

FÓSSEIS MOLECULARES DA MATÉRIA ORGÂNICA SILURIANA DA FORMAÇÃO TIANGUÁ (BACIA DO PARNAÍBA), NORDESTE DO BRASIL: IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS E MATURAÇÃO TÉRMICA**Iara Samara de Alcantara Silva,^a Michel R. de B. Chaves,^b Ailton da Silva Brito,^c Afonso C. R. Nogueira^c e Sidney Gonçalo de Lima^{a,*}**^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, 64049-550 Teresina – PI, Brasil^bCoordenação de Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, 65700-000 Bacabal – MA, Brasil^cInstituto de Geociência, Universidade Federal do Pará, Cidade Universitária José da Silveira Neto, 66075-900 Belém – PA, Brasil

Recebido em 16/02/2022; aceito em 05/08/2022; publicado na web em 13/09/2022

MOLECULAR FOSSILS FROM SILURIAN ORGANIC MATTER OF THE TIANGUÁ FORMATION (PARNAÍBA BASIN), NORTHEASTERN BRAZIL: PALEOENVIRONMENTAL IMPLICATIONS AND THERMAL MATURATION. The Parnaíba Basin covers an area of 665,888 km² between the northern and northeastern regions of Brazil. It is completely made up of siliciclastic sedimentary and volcanic rocks with ages varying between the Silurian and the Cretaceous. Among the formations of the Basin, the Tianguá Formation is considered a potential source rock. However, there are few geochemical and/or geological studies and no research work on the molecular parameters of the organic matter (OM) present in its outcropping rocks (OR). Thus, the objective of the present work is to characterize the OM, concerning the depositional paleoenvironment and the degree of thermal evolution, through molecular parameters and OM content. The OM was extracted using the Soxhlet system, chromatographed by classical methods, and analyzed using GC-MS and GC-MS/MS. The samples exhibited low total organic carbon values (TOC <1) and the molecular parameters of saturated and aromatic hydrocarbons suggested a marine depositional environment, with algae, bacteria, and terrestrial plants input. The C₃₀ biomarkers (24-n-propylcholestane), identified using synthetic standards and usually associated with the *Chrysophyte* algae, corroborated the marine origin of the depositional environment. In addition, some molecular parameters suggested little thermal evolution.

Keywords: Parnaíba Basin; Tianguá Formation; 24-n-propylcholestane; *Chrysophyte* algae; biomarkers.**INTRODUÇÃO**

A descoberta relativamente recente de campos de gás natural tornou a Bacia do Parnaíba uma fronteira exploratória, o que despertou o interesse das companhias petrolíferas e gerou a necessidade de estudos detalhados das prováveis rochas geradoras e reservatórias da bacia. O gás da Bacia do Parnaíba tem potencial para colocar o Brasil em um novo patamar no cenário internacional de exploração e produção de gás natural em bacias sedimentares terrestres. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo¹ o Brasil possui 29 bacias sedimentares com grande potencial em pesquisas de hidrocarbonetos, possuindo uma área de extensão de 7,175 milhões de km², mas somente um pequeno percentual dessas áreas está sob contratação para as atividades de exploração e produção.

Os estudos sobre o potencial gerador da Bacia do Parnaíba estão focados principalmente nos folhelhos devonianos da Formação Pimenteiras,²⁻⁴ que forma, junto com os arenitos e diamictitos da Formação Cabeças, o principal sistema petrolífero da Bacia. Ainda assim, pouca atenção tem sido dada aos folhelhos da Formação Tianguá, devido, provavelmente, aos baixos teores de carbono orgânico total, que normalmente são inferiores a 1,0%, alcançando até 1,2% em alguns níveis.⁵ No entanto, essa Formação vem sendo considerada uma provável geradora secundária, o que torna necessário estudos detalhados de cunho geoquímico para identificar o real potencial gerador dos folhelhos da Formação Tianguá. Os poucos dados disponíveis sobre geoquímica orgânica dessa unidade são restritos a tese apresentada por Rodrigues,⁶ na qual a petrografia revelou alta proporção de matéria orgânica (MO) oxidada, liptinita e matéria orgânica amorfa. Os dados

de refletância de vitrinita (0,60-1,35) indicam que esta unidade se encontra termicamente madura em grande parte da bacia, onde os maiores valores de refletância de vitrinita estão associados à ocorrência das maiores espessuras das rochas intrusivas.

A Formação Tianguá faz parte da sequência mais antiga da Bacia do Parnaíba, denominada de Grupo Serra Grande. É composta por folhelhos, siltitos e arenitos micáceos depositados em plataforma marinha rasa, ricos em microfósseis marinhos^{7,8} da época Llandovery.⁹

Características geológicas

A Bacia intracratônica do Parnaíba está inserida na Plataforma Sul-Americana, localizada na porção nordeste ocidental do Brasil, abrangendo cerca de 600.000 km² e com um pacote de rochas essencialmente siliciclásticas, além de vulcânicas juro-cretáceas, que alcança cerca de 3,5 km de espessura no depocentro.^{8,10} O preenchimento litoestratigráfico da Bacia do Parnaíba foi subdividido em cinco sequências deposicionais denominadas siluriana, mesodevoniânica-eocarbonífera, neocarbonífera-eotriássica, jurássica e cretácea, com base em discordâncias regionais, dados sísmicos e bioestratigráficos.^{8,10,11}

A origem da Bacia está relacionada aos pulsos terminais do Ciclo Brasileiro que promoveu o início da subsidência do embasamento e formação de feições grabeniformes, preenchidos posteriormente pelos sedimentos clásticos das formações Riachão (proterozóico) e Jaíbaras (cambro-ordoviciano).^{10,12} Com a continuação da evolução termomecânica da bacia, formou-se no Siluriano uma grande depressão que foi preenchida por sedimentos flúvio-deltaicos a marinho raso, perfazendo um ciclo transgressivo-regressivo completo¹⁰ representado pelo Grupo Serra Grande.

*e-mail: sidney@ufpi.edu.br

O Grupo Serra Grande compreende as formações Ipu, Tianguá e Jaicós que formam uma super sequência de segunda ordem. A Formação Ipu representa o início do preenchimento da sinéclise e registra a primeira glaciação da Bacia do Parnaíba.⁷ Por sua vez, a Formação Tianguá representa a primeira transgressão marinha da Bacia do Parnaíba e registra a superfície de inundação máxima da sequência siluriana. Seus depósitos são correlacionáveis no Brasil com a Formação Pitanga da Bacia do Amazonas e Formação Vila Maria da Bacia do Paraná, na África do Norte com os folhelhos da Formação Imirhou e com os arenitos Elmina da Bacia Accra e na África do Sul é correlacionada com a Formação Pakhuis e os folhelhos Cedarberg.⁷

Os depósitos da Formação Tianguá jazem concordantemente sobre os depósitos glaciais da Formação Ipu. Compreendem uma sequência de (1) folhelhos negros a cinza escuro laminados, normalmente fortemente bioturbados que passam para (2) arenito fino a médio com estratificação espinha-de-peixe, com intercalação de folhelhos e (3) folhelhos cinzas escuros a esverdeados^{7,13} que chegam a 270 m de espessura no depocentro.¹⁴ Essas características sugerem deposição dos sedimentos com origem em ambiente marinho raso dominado por maré, durante a transgressão pós-glacial que se instalou no Gondwana após a glaciação siluriana.

O conteúdo orgânico previamente identificado é de origem marinha, de ambiente nerítico, dominado por acritarcos, quitinozoários, algas clorofíceas e *Tasmanites*, com poucos miósporos e hemicordados.^{7,9} Esses microfósseis estão entre os seres eucariotas mais antigos registrados em sedimentos marinhos rasos, sendo considerados como prováveis algas plactônicas que se espalharam nos mares paleozoicos.¹³

As amostras utilizadas nesse trabalho foram coletadas em afloramentos na porção norte da borda leste da bacia onde o Grupo Serra Grande aflora. Essa região apresenta boas exposições tanto da Formação Tianguá quanto das outras duas unidades da sequência siluriana (Figura 1).

Estudos sobre a Formação Tinguá são essencialmente de cunho palinológico, sedimentológico e estratigráfico. Há uma ausência de estudos sobre a geoquímica orgânica, principalmente sobre a composição molecular, que associados aos dados geológicos, permitam uma maior discussão sobre a potencialidade dessa unidade para a geração de hidrocarbonetos. Assim, o objetivo geral desse estudo foi caracterizar a MO presente em rochas de afloramento por meio de fósseis químicos (biomarcadores) usando parâmetros moleculares obtidos por meio das técnicas cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas (CG-EM) e por detecção de massas sequencial (CG-EM/EM) e avaliar o paleoambiente deposicional, maturação e origem da MO.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamentos das amostras

Um total de três amostras de rochas de afloramento da Formação Tianguá coletadas no município de Tianguá-CE foram submetidas a raspagem para evitar a contaminação associada à exposição subaérea. Em seguida, foram lavadas com água destilada, etanol e por fim foram secas. As rochas foram trituradas para obter os respectivos pós antes de suas análises geoquímicas.

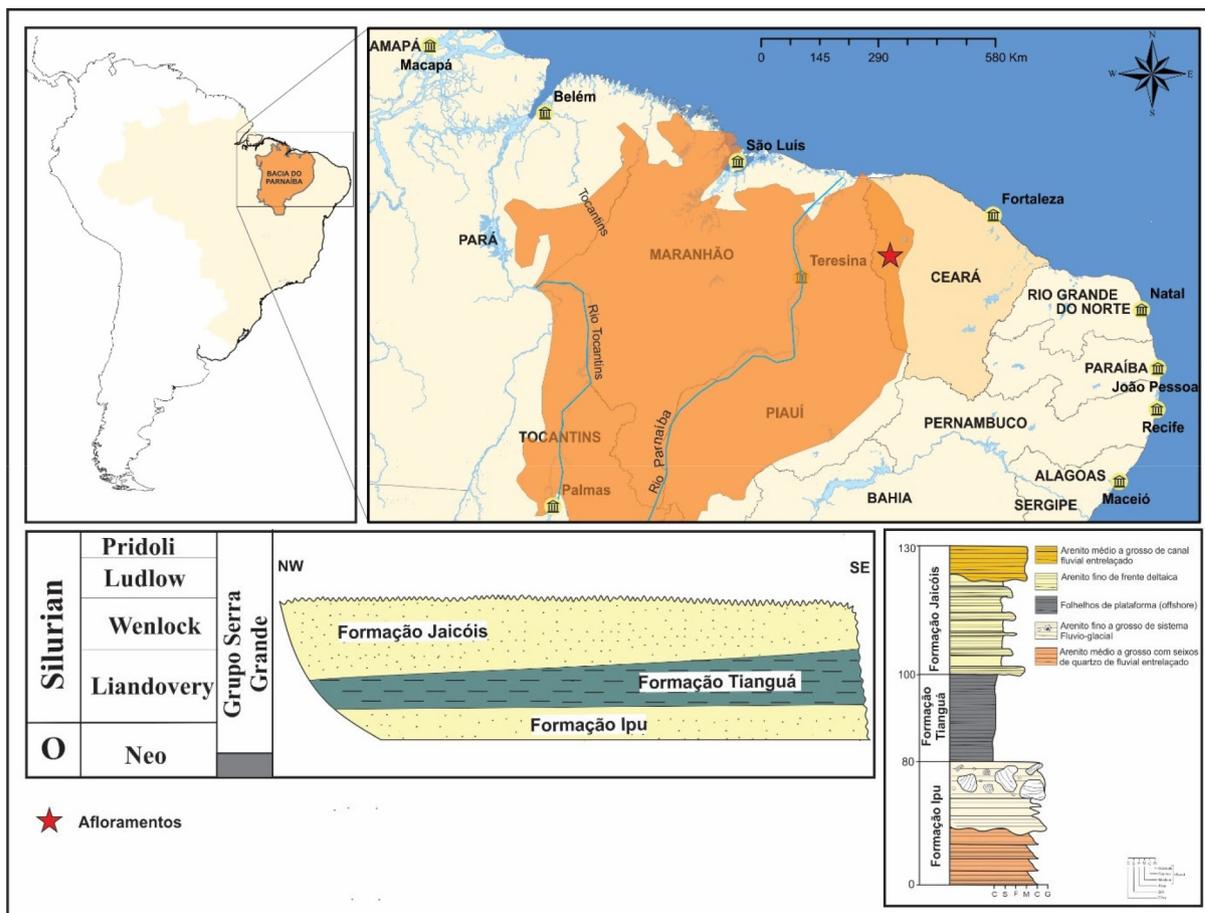


Figura 1. Mapa de localização da Bacia do Parnaíba com os respectivos afloramentos da sequência siluriana onde as amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas. O perfil estratigráfico mostra que a Formação Tianguá ocorre na borda leste, com cerca de 20 m de espessura sobreposta a Formação Ipu e sotoposta a Formação Jaicós

Análise de carbono orgânico total (COT)

Aproximadamente 0,5 g de amostra foi lavada com HCl a quente durante 1 hora. A massa do resíduo insolúvel foi determinada e levada para combustão no analisador de Teor de Carbono Orgânico Total (COT) LECO CS 632. A quantidade liberada de CO₂ foi medida através de um detector de condutividade térmica e o valor do COT da amostra foi expresso em porcentagem de massa relativa à amostra original.

Extração da matéria orgânica por Soxhlet

Cerca de 150 g de amostra pulverizada foi submetida à extração em sistema do tipo Soxhlet. A amostra foi transferida para o papel-filtro dobrado em forma de cone, que em seguida foi transferido para o Soxhlet, enquanto o cobre metálico, empregado para a remoção do enxofre elementar, foi transferido para o balão. O sistema de solvente utilizado para a extração foi uma solução de 220 mL de diclorometano/metanol 12% (v/v), mantido durante 24 horas e, em seguida, essa solução foi filtrada para a retirada do cobre. Uma vez realizada a extração, a matéria orgânica (MO) foi concentrada em rotaevaporador, sendo então transferida para um frasco pesado e devidamente identificado.

Cromatografia líquida em coluna

A MO obtida foi fracionada através de cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica impregnada com AgNO₃ a 10% como fase estacionária, em uma proporção 1:55 (amostra: fase estacionária). Na coluna, foram usados 13 mg de MO da amostra PFT-I, 10,6 mg da amostra PFTT-II e 10,1 mg da amostra PFT-III para a obtenção das frações de hidrocarbonetos. O sistema de eluentes utilizados foram hexano (10 mL) para a fração saturada (P1); hexano: acetato de etila 20% (10 mL) para a fração aromática (P2); acetato de etila: metanol 5% (10 mL) para a fração NSO (P3).¹⁵

Método de análise para CG-EM

As análises por CG-EM das frações saturadas foram realizadas em um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE, equipado com auto injetor AOC-5000, seguindo as seguintes condições de análise: injetor 290 °C, razão *split* de 1:10, temperatura inicial do forno de 60 °C (1 min). Para esse método, duas rampas de aquecimento foram apresentadas, a primeira de 6 °C/min até 280 °C permanecendo por 5 min e a segunda de 1 °C/min até 315 °C, mantendo assim durante 15 min. Para a cromatografia dos componentes, foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano, usando hélio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. A temperatura de interface e da fonte de íons foi 300 °C e 260 °C, respectivamente. O analisador de massas utilizado foi do tipo quadrupolo, ionizador de impacto eletrônico (70 eV) e os fragmentos detectados na faixa de 47 a 650 Da. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempos de retenção e espectros de massas com dados da literatura.

Método de análise para CG-EM/EM

As frações foram analisadas em um sistema CG-EM (ThermoScientific, TSQ Quantum XLS Ultra, Triplo Quadrupolo) primeiramente no modo de varredura (*m/z* 50-650), no modo EI positivo, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida (EquityTM-1;

30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,10 µm). A temperatura inicial do forno foi de 60 °C, mantida por 4 min, seguido de uma rampa de 6 °C min⁻¹ até uma temperatura de 280 °C, onde permaneceu por 5 min e, em seguida, 1 °C/min até 310 °C, mantendo assim por 10 min. O gás de arraste foi hélio, mantido sob fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A temperatura da linha de transferência foi de 300 °C e a temperatura da fonte foi de 230 °C. Após a otimização das condições de análises, os íons precursores e produtos foram selecionados. A amostra foi novamente analisada, a fim de determinar a energia de colisão (EC) mais apropriada para o conjunto de fragmentações propostas, sendo as condições otimizadas descritas: EC de 70 eV, pressão do gás de colisão (Argônio) foi mantida em 1 mTorr, digitalização Tempo de Ciclo de 1 s. A identificação de biomarcadores foi realizada por comparação da ordem de eluição, tempos de retenção e espectros de massa no modo de varredura com os dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Carbono orgânico total (COT)

Os valores de COT para as amostras de afloramento da Formação Tianguá foram inferiores 1,0%, o que impossibilitou a análise por Rock-Eval, medida que fornece informação sobre potencial de geração de hidrocarbonetos¹⁶ e que, junto com o COT, define o tipo de matéria orgânica presente no sedimento. Esse valor de COT inferior a 1% coincide com os resultados obtidos para amostras de testemunhos relatados por Rodrigues (1995), um trabalho pioneiro em estudo geoquímico orgânico para a Bacia do Parnaíba.

As frações de matéria orgânica obtida por meio da cromatografia líquida em coluna apresentaram rendimentos variando de 11,9-25% para a fração saturada, 42-57,4% para fração aromática e de 32-37,62% para os compostos polares (NSO) (Tabela 1). De modo geral, os resultados mostraram a predominância de compostos aromáticos e polares (NSO) em relação à fração saturada.

Tabela 1. Rendimento e percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras.

Amostras	Rendimento de MO (%) ^a	% Saturados		
		P1	P2	P3
PFT-I	0,1	25	42	32
PFT-II	0,08	14,90	49,68	35
PFT-III	0,07	11,88	57,42	37,62

^a Percentual em massa de matéria orgânica obtida após tratamento por cromatografia líquida em coluna.

n-alcanos lineares e isoprenóides

Todas as amostras da fração saturada mostraram características bem semelhantes, apresentando a série de *n*-alcanos variando de *n*-C₁₅ a *n*-C₃₇ (Figura 2) e distribuição unimodal com a maior abundância entre *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈, sendo que este predomínio de compostos de cadeia curta e maior abundância relativa de *n*-C₁₈ tem sido relatado em sedimentos provenientes de ambientes marinhos anóxicos.¹⁷ A Tabela 2 apresenta os parâmetros geoquímicos calculados para os hidrocarbonetos da fração saturada da Formação Tianguá.

O IPC (índice de preferência de carbono) indica baixa maturidade térmica de MO quando seu valor for <<1 ou mesmo >>1, segundo Peters, Walters e Moldowan, o que indicaria que as amostras de afloramento apresentam MO imatura, uma vez que os valores de IPC para as amostras analisadas variaram de 0,70 a 1,47. Entretanto, esse parâmetro deve ser utilizado com cautela e em conjunto com outros parâmetros de biomarcadores específicos para avaliação da

Tabela 2. Parâmetros geoquímicos para os isoprenóides e *n*-alcanos

Parâmetros	Amostras		
	PFT-I	PFT-II	PFT-III
<i>n</i> -alcanos (<i>m/z</i> 85)			
IPC ^a	1,29	0,70	1,47
Pr/Fi ^b	0,60	0,82	0,37
Pr/C ₁₇ ^c	0,82	0,66	0,64
Fi/C ₁₈ ^d	0,75	0,44	0,58
TAR ^e	0,34	0,39	0,45
%C ₁₃ -C ₁₈ ^f	34,03	44,20	19,87
%C ₁₉ -C ₂₄ ^g	35,05	43,15	21,78
%C ₂₅ -C ₃₅ ^h	34,29	38,85	26,85

^aIPC: $2x(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})/[C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}]$; *m/z* 85. ^bPr/Fi: Pristano/Fitano; *m/z* 85. ^cPr/*n*-C₁₇: Pristano/*n*-heptadecano (C₁₇); *m/z* 85. ^dFi/*n*-C₁₈: Fitano/*n*-octadecano (C₁₈); *m/z* 85. ^eTAR: $(C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$; *m/z* 85. ^fPorcentagem relativa de *n*-alcanos na faixa de *n*-C₁₃-*n*-C₁₈; *m/z* 85. ^gPorcentagem relativa de *n*-alcanos na faixa de *n*-C₁₉-*n*-C₂₄; *m/z* 85. ^hPorcentagem relativa de *n*-alcanos na faixa de *n*-C₂₅-*n*-C₃₅; *m/z* 85.

maturidade térmica, uma vez que eles são afetados pelos processos de biodegradação e fonte que ocorrem nesses compostos.¹⁸ As relações de *n*-alcanos e isoprenóides (Pr/C₁₇ e Fi/C₁₈) apresentaram valores

característicos de extrato maduro, enquanto o cálculo para a relação Pr/Fi (Tabela 2) apresentou valores variando de 0,37 a 0,82, sugerindo ambiente deposicional redutor.

As porcentagens relativas dos grupos de *n*-alcanos que variam de *n*-C₁₃-*n*-C₁₈, *n*-C₁₉-*n*-C₂₄ e *n*-C₂₅ a *n*-C₃₅ foram calculadas. Os grupos correspondem a três fontes biológicas de produtores de ácidos graxos, sendo o primeiro grupo (*n*-C₁₃ a *n*-C₁₈) originário de fitoplâncton e zooplâncton, o segundo grupo (*n*-C₁₉ e *n*-C₂₄) sendo proveniente de bactérias e o terceiro grupo (*n*-C₂₅ para *n*-C₃₅) a partir de plantas vasculares superiores.^{19,20} Os parâmetros calculados para os grupos *n*-C₁₃ a *n*-C₁₈ e *n*-C₁₉ a *n*-C₂₄ (Tabela 2) sugeriram uma maior contribuição de fitoplâncton, zooplâncton e bactérias no paleoambiente deposicional.

Terpanos tri, tetra e pentacíclicos

Nas amostras estudadas foram identificados terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos em CG-EM pelo íon base *m/z* 191 (Figura 3). Todos os compostos identificados estão listados na Tabela 1S no material suplementar. Os terpanos tricíclicos (Figura 3) detectados nesse trabalho variaram de C₂₀ até C₂₄, enquanto para os tetracíclicos foram identificados os compostos C₂₄, C₂₅ e C₂₆. Todas as amostras mostraram uma distribuição similar para estas classes.

Os terpanos tricíclicos podem fornecer informações sobre a origem da MO. Tendo isso em vista, as razões C₂₂Tri/C₂₁Tri (0,14-0,25); C₂₄Tri/C₂₃Tri (0,51-0,53) e C₂₄Tri/C₂₄Tet (0,48-0,63)

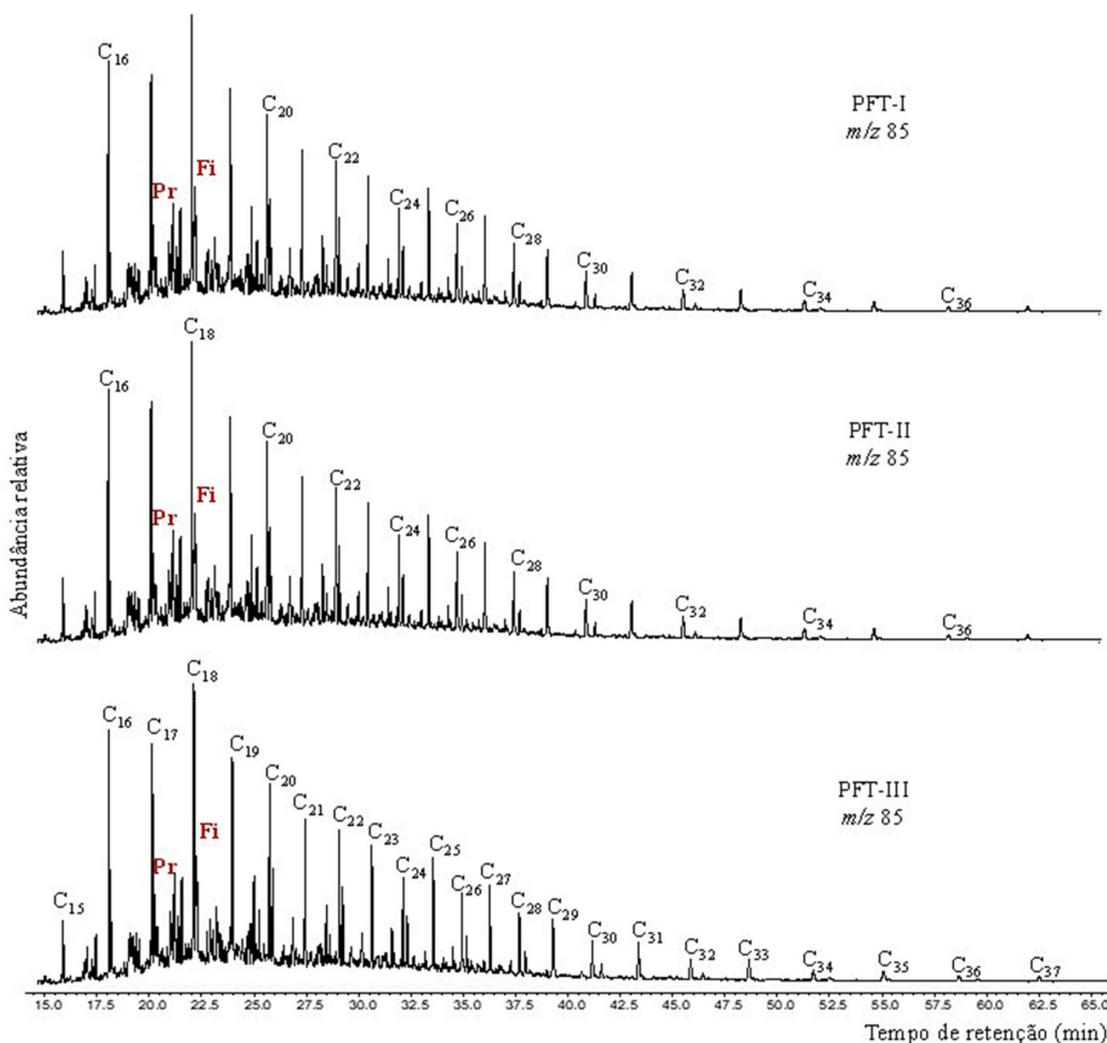


Figura 2. Cromatograma de íons reconstruídos *m/z* 85 (*n*-alcanos) da Formação Tianguá, Bacia do Parnaíba, identificados em CG-EM

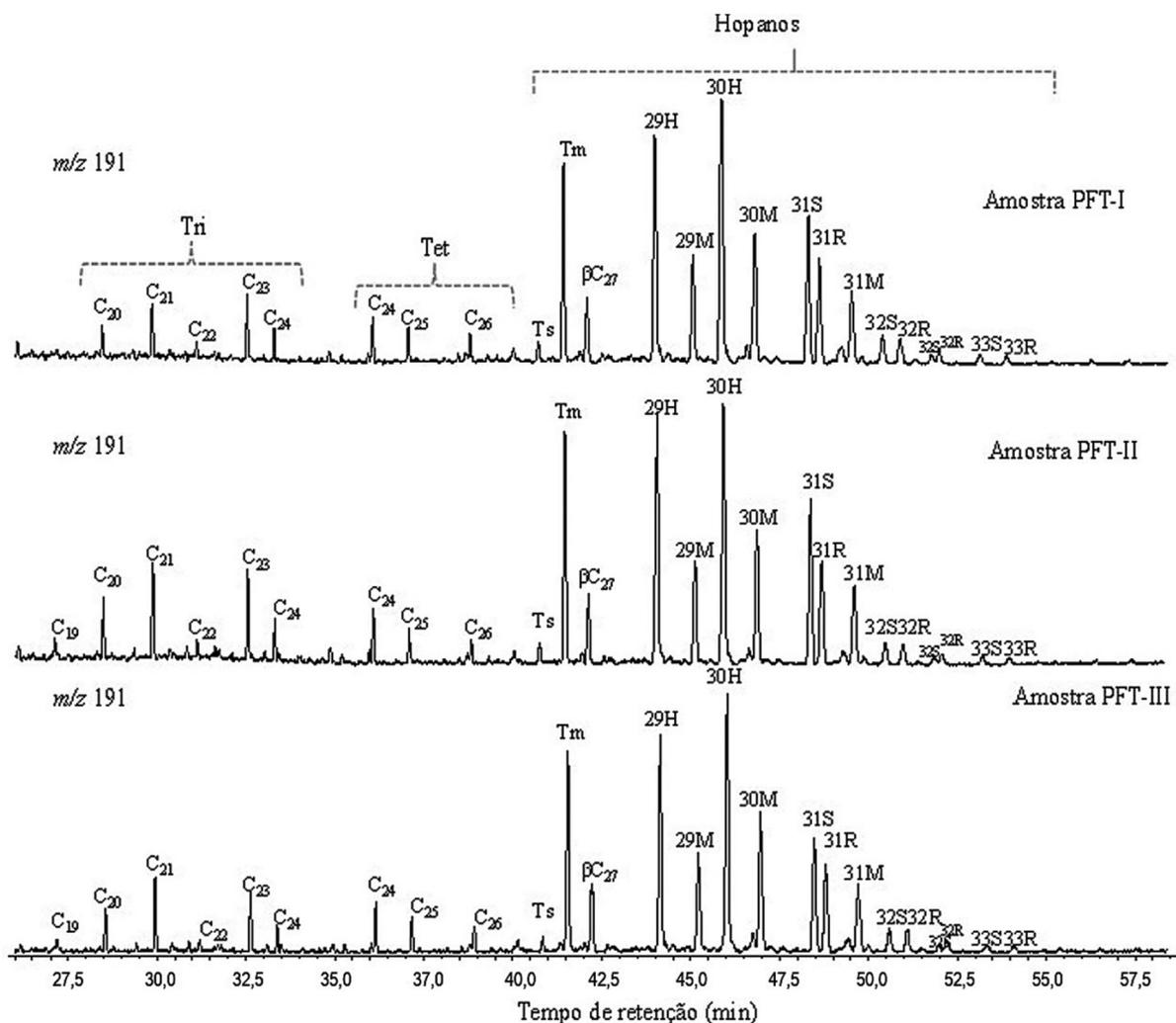


Figura 3. Cromatograma de íons monitorados m/z 191 para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos, hopanos identificados em CG-EM

apresentaram valores relativamente baixos a médios (Tabela 3), podendo indicar matéria orgânica de origem mista, proveniente de algas, bactérias e plantas terrestres.²¹⁻²³

Ao comparar os terpanos tri com os pentacíclicos, valores <1 para as relações $C_{23}\text{Tri}/C_{30}\text{Hopano}$ (0,06-0,11) apresentaram indicativo de contribuição de matéria orgânica de origem bacteriana.^{24,25} Por sua vez, os valores baixos de terpanos tetracíclicos obtidos para a relação $C_{24}\text{Tet}/C_{30}\text{Hopano}$ (0,10-0,13) sugerem condição marinha e contribuição de matéria orgânica de algas e microrganismos.²⁶ Para obter esses parâmetros, os terpanos tricíclicos foram confirmados por CG-EM/EM por meio do monitoramento das transições m/z 262→191; 276→191; 290→191; 304→191; 318→191 e 332→191, que estão apresentados na Figura 4.

Para os terpanos pentacíclicos, foi observada a predominância de $17\alpha(\text{H}), 22, 29, 30$ -tris-nor-hopano (Tm), C_{29} nor-hopano (H_{29}), $17\alpha, 21\beta(\text{H})$ -hopano (H_{30}) e homohopanos de C_{31} a C_{33} ($22S$ e $22R$) (Figura 3).

Todos os hopanos pentacíclicos identificados nas amostras foram confirmados por CG-EM/EM através do monitoramento das transições m/z 370→191; 398→191; 412→191; 426→191; 440→191 e 454→191, que estão apresentadas na Figura 5. Tm e Ts ($18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano), apresentados na Figura 3, são conhecidos por serem influenciados pela maturação, tipo de matéria orgânica e pela litologia.²⁶⁻²⁸ As razões $Ts/(Ts+Tm)$ e $C_{27}Ts/Tm$ (Tabela 3) podem, por sua vez, ser utilizadas para avaliação da maturidade, uma vez que durante a diagênese, o Tm é instável

e se converte em Ts (mais estável), diminuindo a sua proporção com o aumento da maturação.²⁸ Os valores obtidos para os índices $Ts/(Ts+Tm)$ (0,04-0,06) e Ts/Tm (0,05-0,07) indicam que as amostras apresentam baixa maturidade térmica.

Os biomarcadores C_{31} 22R-homohopano e C_{30} hopano são utilizados para caracterizar diferentes ambientes deposicionais. Dessa forma, amostras provenientes de ambientes marinhos apresentam valores da razão C_{31} 22R-homohopano/ C_{30} hopano geralmente superiores a 0,25, enquanto para ambientes lacustres essa razão é inferior a 0,25.^{26,29} As amostras estudadas apresentaram valores entre 0,35 e 0,45 (Tabela 3), portanto sugerindo ambiente deposicional marinho.

Os homohopanos C_{31} ou C_{32} (Figura 3) são comumente usados para avaliação da maturidade por meio da razão entre seus isômeros $22S/(22S + 22R)$, que aumenta de 0 até ~0,6 (equilíbrio em 0,57-0,62) durante o processo de evolução térmica, culminando na janela de geração de óleo.^{28,30} Os valores para todas as amostras apresentaram proporções baixas para os homohopano H_{31} , H_{32} , H_{33} , sugerindo evolução térmica baixa.

Esteranos

Esteranos e diasteranos foram analisados a partir do íon base m/z 217 nos cromatogramas de íons reconstruídos e a distribuição desses biomarcadores é mostrada na Figura 6. Esses compostos foram identificados através da comparação de ordem de eluição e

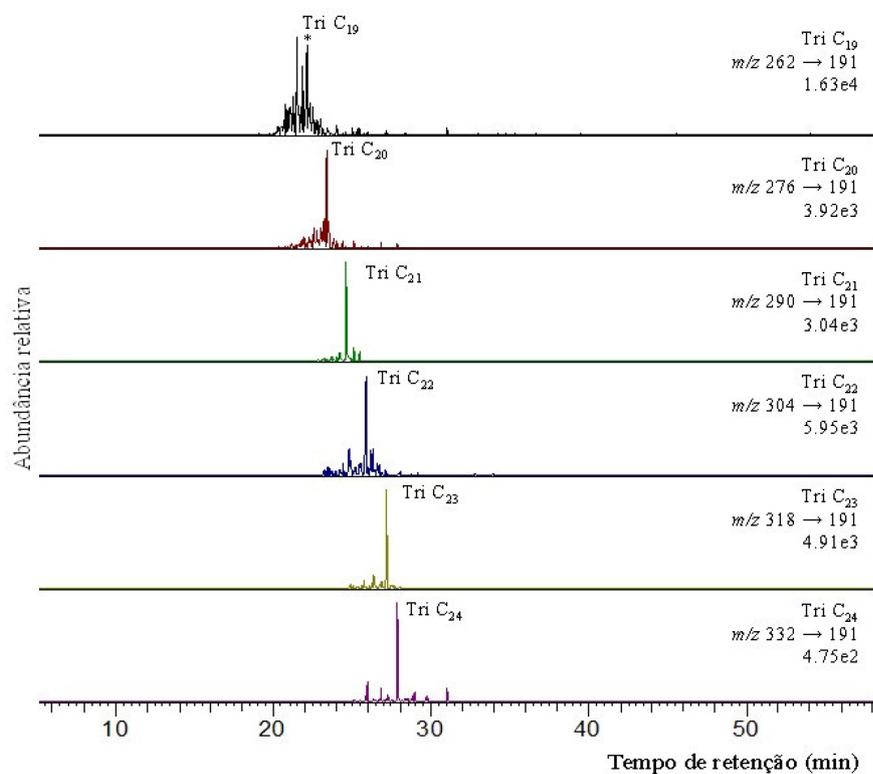


Figura 4. Análise em CG-EM/EM dos terpanos tricíclicos para as transições íon precursor-íon produto (m/z 262→191; 276→191; 290→191; 304→191; 318→191; 332→191) da amostra PFT-1

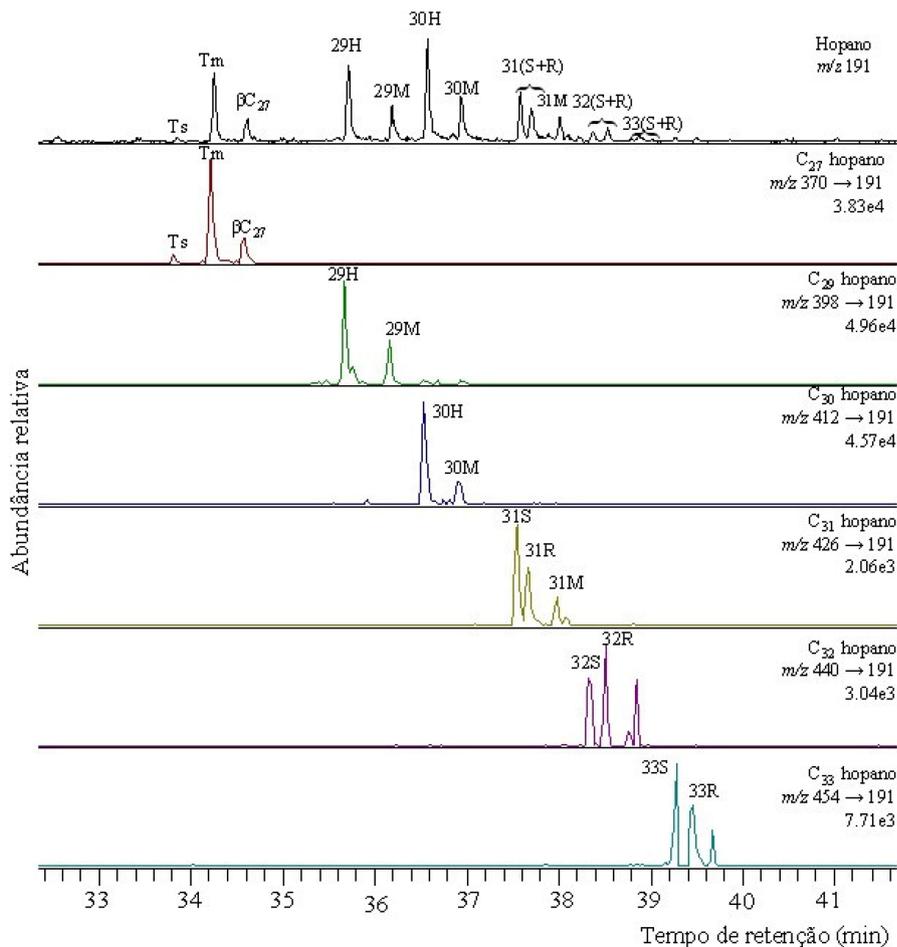


Figura 5. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto (m/z 370→191; m/z 398→191; m/z 412→191; m/z 426→191; m/z 440→191 e m/z 454→191). H: Hopanos; M: Moretanos (17 β ,21 α (H)-Hopano) da amostra PFT-1

Tabela 3. Parâmetros geoquímicos calculados para os biomarcadores da Formação Tianguá

PARÂMETROS	AMOSTRAS					
	PFT-I	PFT-II	PFT-III	PFT-I	PFT-II	PFT-III
	CG-EM			CG-EM/EM		
C ₂₂ Tri/C ₂₁ Tri ^a	0,25	0,21	0,14	0,14	0,20	0,14
C ₂₄ Tri/C ₂₃ Tri ^b	0,53	0,51	0,52	0,49	0,71	0,34
C ₂₄ Tri/C ₂₄ Tet ^c	0,63	0,62	0,48	0,64	0,63	0,50
Tr ₂₃ /H ₃₀ ^d	0,11	0,08	0,06	0,32	0,17	0,28
C ₂₄ Tet/H ₃₀ ^e	0,10	0,13	0,11	0,23	0,12	0,23
C ₂₇ Ts/Tm ^f	0,07	0,07	0,05	0,10	0,09	0,07
Ts/(Ts+Tm) ^g	0,06	0,06	0,04	0,09	0,08	0,06
Ts/H ₃₀ ^h	0,22	0,05	0,03	0,08	0,05	0,08
C ₂₉ hop/H ₃₀ ⁱ	0,71	0,84	0,74	0,99	0,75	0,72
C ₃₁ R/H ₃₀ ^j	0,38	0,45	0,35	0,40	0,22	0,30
H ₃₁ S/(S+R) ^k	0,58	0,59	0,58	0,54	0,57	0,60
H ₃₂ S/(S+R) ^l	0,31	0,50	0,52	0,36	0,50	0,45
H ₃₃ S/(S+R) ^m	0,49	0,50	0,49	0,46	0,43	0,49
Esteranos						
C ₂₇ 20S/(20S+20R) ⁿ	0,33	0,53	0,36	0,40	0,29	0,50
C ₂₉ 20S/(20S+20R) ^o	0,22	0,54	0,22	0,50	0,16	0,76
hopano/esterano ^p	9,96	9,80	9,98	8,90	5,34	6,33
%C ₂₇ ^q	45,34	37,14	41,05	-	-	-
%C ₂₈ ^r	13,98	14,47	12,12	-	-	-
%C ₂₉ ^s	40,77	48,37	46,81	-	-	-

^aC₂₂ tricíclico/ C₂₁ tricíclico; ^bC₂₄ tricíclico/ C₂₃ tricíclico; ^cC₂₄ tricíclico/ C₂₄ tetracíclico no íon-fragmento *m/z* 191; ^dC₂₃ tricíclico/ C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191; ^eC₂₄ tetracíclico/ C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191; ^fC₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano/C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano no íon-fragmento *m/z* 191; ^gC₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano/[C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano + C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano] no íon-fragmento *m/z* 191; ^hC₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano/ C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191; ⁱC₂₉ Hop-17 α ,21 β (H)-nor-hopano/C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191; ^jC₃₁-17 α ,21 β -Homohopano 22S/ C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191; ^kC₃₁-17 α ,21 β -Homohopano 22S/(C₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano 22S + C₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano 22R) no íon-fragmento *m/z* 191; ^lC₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano 22S/(C₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano 22S + C₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano 22R) no íon-fragmento *m/z* 191; ^mC₃₃-17 α ,21 β (H)-trishomohopano 22S/(C₃₃ 17 α ,21 β (H)-trishomohopano 22S + C₃₃-17 α ,21 β (H)-trishomohopano 22R) no íon-fragmento *m/z* 191; ⁿC₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S/(C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano S + C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano R) no íon-fragmento *m/z* 217; ^oC₂₉ 5 α (H),17 β (H),21 β (H)-estigmastano (20S + 20R)/C₂₉ 5 α (H),17 β (H),21 β (H)-estigmastano (20S + 20R) + C₂₉ 5 α (H),17 α (H),21 α (H)-estigmastano (20S + 20R); (C₃₀ 17 α ,21 β -hopano no íon-fragmento *m/z* 191)/(C₂₇ 20S 5 α ,14 α ,17 α (H)-colestano 20R+20S) no íon-fragmento *m/z* 217; ^qC₂₇/C₂₇+C₂₈+C₂₉*100; ^rC₂₈/C₂₇+C₂₈+C₂₉*100; ^sC₂₉/C₂₇+C₂₈+C₂₉*100.

confirmados por meio das transições *m/z* 372→217; *m/z* 386→217; *m/z* 400→217 em CG-EM/EM, conforme mostrado na Figura 7. Os compostos identificados para os esteranos regulares estão listados na Tabela 2S no material suplementar.

Os esteranos foram identificados em todas as amostras analisadas, com a predominância dos esteranos C₂₇ e C₂₉ (Figura 6), sendo também observada a presença dos esteranos de baixa massa molecular pregnano (P-C₂₁) e homopregnano (HP-C₂₂), normalmente encontrados em amostras provenientes de ambientes hipersalinos.³¹

Em geral, as amostras estudadas apresentaram valores baixos para as razões C₂₇ 20S/(20S+20R) (0,33-0,53) e C₂₉ 20S/(20S+20R) (0,22-0,54) quando analisados por CG-EM (Tabela 3), salvo a amostra PFT-II, que apresentou valores que se aproximem do valor de equilíbrio (0,52-0,55) para a isomerização desses esteranos.^{32,33} Para uma melhor avaliação desses parâmetros, uma análise das amostras em CG-EM/EM foi realizada, devido a uma possível coeluição desses compostos com outras classes de biomarcadores. Com exceção do C₂₉ da amostra PFT-III, os valores obtidos para C₂₇ 20S/(20S+20R) (0,29-0,50) e C₂₉ 20S/(20S+20R) (0,16-0,76) (Tabela 3) novamente se mostraram abaixo dos valores de equilíbrio, sugerindo baixa maturação térmica.

O esteroano C₂₉ (40,77% a 48,37%) apresentou a maior abundância

relativa nas amostras analisadas por CG-EM (Tabela 3) em relação aos esteranos C₂₇ (37,14 a 45,34) e C₂₈ (12,12 a 14,47), o que denota uma contribuição de vegetais superiores.^{29,34} No entanto, Volkman observou que quando a maioria dos parâmetros estudados para a MO indicam origem marinha, o predomínio do esteroano C₂₉ é indicativo da contribuição de algas marinhas, já que ele também ocorre em grande abundância em certas espécies destes organismos, o que pode ser corroborado pelas razões C₃₁-22R-hopano/C₃₀-hopano e C₂₄Tet/C₃₀Hopano, que também sugerem origem marinha.

A presença do esteroano C₃₀ também foi detectada nas amostras em estudo (Figura 7, transição *m/z* 414→217). Esses compostos podem ser identificados em nível de traço ou em baixas concentrações e são utilizados para diferenciar fontes marinhas de fontes terrestres.¹⁸ Quando ocorre a identificação dos esteranos C₃₀ do tipo 24-*n*-propilcolestano, este é comumente utilizado como um indicador de deposição sedimentar marinha.³⁵

A Figura 8 apresenta as respectivas transições típicas de C₃₀ esteranos, mais especificamente para os biomarcadores 24-*n*-propilcolestano e 24-isopropilcolestano. Os 24-*n*-propilcolestanos são biomarcadores diagnósticos para algas crisófitas marinhas da ordem *Sarcinochrysidales* e algas pardas, enquanto os isômeros de 24-isopropilcolestanos (produto diagenético do 24-isopropilcolesterol) podem

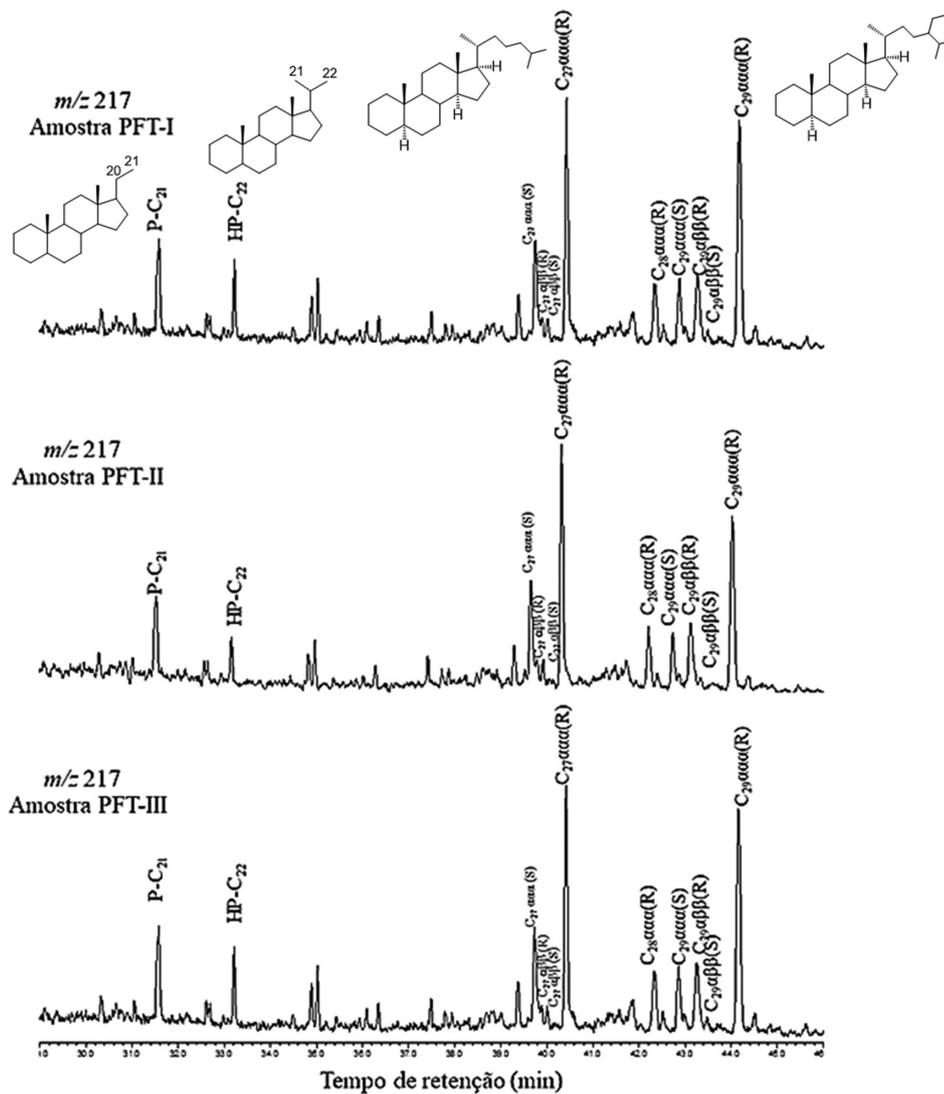


Figura 6. Cromatograma de íons reconstruídos para o íon-fragmento m/z 217 típico mostrando a distribuição dos esteranos do extrato da MO das três amostras da formação Tianguá

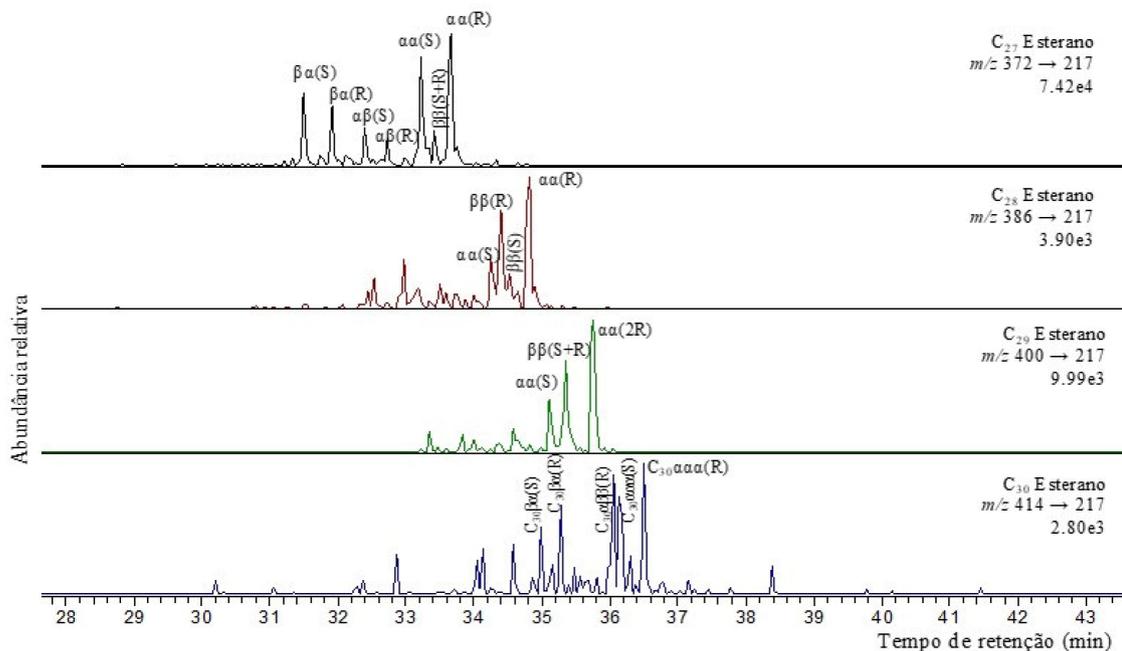


Figura 7. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto (m/z 372→217; m/z 386→217; m/z 400→217 e m/z 414→217) para a amostra PFT-I

ser produzidos por demosponjas marinhas.²⁹ Estudos recentes de Gold *et al.*³⁶ forneceram suporte adicional para a afinidade poriférica de 24-isopropilcolestanos em rochas de idade Neoproterozoica (a hipótese de “biomarcador de esponja”) e sugerem que algumas algas no registro geoquímico também poderiam ter contribuições de animais.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nas três amostras de afloramento analisadas permitiu identificar os compostos fenantreno, por meio do íon m/z 178, e alquifenantrenos, por meio do

íon m/z 192 (Figura 9). Esses e os demais HPAs identificados estão presentes na Tabela 3S.

Fenantreno e metilfenantrenos, compostos derivados de esteroides e triterpenoides,³⁵ foram identificados pelos íons m/z 178 e m/z 192, respectivamente. A distribuição dos alquilderivados do fenantreno (3-MF, 2-MF, 1-MF e 9-MF) depende da maturidade da matéria orgânica, uma vez que com o aumento da evolução térmica, a proporção entre os isômeros dessa classe de compostos frequentemente exibe variações regulares. Essas variações são decorrentes do processo de metilação do fenantreno, que se inicia durante a diagênese com a produção de 9-MF no início desse processo.³⁷ Dessa forma, a predominância

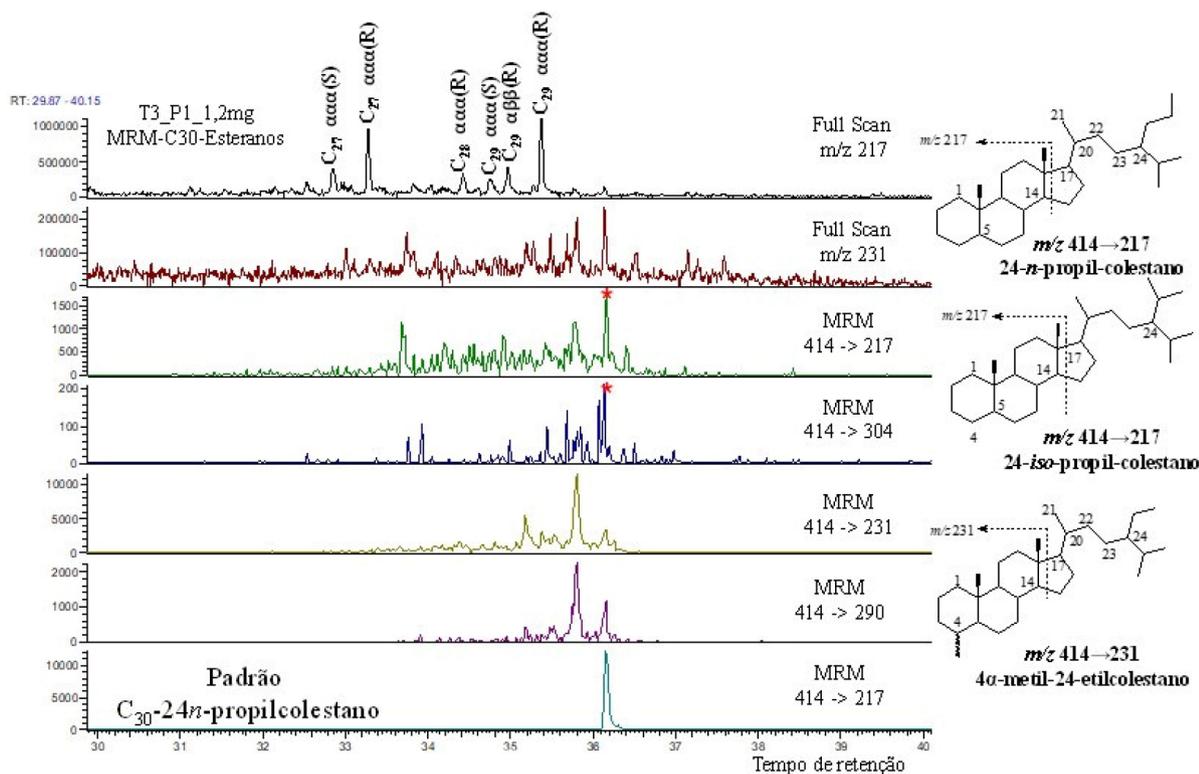


Figura 8. Cromatograma de íons reconstruídos para as transições dos íons-fragmento m/z 414→217 (24-*n*-propilcolestano, incluindo o padrão sintético, e 24-*iso*-propilcolestano), m/z 414→304 (típicas para a série 24-*n*-propilcolestano), m/z 414→231 (24-etilcolestano), m/z 414→290 (série 4-metilcolestano) da amostra PFT-I. O 24-*n*-propilcolestano (C_{30}), na transição m/z 414→217, foi sintetizado pelos colaboradores do grupo de pesquisa no Instituto de Química da UNICAMP como parte de um projeto em parceria com a Petrobras³⁴

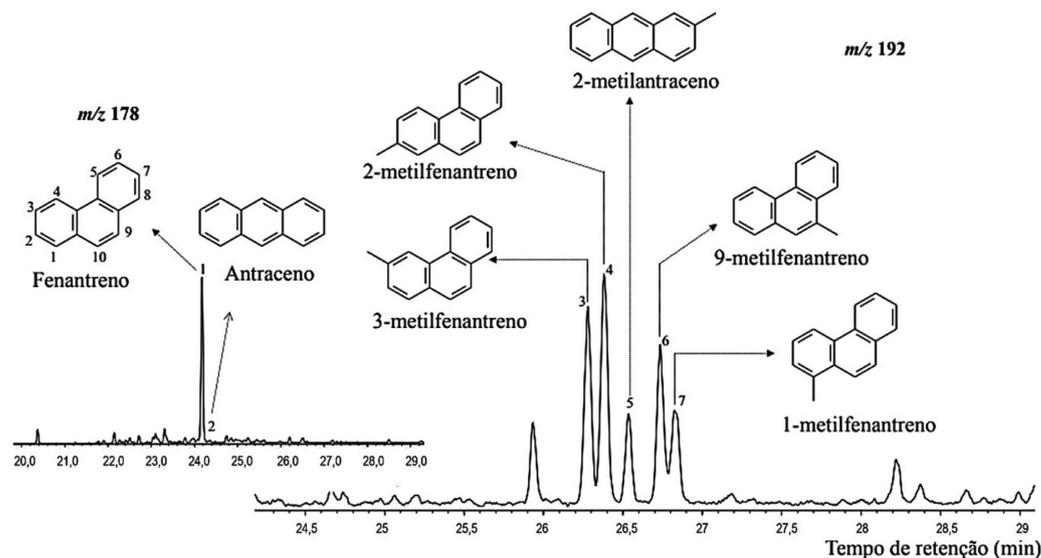


Figura 9. Cromatograma de íons reconstruídos para m/z 178 (Fenantreno) e m/z 192 (metil-fenantreno) para a amostra PFT-I

desse isômero sobre os demais em sedimentos imaturos e levemente maduros está possivelmente associado a esse processo de metilação.³⁸ Os valores baixos para a razão $\Sigma MF/F$ refletem a baixa formação dos alquid derivados a partir da metilação do fenantreno, pontuando a baixa maturidade das amostras.

Ainda, dentre os isômeros de metilfenantreno (1-MF, 2-MF, 3-MF, 4-MF e 9-MF), o 9-MF, 1-MF e 4-MF são menos estáveis do que os isômeros 2-MF e 3-MF, indicando que em amostras imaturas há uma predominância dos primeiros e após o equilíbrio entre isômeros ser atingido em amostras maduras, há o enriquecimento de 2-MF e 3-MF. Dessa forma, os índices de metil-fenantreno (IMF) IMF-1, IMF-2 e a razão de metil-fenantrenos (RMF) (Tabela 4) pode ser empregados como parâmetros geoquímicos calculados com base na isomerização dos metilfenantrenos.³⁹ Com isso, os valores baixos para IMF-1, IMF-2 e RMF corroboram a baixa maturidade das amostras de afloramento avaliadas.

Tabela 4. Parâmetros para os compostos aromáticos da Formação Tianguá

Amostra	IMF-1 ^a	IMF-2 ^b	RMF ^c	$\Sigma MF/F$ ^d	1,7-DMF ^e
PFT-1	0,29	0,32	2,24	0,36	0,39
PFT-2	0,27	0,31	1,59	0,23	0,55
PFT-3	0,25	0,27	1,91	0,18	0,50

^a $1,5(2\text{-MF}+3\text{-MF})/(F+1\text{-MF}+9\text{-MF})$ no cromatograma de íons reconstruídos para o íon-fragmento m/z 178 e 192. ^b $3(2\text{-MF})/F+(1\text{-MF})+(9\text{-MF})$ no íon-fragmento m/z 192. ^c 2-metil-fenantreno/1-metil-fenantreno no íon-fragmento m/z 192. ^d $\Sigma 1\text{-,9-}, 2\text{-}, 3\text{-metil-fenantreno}/\text{fenantreno}$ no íon-fragmento m/z 192. ^e $1,7\text{-DMF}/(1,3+2,10+3,9+3,10\text{-DMF})$ no íon-fragmento m/z 206.

A identificação dos dimetil-fenantrenos (DMF) se deu pelo íon m/z 206, conforme ilustrado na Figura 10, em que é exibido o cromatograma de íons reconstruídos com a distribuição desses compostos. Enquanto Khan *et al.*⁴⁰ afirmavam que os valores das proporções de 1,7-DMF/(1,3-DMF + 2,10-DMF + 3,9-DMF + 3,10-DMF) $\leq 0,35$ poderiam sugerir contribuição de pteridospermas ou pteridospermas de glossopteris, Hossain *et al.*⁴¹ apontou que quando esses valores estivessem de 0,19 a 1,09 para essas proporções era indicativo de fontes variáveis de matéria orgânica e/ou uma mudança de flora. Esse último é o caso para as amostras em estudo, cujos valores de 1,7-DMF variaram de 0,39-0,55 (Tabela 4).

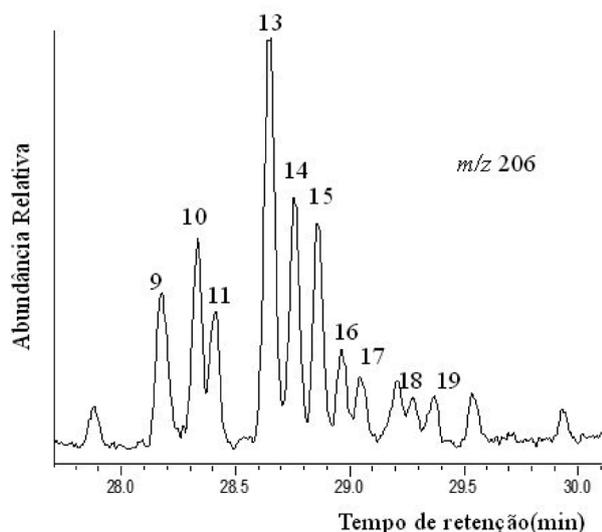


Figura 10. Perfil dos dimetilfenantrenos no cromatograma de íons reconstruídos do íon m/z 206 da amostra PFT-1

CONCLUSÕES

Os *n*-alcanos em todos os extratos variaram entre *n*-C₁₄ a *n*-C₃₇ e distribuição unimodal com maior predominância entre *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈, característico de ambiente marinho. As razões dos isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) sugerem um ambiente deposicional redutor. As relações C₂₂Tri/C₂₁Tri, C₂₄Tri/C₂₃Tri e C₂₄Tri/C₂₄Tetra e esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ apresentaram características de origem mista para a MO, cuja contribuição marinha é possivelmente proveniente de algas e bactérias. A deposição em ambiente marinho com contribuição de matéria orgânica algálica é corroborado pela relação C₂₄Tri/C₃₀Hopano e C₃₀24-*n*-propilcolestanos. Os parâmetros calculados para os grupos *n*-C₁₃ a *n*-C₁₈ e *n*-C₁₉ a *n*-C₂₄ indicaram que a matéria orgânica marinha da Formação Tianguá é composta por fitoplâncton, zooplâncton e bactérias. Logo, apesar das condições transgressivas pós-glacial, o ambiente deposicional marinho raso dominado por maré foi provavelmente o fator inibidor da alta. A unidade apresenta matéria orgânica de alta qualidade para geração de hidrocarboneto. Contudo, o baixo teor de carbono orgânico (< 1%) somado à baixa maturação térmica, indicada pelas relações C₂₇ e C₂₉ 20S/(20S+20R) esteranos regulares, homohopano H₃₁, H₃₂, H₃₃, IMF-1 e IMF-2, apontam baixo potencial enquanto rocha geradora.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As tabelas indicando os terpanos tri, tetracíclicos e hopanos pentacíclicos (Tabela 1S), esteranos (Tabela 2S) e hidrocarbonetos aromáticos (Tabela 3S) identificados nos cromatogramas obtidos a partir da matéria orgânica das rochas de afloramento da Formação Tianguá podem ser encontrados no material suplementar, que pode ser acessado gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo pdf.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO), a UFPI, a CAPES e a FAPEPI pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas>, acessada em agosto 2022.
- Young, C. G. K.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Sousa, I. V. A. F.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- Gama Junior, J. M.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Brasil, 2008.
- de Araújo, D. B.; *Bacia do Parnaíba: Sumário Geológico e Setores em Oferta*, 2015.
- Rodrigues, R. A.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- Caputo, M. V.; Lima, E. C.; *Anais do XXXIII congresso brasileiro de geologia*, Rio de Janeiro, Brasil, 1984.
- Góes A. M.; Feijó, F. J.; *Boletim de Geociência da Petrobras* **1994**, 8, 57.
- Le Hérissé, A.; Mello, J. H. G.; Quadros, L. P.; Grahn, Y.; Steemans, P.; *Seção Exploração de Petróleo*, **2001**, 20.
- Vaz, P. T.; Rezende, N. das G. de A.; Filho, J. R. W.; Travassos, W. A. S.; *Bol. Geociência Petrobras* **2007**, 15, 253.
- Della, F. J. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil, 1990.
- Oliveira, D. C.; Mohriak, W.; *Mar. Pet. Geol.* **2003**, 20, 351. [Crossref]

13. Santos, M. E. C.; Carvalho, M. S.; *Programa de Levantamento Geológicos Básicos do Brasil-PLGB; Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís*; 211ª ed.; CPRM- Serviço Geológico do Brasil, 2009.
14. Caputo, M. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade da Califórnia, Santa Barbara, 1984.
15. Moura, A. K. S.; Santos A. L. S.; Citó, A. M. G. L.; *XIII Congresso de Geoquímica dos Países da Língua Portuguesa*, 2016.
16. Sykes, R.; Snowdon, L. R.; *Org. Geochem.* **2002**, *33*, 1441. [Crossref]
17. Wang, Y.; Fang, X.; Zhang, T.; Li, Y.; Wu, Y.; He, D.; Wang, Y.; *Appl. Geochem.* **2010**, *25*, 1478. [Crossref]
18. Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M.; *The biomarker guide: biomarkers ad isotopes in petroleum exploration and earth history*; vol. 2, 2nd ed.; Cambridge University Press: New York, 2005, cap. 13.
19. Fabiańska, M. J.; Kurkiewicz, S.; *Int. J. Coal Geol.* **2013**, *107*, 24. [Crossref]
20. Tissot, B. P.; Welte, D. H.; *Petroleum Formation Occurrence*, Springer-Verlag: New York, 1984.
21. Ding, X.; Liu, G.; Zha, M.; Gao, C.; Huang, Z.; Qu, J.; Lu, X.; Wang, P.; Chen, Z.; *Mar. Pet. Geol.* **2016**, *69*, 231. [Crossref]
22. Marynowski, L.; Narkiewicz, M.; Grelowski, C.; *Sediment. Geol.* **2000**, *137*, 187. [Crossref]
23. Hakimi, M. H.; Ahmed, A. F.; *Mar. Pet. Geol.* **2016**, *75*, 356. [Crossref]
24. Abohajar, A.; Littke, R.; Schwarzbauer, J.; Weniger, P.; Boote, D. R. D.; *J. Pet. Geol.* **2015**, *38*, 119. [Crossref]
25. Peters, K. E.; Moldowan, J. M.; *Org. Geochem.* **1991**, *17*, 47. [Crossref]
26. Hatem, B. A.; Abdullah, W. H.; Hakimi, M. H.; Mustapha, K. A.; *Mar. Pet. Geol.* **2016**, *72*, 83. [Crossref]
27. Moldowan, J. M.; Fago, F. J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 343. [Crossref]
28. Seifert, W. K.; Michael Moldowan, J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, *42*, 77. [Crossref]
29. Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, vol. 2; 2nd ed., Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
30. Seifert, W. K.; Moldowan, J. M.; *Phys. Chem. Earth* **1980**, *12*, 229. [Crossref]
31. Haven, H. L. T.; Leeuw, J. W. D.; Peakman, T. M.; Maxwell, J. R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 853. [Crossref]
32. Seifert, W. K.; Moldowan, J. M. In *Methods in Geochemistry and Geophysics*; Elsevier, 1986; pp. 261–290.
33. Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. *The biomarker guide, vol. 2: biomarkers and isotopes in the petroleum systems and earth history*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2005; Vol. 2.
34. Mustafa, K. A.; Sephton, M. A.; Watson, J. S.; Spathopoulos, F.; Krzywiec, P.; *Mar. Pet. Geol.* **2015**, *66*, 1042. [Crossref]
35. Rohrsen, M.; Gill, B. C.; Love, G. D.; *Org. Geochem.* **2015**, *80*, 1. [Crossref]
36. Gold, D. A.; O'Reilly, S. S.; Watson, J.; Degnan, B. M.; Degnan, S. M.; Krömer, J. O.; Summons, R. E.; *Geobiology* **2017**, *15*, 836. [Crossref]
37. Radke, M.; Welte, D. H.; Willsch, H.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1. [Crossref]
38. Budzinski, H.; Garrigues, P.; Connan, J.; Devillers, J.; Domine, D.; Radke, M.; Oudins, J. L.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 2043. [Crossref]
39. Szczerba, M.; Rospondek, M. J.; *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 1297. [Crossref]
40. Khan, M. S. R.; Sharma, A. K.; Sahota, S. K.; Mathur, M.; *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 1495. [Crossref]
41. Hossain, H. M. Z.; Sampei, Y.; Hossain, Q. H.; Roser, B. P.; Sultan-Ul-Islam, M.; *Res. Org. Geochem.* **2014**, *29*, 17. [Crossref]