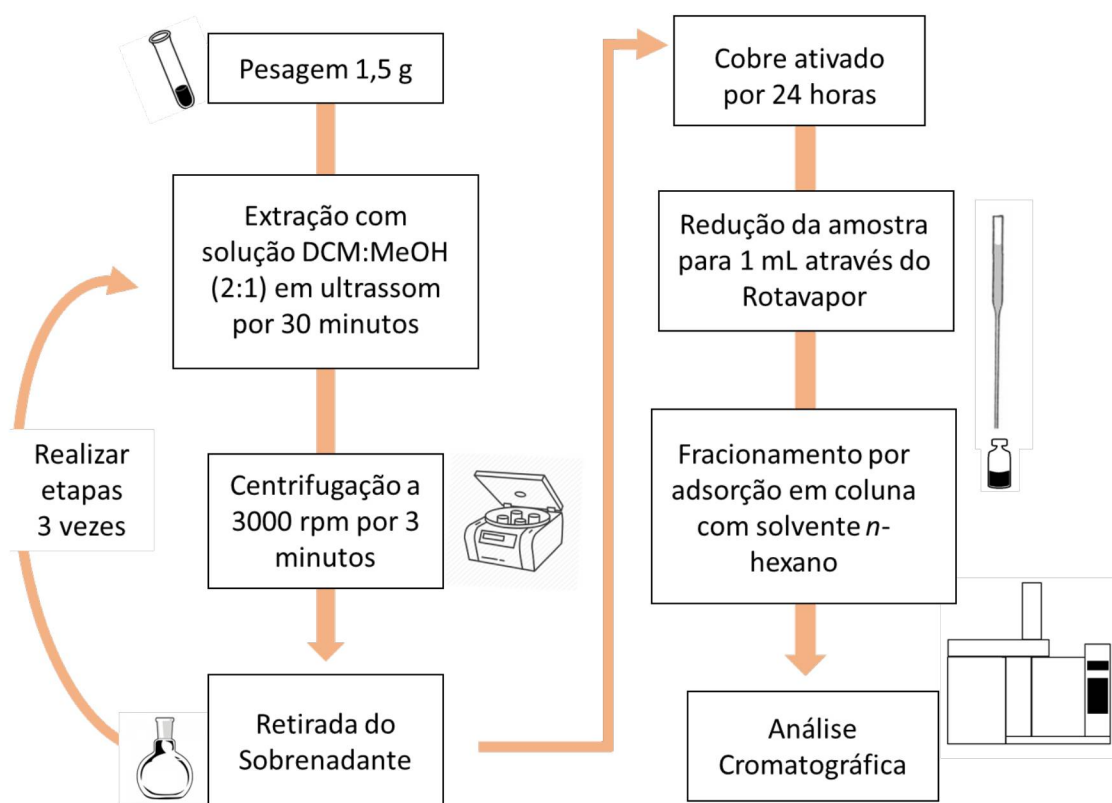
Taxa aquecimento (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Tempo de espera (min)
-	40	0
20	60	0
5	290	5
5	300	11

Os marcadores foram detectados com base na interpretação dos cromatogramas de massa dos íons principais característicos para cada grupo de compostos: íons *m/z* 83 e 69 para *n*-alcanos; *m/z* 191 para análise de terpanos; e *m/z* 217 para esteranos (PETERS et al., 2005). O software utilizado para a manipulação dos cromatogramas foi ChemStation 3365, da Agilent Technologies.

Os compostos *n*-alcanos foram identificados a partir da análise de uma curva padrão de *n*-alcanos para levantamento dos respectivos tempo de retenção de cada composto, enquanto terpanos e esteranos foram levantados a partir levantamento bibliográfico e estudos referentes ao uso dos terpanos e esteranos na caracterização de matéria orgânica e ambiente deposicional.

A FIGURA 14 apresenta um esquema resumido do processo de obtenção dos biomarcadores pelo método de extração ultrassônica.

FIGURA 14 — PROCEDIMENTO LABORATORIAL PARA EXTRAÇÃO DE BIOMARCADORES.



FONTE: DA AUTORA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

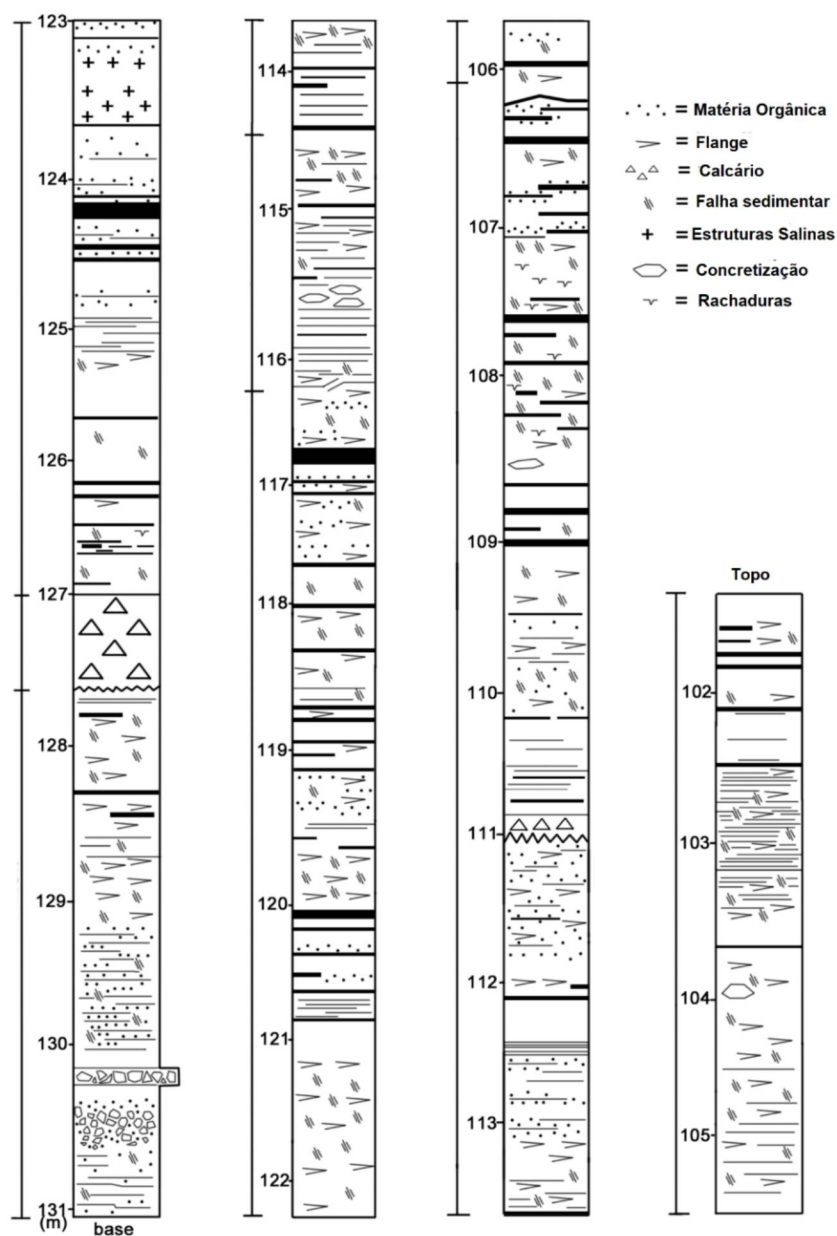
Conforme descrição geológica da amostra realizada por Fregatto et al., apresentada na FIGURA 15, o testemunho utilizado neste estudo apresenta conteúdo orgânico em grande parte de sua extensão. Falhas sedimentares e rachaduras, provavelmente ocasionadas por eventos geológicos de magnitude significativa (movimentação da crosta terrestre, por exemplo), bem como a presença de estruturas salinas e concretizações (estruturas formadas pela precipitação de minerais) em algumas porções do testemunho também foram observadas. Segundo o autor, tais características podem estar associadas a exposição do sedimento ao ar, e períodos de variação no nível de água dos lagos. Consequentemente, a matéria orgânica depositada no sedimento também fica suscetível a modificações, o que pode refletir na composição orgânica das amostras.

Os resultados obtidos através da cromatografia mostram uma diferença na distribuição dos biomarcadores ao longo do testemunho. De acordo com estudos de Dahl et al. (1993), as alterações são resultantes de mudanças na distribuição dos microrganismos precursores da matéria orgânica depositada em resposta a mudanças nas condições ambientais. Terpanos tricíclicos podem ser associados a ocorrência de algas, hopanos à membranas de bactérias procariontes e esteranos à microrganismos eucariontes, por exemplo (PETERS et al., 2005; TESSIN et al., 2017). A análise das diferentes distribuições dos biomarcadores observados também auxilia na identificação das diferentes fácies de deposição existentes e dos níveis de biodegradação.

O APÊNDICE 1 apresenta os cromatogramas totais obtidos para três amostras do testemunho, em diferentes profundidades, inferindo características diferentes de deposição e origem da matéria orgânica conforme o avanço da profundidade. Durante as análises, foi observada uma quantia significativa de material orgânico na amostra 13 (correspondente a aproximadamente 116,7 metros de profundidade), confirmado qualitativamente através dos compostos identificados na análise cromatográfica quando comparadas com as amostras 3 e 18 (profundidades de 103,2 e 123,7 metros, respectivamente), por exemplo. A análise dos fragmentogramas, ou cromatogramas de massas para os íons selecionados

demonstra a presença de *n*-alcanos (m/z 83), terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) nas amostras, conforme pode ser observado através dos APRÊNDICES 2, 3 E 4.

FIGURA 15 — PERFIL GEOLÓGICO DO TESTEMUNHO DE ROCHA COLETADO NA FORMAÇÃO GREEN RIVER E AS PRINCIPAIS CAMADAS OBSERVADAS.



FONTE: FREGATTO et al. (SUBMETIDO)

A TABELA 3 apresenta os resultados obtidos para os índices e razões de marcadores geoquímicos previamente apresentados na TABELA 1.

TABELA 3 — ÍNDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES *N*-ALCANOS, ESTERANOS E HOPANOS DETERMINADOS NAS AMOSTRAS EM ESTUDO.

Am.	Profund. (m)	CPI	Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	GAMM/C ₃₀ H	IG	C ₂₃ TT/ C ₃₀ H+C ₂₃ TT	Ts/Tm	22S/ (22S+22R)	C ₁₇ /C ₃₁	Esteranos/ Hopanos	%C ₂₇ regular	%C ₂₈ regular	%C ₂₉ regular
1	101,4	1,31	0,57	0,93	9,56	0,31	2,39	0,02	0,39	0,73	1,44	1,51	9,14	38,87	51,99
2	101,9	1,76	0,57	0,82	12,69	0,32	2,42	0,01	0,21	0,48	1,16	1,48	8,61	39,78	51,61
3	103,2	1,50	0,54	0,51	4,19	0,30	2,32	0,01	0,08	0,34	0,67	2,59	5,77	65,48	28,75
4	104,5	3,39	0,47	3,77	23,60	0,21	1,76	0,01	0,24	0,41	0,07	4,84	6,58	44,68	48,74
5	106,5	1,81	0,37	3,49	9,47	0,75	4,28	0,03	0,73	N/C	0,09	1,87	8,35	34,70	56,95
6	107,2	1,93	0,22	1,03	23,19	1,52	6,03	0,02	1,04	N/C	0,43	0,71	19,41	36,79	43,80
7	108,8	1,94	0,38	0,93	8,00	0,64	3,88	0,03	3,60	N/C	0,90	2,25	9,82	41,09	49,09
8	112,5	2,36	0,28	2,19	16,91	0,57	3,64	0,02	0,31	N/C	0,48	1,34	10,90	40,93	48,17
9	114,1	1,95	0,40	1,41	15,42	0,61	3,77	0,02	0,50	0,64	0,86	1,35	12,03	39,22	48,75
10	114,3	1,90	0,26	1,48	22,86	0,63	3,88	0,02	0,83	N/C	0,60	1,21	12,85	34,89	52,25
11	115,1	1,36	0,39	1,66	14,79	0,59	3,71	0,03	0,87	N/C	0,88	1,53	13,23	34,26	52,52
12	116,6	1,77	0,30	1,69	25,29	0,59	3,70	0,01	0,11	N/C	0,62	0,61	18,51	32,99	48,50
13	116,7	1,64	0,41	1,82	13,65	1,35	5,74	0,04	0,85	N/C	0,46	1,13	19,43	34,31	46,25
14	117,1	1,45	0,37	1,03	7,66	0,93	4,81	0,02	0,31	N/C	0,46	1,24	14,69	39,38	45,93
15	119,0	1,76	0,35	1,80	12,22	0,55	3,56	0,02	0,57	N/C	0,60	0,94	19,46	33,86	46,68
16	121,0	1,79	0,35	1,65	12,83	0,21	1,72	0,01	N/C	0,51	0,59	1,21	15,61	39,07	45,32
17	121,9	1,74	0,48	1,97	11,35	0,18	1,51	0,01	0,37	0,22	0,50	1,83	14,67	39,42	45,91
18	123,7	1,85	0,40	1,74	8,34	1,64	6,21	0,01	0,25	N/C	0,41	1,35	9,28	43,82	46,90
19	124,0	3,43	0,59	4,00	32,22	0,54	3,49	0,01	0,14	N/C	0,13	1,40	12,09	46,37	41,54
20	125,5	1,94	0,56	1,17	0,72	0,42	2,97	0,04	0,42	0,53	N/C	0,05	24,36	32,23	43,41
21	125,9	1,03	0,42	32,69	56,03	1,19	5,43	0,02	0,13	0,74	N/C	1,16	15,88	32,38	51,74
22	126,3	2,05	0,42	2,82	20,71	0,47	3,19	0,03	0,15	0,52	0,40	2,82	12,08	35,86	52,06
23	127,0	1,69	0,55	2,49	15,99	0,81	4,49	0,02	0,11	0,65	0,32	0,82	16,75	38,59	44,66
24	128,5	1,44	0,34	1,57	1,04	3,39	7,72	0,42	0,19	0,56	0,07	0,64	7,68	42,36	49,96
25	128,6	1,25	0,35	2,05	1,74	2,83	7,39	0,35	0,14	0,48	0,04	0,84	12,05	42,37	45,58
26	129,0	0,93	0,62	2,08	1,10	1,61	6,17	0,13	0,23	0,60	0,18	0,96	12,44	37,34	50,22
27	130,1	1,84	0,79	1,26	19,57	0,87	4,65	0,01	2,04	0,58	0,89	4,05	7,42	62,09	30,49
28	131,1	1,58	0,81	0,74	14,14	0,40	2,84	0,02	0,50	0,57	1,50	3,50	6,56	50,98	42,47
29	131,2	1,26	1,07	0,82	7,59	0,35	2,59	0,02	4,16	0,42	1,28	3,15	6,73	47,25	46,02

5.1 FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA

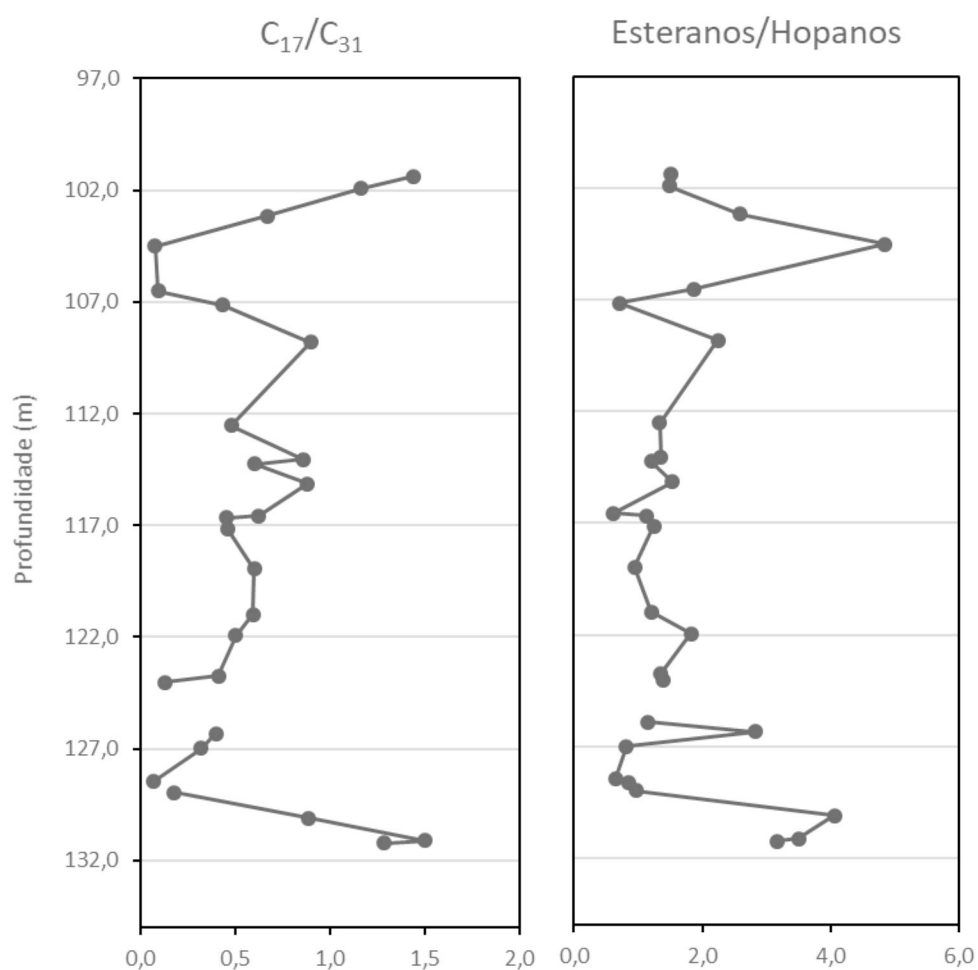
Uma análise geral da distribuição dos *n*-alcanos encontrados demonstrou uma predominância dos compostos de cadeia mais longa, com a predominância do nC_{31} , seguido pelo nC_{29} . Uma vez que ambos são característicos de plantas terrestres (PETERS et al., 2005), sugere-se que parte da matéria orgânica depositada tenha sua origem em vegetais superiores. Contudo, $n-C_{16}$, $n-C_{17}$ e $n-C_{18}$ também foram identificados em quantias significativas, indicativo da contribuição de algas (KROON, 2011). Tais resultados são coerentes com o período histórico em que os lagos existiram e os levantamentos sobre a grande presença abundante de vegetação ao redor do corpo aquático e condições climáticas, propícias tanto para deposição de material terrestre como presença de fitoplâncton no sistema (BRADLEY, 1931; DYNI, 2003). Terpanos tricíclicos e pentacíclicos, compostos precursores de bactérias, e esteranos, precursores de algas e plantas terrestres (TESSIN et al., 2017) também foram identificados nas amostras, evidenciando a contribuição destes organismos para a matéria orgânica da formação Green River.

Uma vez que com a evolução da degradação do material orgânico as cadeias mais curtas de *n*-alcanos tendem a se transformar com maior rapidez quando comparado com os processos de degradação dos compostos com maior massa molecular, o estágio de maturação vem a ser um fator influenciador na característica dos cromatogramas apresentarem predominância de compostos *n*-alcanos de cadeia longa (PETERS et al., 2005). Razões de $n-C_{17}/n-C_{31}$ com valores maiores que 1, indicam maior contribuição de plantas terrestres, enquanto valores menores estão associados a predominância de fontes bentônicas. Entre as amostras do testemunho, 4 apresentaram valores superiores a 1, entre 1,16 e 1,50, enquanto as demais variaram entre valores muito próximos a zero e 0,90.

A origem da matéria orgânica sedimentada também pode ser avaliada através da proporção entre esteranos e hopanos encontrados no sedimento, uma vez que os primeiros são provenientes de algas e plantas (indivíduos eucariontes) através da transformação do esterol enquanto os hopanos são resultantes da degradação do bacteriohopanoterol, proveniente de bactérias procariontes. Dessa forma, a razão entre a soma dos esteranos e dos hopanos nas amostras será maior que 1 caso exista

a predominância de matéria orgânica terrestre e de algas (TISSOT e WELTE, 1984; SILVA, 2007; JIANG, 2017; QI et al., 2017; TESSIN et al., 2017). O testemunho rochoso apresentou um perfil variável, com razões entre 0,61 e 4,84, indicando fontes mistas de matéria orgânica ao longo do período analisados. A FIGURA 16 apresenta as razões C_{17}/C_{31} e Esteranos/Hopanos ao longo do perfil amostrado.

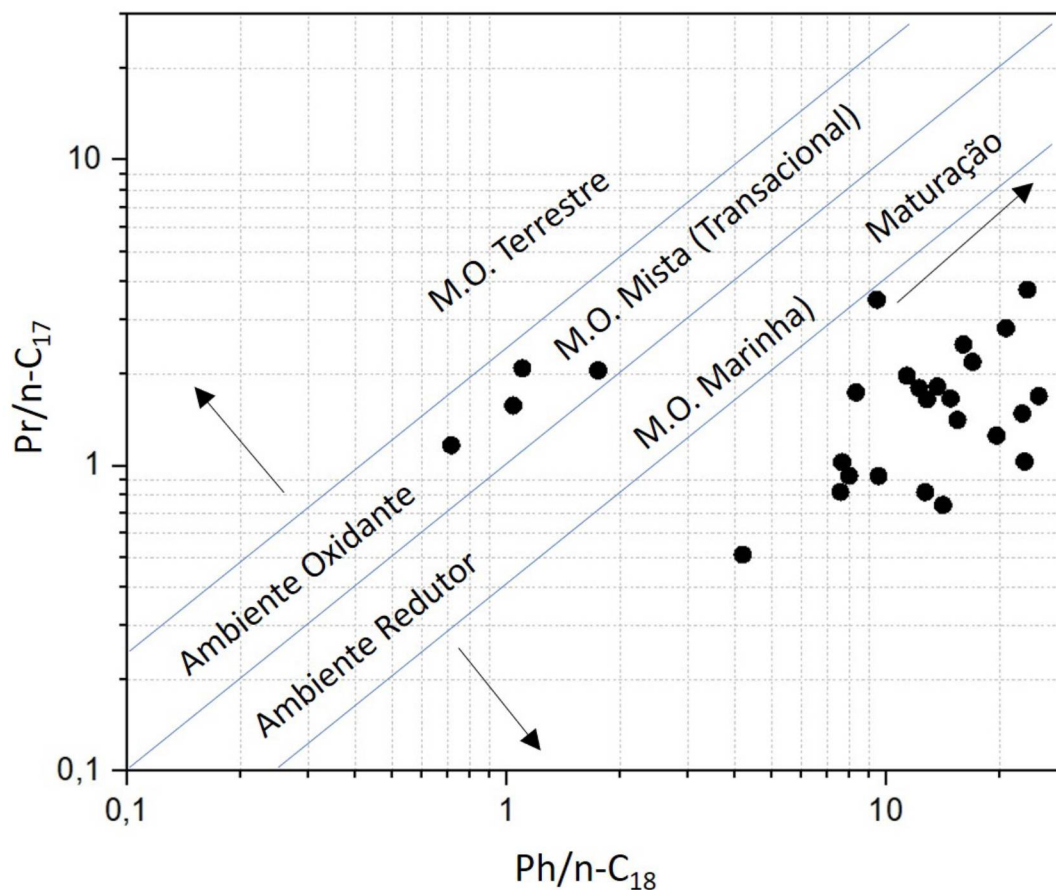
FIGURA 16 — RAZÕES n -ALCANOS E ESTERANOS/HOPANOS AO LONGO DO TESTEMUNHO ROCHOSO ANALISADO.



De acordo com Luo et al. (2016), pristano (Pr) e fitano (Ph), compostos derivados de algas e cianobactérias também podem trazer informações sobre a origem da matéria orgânica. Valores altos de Pr/Ph podem ser indicadores de contribuição significativa de organismos terrestres e algas. Segundo a correlação entre os resultados de $Pr/n-C_{17}$ e $Ph/n-C_{18}$, apresentada na FIGURA 17, grande parte das amostras apresenta matéria orgânica marinha. Entretanto, uma vez que a

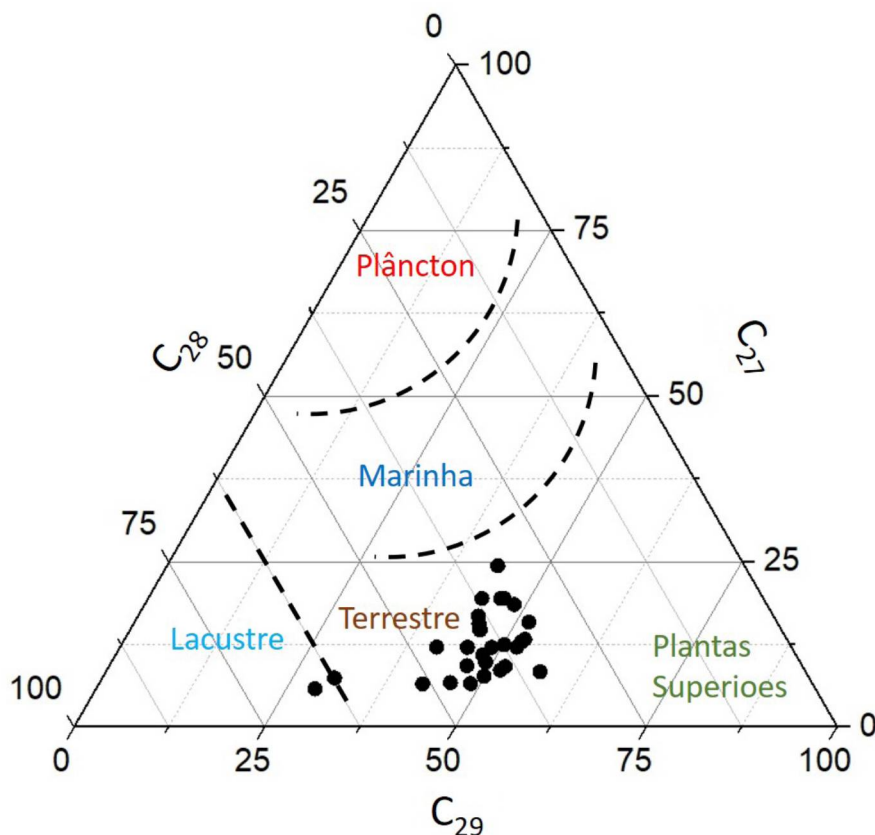
degradação do *n*-alcano isoprenóide é mais lenta que a do alcano normal, amostras com maturação mais elevada podem sofrer distorções nesta análise.

FIGURA 17 — CORRELAÇÃO ENTRE $Pr/n-C_{17}$ E $Ph/n-C_{18}$ PARA AS AMOSTRAS DO TESTEMUNHO ESTUDADO



A análise do diagrama ternário de esteranos regulares C_{27} a C_{29} , por sua vez, conforme proposto por Peters et al. (2005) traz outras informações com relação a fonte de matéria orgânica do testemunho estudado. A FIGURA 18 demonstra que grande parte da matéria orgânica tem origem terrestre, com incremento de aporte lacustre e de plantas superiores. Tais resultados coincidem com as informações obtidas através dos *n*-alcanos, que identificaram a predominância de compostos orgânicos de origem terrestre e também considera a porção referente à matéria orgânica de origem lacustre.

FIGURA 18 — DIAGRAMA TERNÁRIO DE ESTERANOS REGULARES E SUA RELAÇÃO COM A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DEPOSITADA NAS CAMADAS SEDIMENTARES.



De forma geral, ambas as correlações são complementares, relatam a presença de matéria orgânica autóctone e alóctone dos lagos cuja deposição de sedimento originou a formação, inclusive indicando a predominância de ambientes redutores no processo de diagênese do material.

5.2 AMBIENTE DEPOSICIONAL

As condições ambientais de deposição da Formação Green River indicam um ambiente anóxico de deposição, uma vez que a razão Pr/Ph apresentou valores abaixo de 1 para a maioria das amostras estudadas. Especula-se que os lagos da formação Green River eram profundos, o que, juntamente com os efeitos da salinidade, intensificam os efeitos de estratificação da coluna d'água e consequente disponibilidade de oxigênio no lago, fator determinante para a formação dos

compostos pristano ou fitano no ambiente (DYNI, 2003; PETERS et al, 2005). Esta razão apresentou valores entre 0,22 e 1,07, com média de 0,45.

O uso do Gamacerano em conjunto a razão de isoprenóides pode indicar variações na salinidade e condições ambientais de deposição da matéria orgânica. Apesar de não haver datação no perfil de testemunho, historicamente sabe-se que os lagos da Formação Green River sofreram redução de volume, proveniente de modificações climáticas, o que ocasionou maior deposição de sais no sedimento. É possível que as amostras identificadas com maior grau de salinidade conforme os biomarcadores utilizados e apresentados na FIGURA 19, coincidam com os períodos mais secos dos lagos. É possível observar que nas amostras cujos índices gamacerano apresentaram um aumento, característico de variação positiva na salinidade do meio, a razão de isoprenóides se reduziu, indicando queda na concentração de oxigênio do ambiente juntamente com períodos de maior salinidade.

O diagrama ternário de Pr/Ph, Pr/*n*-C₁₇ e Ph/*n*-C₁₈ utilizado por Qi et al. (2017) em seus estudos, quando aplicados nas amostras do Green River, conforme apresentado na FIGURA 20 revelam um ambiente predominantemente salino na maior parte do período de deposição, porém também relevam momentos de lagos mistos. Uma vez que o sistema lacustre dos lagos anciãos era considerado aberto, ou seja, em determinados períodos da história ele apresentava fluxos de entrada e saída, é provável que estes eventos coincidam com o período de deposição as amostras caracterizadas como lagoas mistas.

FIGURA 19 — BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE DEPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA FORMAÇÃO GREEN RIVER, EUA, CONFORME PERFIL DO TESTEMUNHO ESTUDADO.

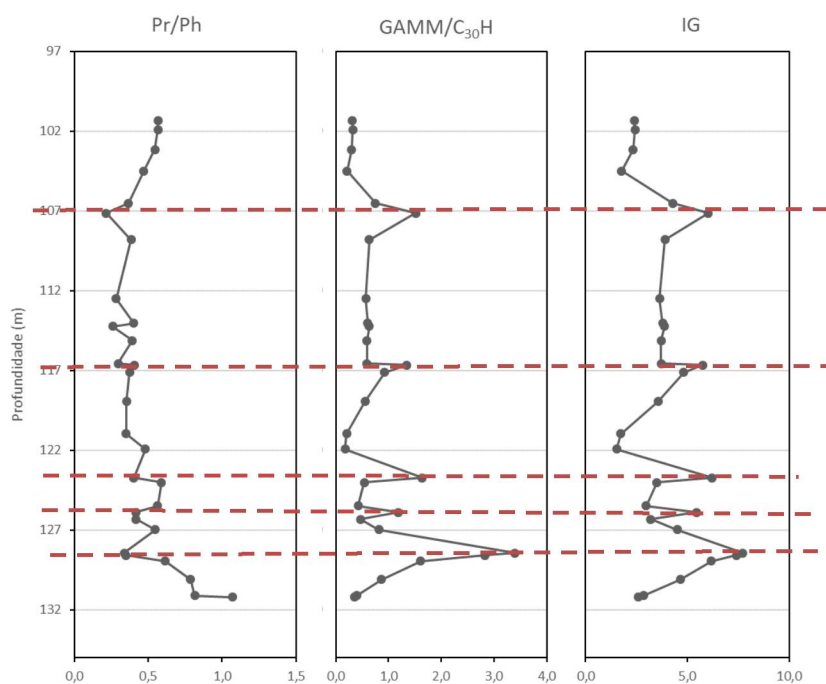
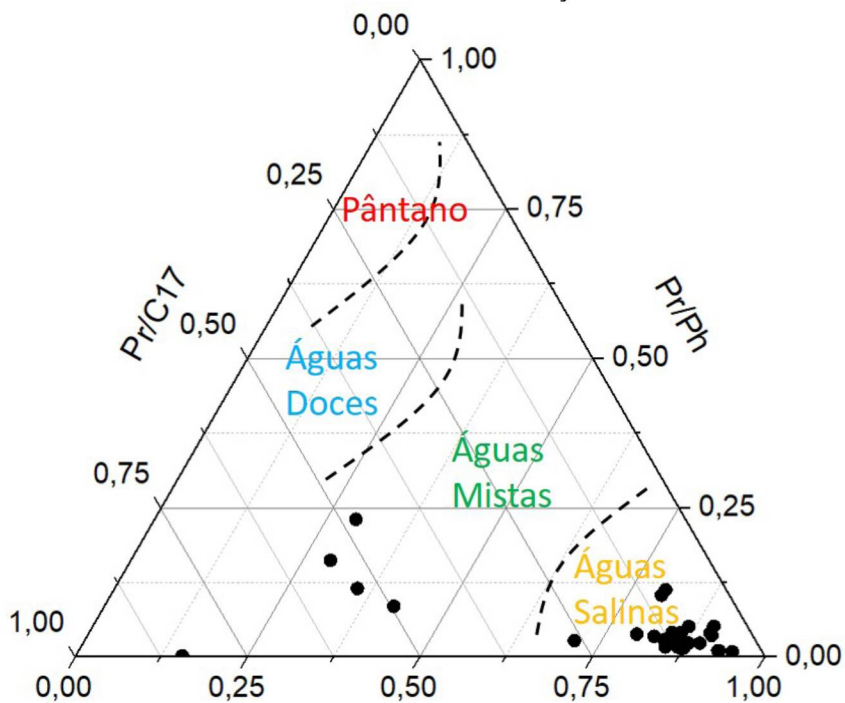


FIGURA 20 — DIAGRAMA TERNÁRIO DE PR/PH, PH/*n*-C₁₇ E PR/*n*-C₁₈ E SUA RELAÇÃO COM O AMBIENTE DEPOSICIONAL DA FORMAÇÃO GREEN RIVER.



5.3 GRAU DE MATURAÇÃO TÉRMICA

Uma vez que com a evolução da degradação do material orgânico as cadeias mais curtas de *n*-alcanos tendem a se transformar com maior rapidez quando comparado com os processos de degradação dos compostos com maior massa molecular, o estágio de maturação vem a ser um fator influenciador na característica dos cromatogramas em apresentarem predominância de compostos *n*-alcanos de cadeia longa (PETERS et al., 2005). Isso pode ser observado através do índice $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{31}$, também utilizado para caracterizar a fonte da matéria orgânica.

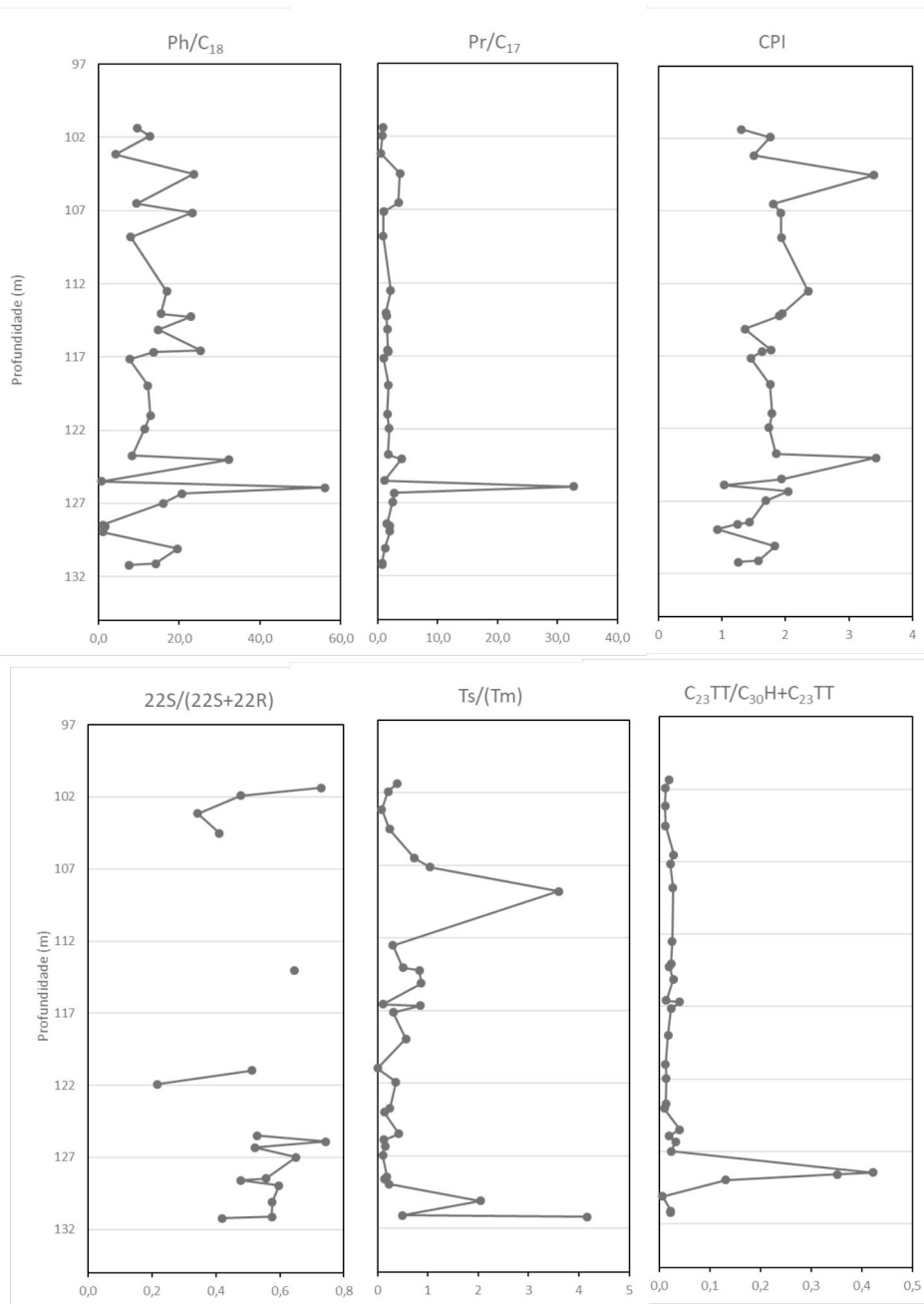
Os resultados de CPI (FIGURA 21) mostraram que grande parte das amostras apresentaram valores próximos a 1, sendo duas amostras com índice próximo a 3,4. Nenhum padrão de variabilidade destas amostras foi observado em outros índices, o que torna qualquer inferência sobre elas inconclusiva. Entretanto, pode-se dizer que o testemunho rochoso analisado apresenta maturação elevada ao longo de todo o seu perfil.

As razões de isoprenóides por *n*-alcanos normais também demonstram alto grau de maturação da matéria orgânica, com valores entre 0,8 e 32,7 e média de 2,9 para a razão Pr/C_{17} e 0,72 e 56 e média de 14,8 para Ph/C_{18} , característicos de alta degradação conforme proposto por PETERS et al. (2005).

Uma vez que os compostos hopanos e esteranos apresentam certa instabilidade química conforme o avanço da degradação térmica, fazendo com que transformem-se com facilidade, algumas razões entre compostos específicos podem ser utilizadas como indicativo de maturidade térmica (PETERS, et al., 2005; QI et al., 2017; JIANG, 2018).

Segundo Geng et al. (2017) e Peters et al. (2005), a razão $\text{C}_{31}\text{-22S}/(\text{22S} + \text{22R})$ apresenta valores próximos a 0,57 quando a rocha atinge bom nível de maturidade térmica, propiciando geração de óleo nestas condições. Grande parte das amostras atingiram valores próximos a referência. Isso demonstra que o perfil analisado apresenta pontos específicos de concentração de matéria orgânica e condições ideais de maturidade para transformar o querogênio presente em óleo.

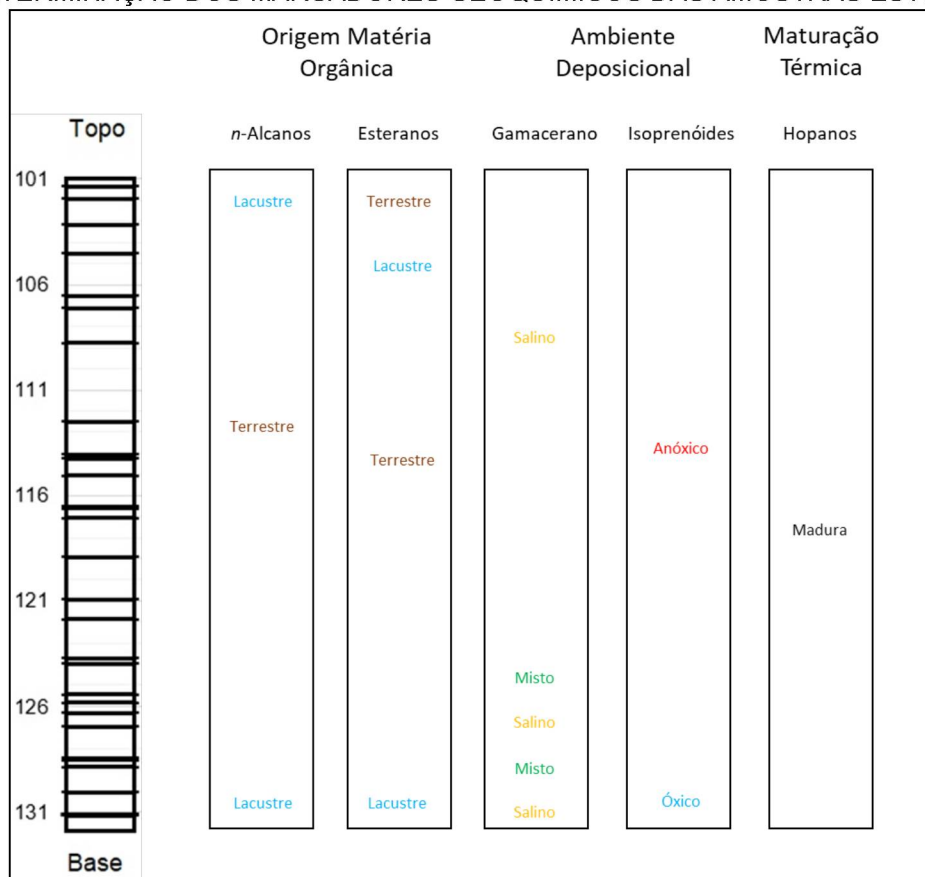
FIGURA 21 — INDICES E RAZÕES DE BIOMARCADORES UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE MATURIDADE TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA NAS AMOSTRAS ESTUDADAS.



As razões Ts/Tm e Terpanos Tricíclicos por Hopanos pentacíclicos não apresentaram nenhum padrão em sua variabilidade, apesar de estudos demonstrarem que variações positivas podem estar relacionados maior grau de maturação térmica, e seus resultados não foram conclusivos para este estudo.

A figura abaixo apresenta de forma e resumida, os principais resultados obtidos neste estudo, com relação a origem da matéria orgânica, ambiente deposicional e maturação térmica da rocha geradora.

FIGURA 22 — RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS



FONTE: DA AUTORA.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste estudo mostraram a presença de diversos biomarcadores ao longo do testemunho de rocha da formação Green River, cuja distribuição modificou-se ao longo da profundidade, indicando possíveis alterações na fonte da matéria orgânica e no ambiente de deposição. Foram identificados *n*-alcanos, terpanos e esteranos nas amostras.

O ambiente deposicional da formação Green River nos Estados Unidos da América foi predominantemente anóxico, com intervalos mais salinos que outros conforme observado através da distribuição de pristano, fitano e do composto gamacerano.

Sua matéria orgânica segundo estudos pretéritos foi originada de organismos bentônicos, bem como de plantas terrestres superiores. Neste estudo, plantas terrestres foram identificadas como principal precursor da matéria orgânica.

A distribuição de *n*-alcanos relevou a predominância de hidrocarbonetos de cadeia longa, com a presença de *n*-alcanos de cadeia curta. Tal conclusão pode ter relação com a fração do testemunho analisada, que não compreende toda a extensão da formação, como também com o grau de maturação da matéria orgânica, que foi considerada com alto grau de maturação durante toda a extensão do testemunho amostrado.

Contribuições posteriores para esta pesquisa poderiam incluir a realização de ensaios de pirólise de Rock-Eval, TOC e Análises Isotópicas das amostras, que segundo Peters et al. (2005) podem ser relacionadas de modo a caracterizar o tipo de querogênio gerado, através da chamada relação rocha geradora – óleo.

REFERÊNCIAS

BLAKEY, R.C., 2009. Paleogeography and Geologic History of the western Ancestral Rocky Mountains, Pennsylvanian-Permian, Southern Rocky Mountain and Colorado Plateau, in, The Paradox Basin Revisited: New Developments in Petroleum Systems and Basin Analysis. RMAG Special Publication, Rocky Mountain Association of Geologists, Denver p. 222-264.

BRADLEY, W.H., 1931. Origin and microfossils of the oil shale of the Green River formation of Colorado and Utah. U.S.Geol. Surv. Prof. Pap, v. 168, p. 58.

BRADLEY, W.H., 1948. Limnology and the Eocene lakes of the Rocky Mountain Region. Geological Society of America Bulletin, v. 59, p. 635-648.

BRADLEY, W.H., 1970. Green River Oil Shale--Concept of Origin Extended: An Interdisciplinary Problem Being Attacked from Both Ends: Geological Society of America Bulletin, v. 81, p. 985-1000.

BRADLEY, W.H., EUGSTER, H.P., 1969. Geochemistry and paleolimnology of the trona deposits and associated authigenic minerals of the Green River Formation of Wyoming, U.S. Govt. Print.

CHEN, F., FANG, N., SHI, Z. 2016. Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment. Science of the Total Environment, Vol 557–558, p.123–133.

CHENG, B., CHEN, Z., CHEN, T., YANG, C., WANG, T.G., 2018. Biomarker signatures of the Ediacaran – Early Cambrian origin petroleum from the central Sichuan Basin, South China: Implications for source rock characteristics. Marine and Petroleum Geology, p. 577-590

COLE, R.D., 1985. Depositional Environments of oil shale in the Green River Formation, Douglas Creek Arch, Colorado and Utah. Utah Geological Association Publication.

COLE, R.D., PICARD, M.D., 1975. Primary and secondary sedimentary structures in oil shale and other fine-grained rocks, Green River Formation (Eocene), Utah and Colorado: Utah Geology, v. 2, p. 49-67.

DAHL, J., MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., 1993. Relationship of biomarker distribution to depositional environment: Phosphoria formation, Montana, USA. *Organic Geochemistry* 20, n.7, p.1001-1017.

DIASTY, W.S., MOLDOWAN, J.M., 2012. Application of biological markers in the recognition of the geochemical characteristics of some crude oils from Abu Gharadig Basin, north Westerns Desert – Egypt. *Marine and Petroleum Geology* 35, p. 28-40.

DONNELL, J. R., 1961. Tertiary geology and oil shale resources of the Piceance Creek Basin between Colorado and White Rivers, northwestern Colorado. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1082-L, p. 835-891.

DYNI, J.R., 1974. Stratigraphy and nahcolite resources of the saline facies of the Green River Formation in northwest Colorado. *Rocky Mountain Association of Geologists Guidebook* (1974), p. 111-121.

DYNI, J.R., 2003. Geology and resources of some world oil-shale deposits. *Oil Shale* 20, n.3, p.193-252.

EGLINTON, T.I., EGLINTON, G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 275.

EVENICK, J.C., 2016. Evaluating source rock organofacies and paleodepositional environments using bulk rock compositional data and pristane/phytane ratios. *Marine and Petroleum Geology*, p.507-515.

JIANG, L., GEORGE, S.C., 2018. Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons. *International Journal of Coal Geology*, p. 29-42.

KILLOPS, S.D., KILLOPS, V., 2005. *Introduction to organic geochemistry*. Massachusetts: Blackwell.

KROON, J., 2011. Biomarkers in the lower Huron shale (upper Devonian) as indicators of organic matter source, depositional environment, and thermal maturity. Thesis. Clemson University.

LILLIS, P.G., WARDEN, A., KING, J.D., 2003. Petroleum Systems of the Uinta and Piceance Basins – Geochemical Characteristics of oil types. U.S. Geol. Surv.

LUO, Q., GEORGE, S.C., XU, Y., 2016. Organic geochemical characteristics of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from northern China: Implications of thermal maturity and biological sources. *Organic Geochemistry*, v.99, p.23-37.

MACGINITIE, H.D., 1969. The Eocene Green River Flora of Northwestern Colorado And Northeastern Utah. Berkeley : University California Press.

MATER, L., ALEXANDRE, M.R., HANSEL, F.A., MADUREIRA, L.A.S., 2004. Assesment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.*, v.15, n.5, p.725-734.

MCKENNA, M.C., 1960. Fossil Mammalia from the Early Wasatchian Four Mile fauna, Eocene of Northwest Colorado. Berkeley : University California Press.

MEHMANI, Y., BURNHAM, A.K., BERG, M.D.V., TCHELEPI, H.A., 2017. Quantification of organic content in shales via near-infrared imaging: Green River Formation. *Fuel* 208, p.337-352.

MEYERS, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, v.144, p.289-302.

MEYERS, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic process. *Organic Geochemistry*, v.27, p.213-250.

MILTON, C., FAHEY, J.J., 1960. Classification and association of the carbonate minerals of the Green River Formation. *American Journal of Science*, Bradley Volume 258-A, p.242-246.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Second Edition, vol.1.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey.

QI, Z., LI, Y., WANG, C., SUN, T., ZHANG, J., 2017. Organic Geochemistry Of The Paleocene-Eocene Oil Shales Of The Gongjue Formation, Nangqian Basin, East-Central Tibetan Plateau. *Oil Shale*, p. 1-14

ROBINSON, W.E., 1979. The origin, deposition, and alteration of the organic material in Green River shale, *Organic Geochemistry*, v.1, p.205-218.

SEARD, C., CARMOIN, G., ROUCHY, J.M., VIRGONE, A., 2013. Composition, structure and evolution of a lacustrine carbonate margin dominated by microbialites: Case study from the Green River formation (Eocene, Wyoming, USA). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, p.381-382.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, p. 783-794.

SILVA, C.G.A., 2007. Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da bacia do Paraná. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SMART, M.M.; RADA, R.G.; DONNERMEYER, G.N., 1983. Determination of Total Nitrogen in Sediments and Plants Using Persulfate Digestion. *Water research*, v. 17.

SMITH, M.E., CARROLL, A.R., 2015. Stratigraphy and Paleolimnology of the Green River Formation, Western, USA. Springer Science.

TÄNAVSUU-MILKEVICIENE, K., SARG, J.F., 2011. Evolution of an organic-rich lake basin – stratigraphy, climate, and tectonics: Piceance Creek basin, Eocene Green River Formation. *Sedimentology*.

TESSIN, A., BIANCHI, T., SHELDON, N., HENDY, I., HUTCHINGS, J.A., ARNOLD, T.E., 2017. Organic matter source and thermal maturity within the Late Cretaceous Niobrara Formation, U.S. Western Interior. *Marine and Petroleum Geology* 86, p. 812 – 822.

TISSOT, A.P., WELTE, D.H., 1978. Petroleum formation and occurrence. Berlin: Spinger- Verlag.

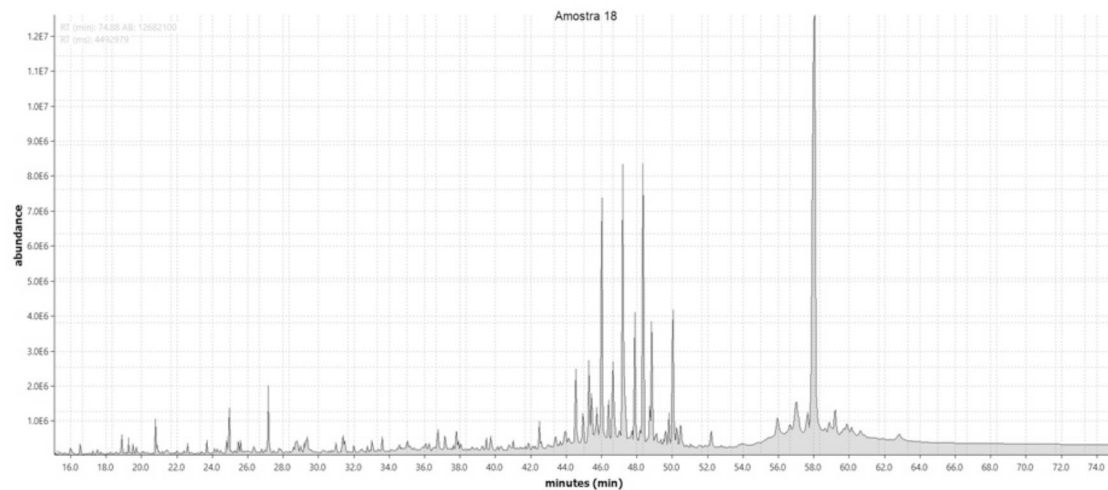
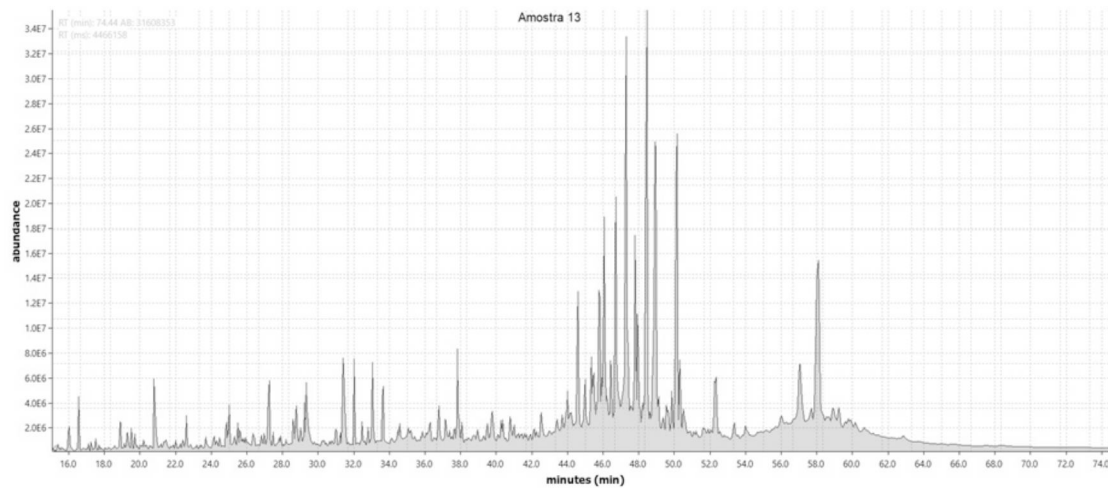
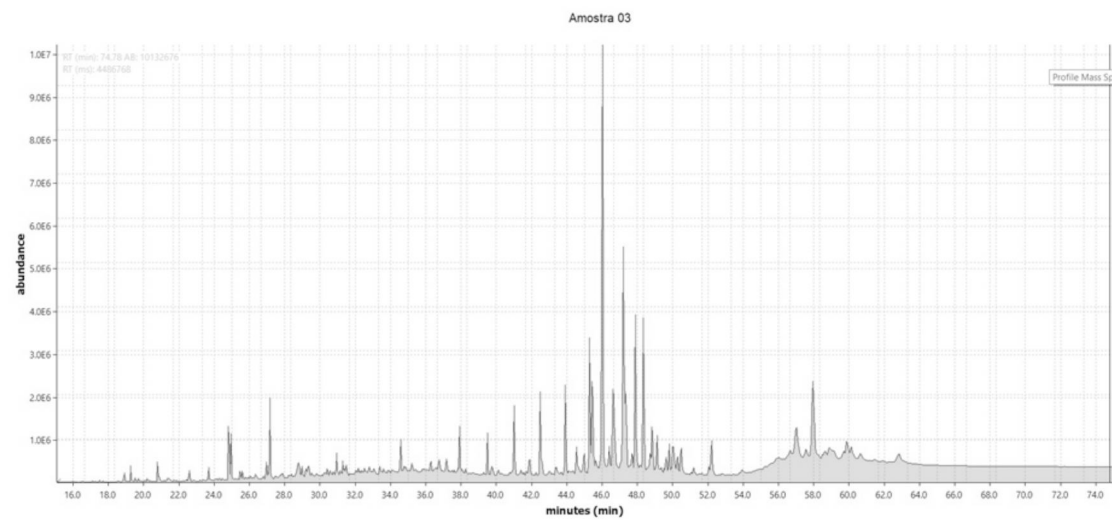
TISSOT, B., DEROO, G., 1978. Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, p.1469-1485.

WISNIESKI, E., CESCHIM, L.M.M., MARTINS, C.C., 2016. Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos. *Química Nova*, v.39, n.8, p.1007-1014.

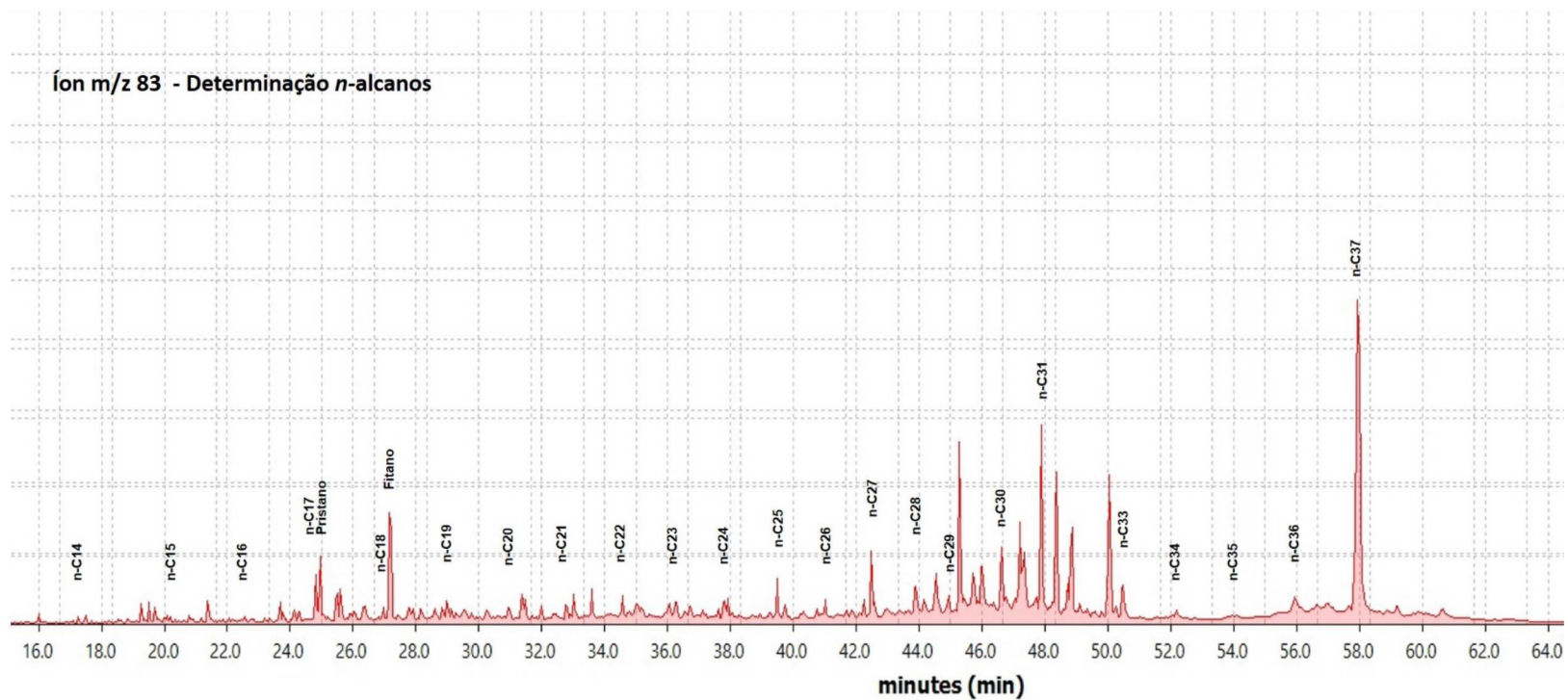
ZHANG., S.C., HANSON, A.D., MOLDOWAN, J.M., GRAHAM, S.A., LIANG, D.G., CHANG, E., GAFO, F., 2000. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tari basin, NW China. *Organic Geochemistry*, v.31, p.273-286.

APÊNDICES

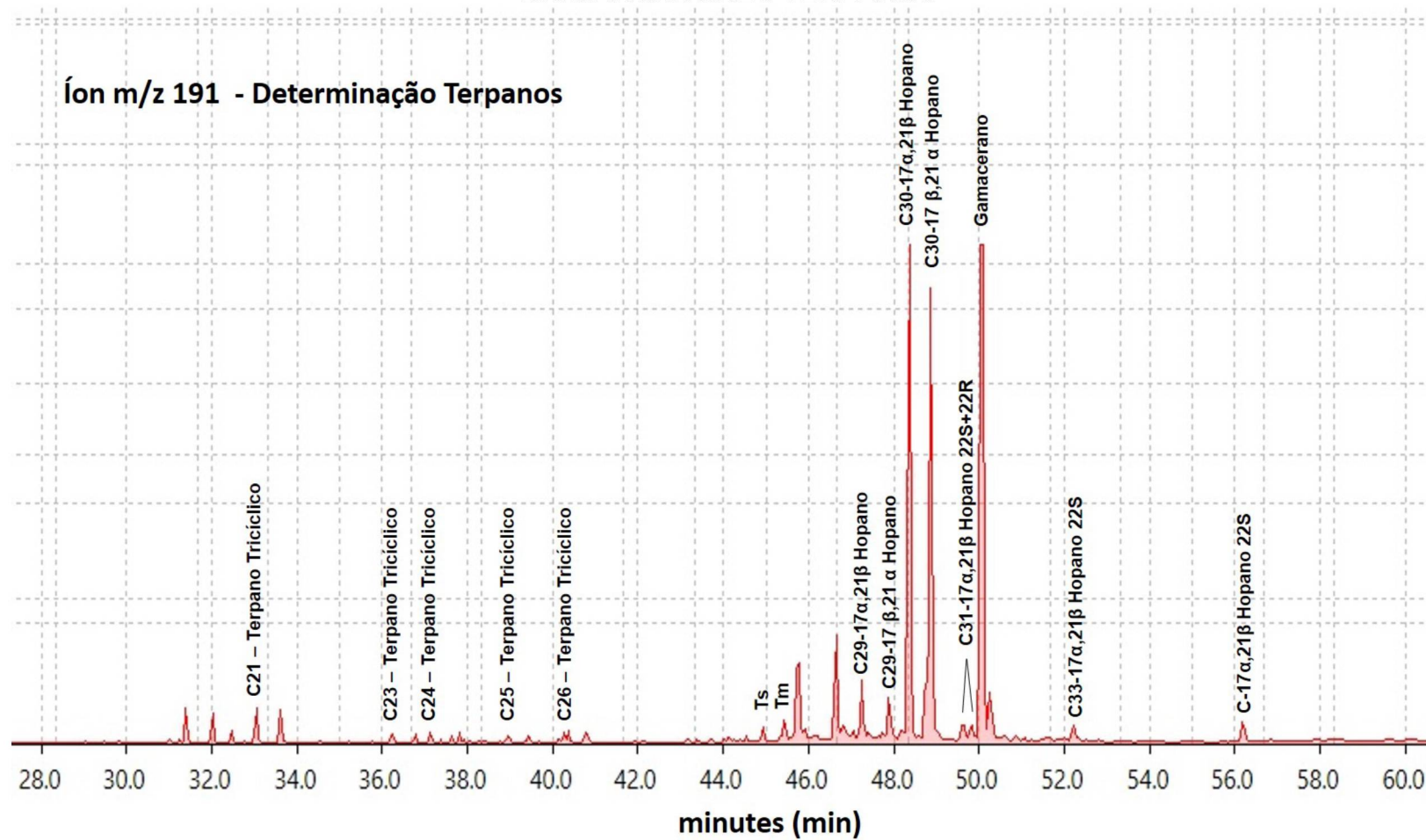
APÊNDICE 1— CROMATOGRAMAS TOTAIS OBTIDOS A PARTIR DA DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS



APÊNDICE 2 – CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 83, UTILIZADO PARA IDENTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES *n*-ALCANOS.



APÊNDICE 3 – CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 191, UTILIZADO PARA IDENTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES TERPANOS



APÊNDICE 4 – CROMATOGRAMA DE MASSAS DO ÍON M/Z 217, UTILIZADO PARA IDENTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES ESTERANOS

