

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**TÍTULO: ANÁLISE DAS ROCHAS GERADORAS DAS FORMAÇÕES CONSTANCIA E CIFUENTES
(JURÁSSICO SUPERIOR) ATRAVÉS DOS PARÂMETROS PETROGRÁFICOS E DE GEOQUÍMICA
ORGÂNICA. BACIA DA MARGEM CONTINENTAL CUBANA**

MARLENY BLANCO GONZÁLEZ

Orientador: Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Do Carmo Ruaro Peralba

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maristela Bagatin Silva – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título
de Doutor em Ciências.

Porto Alegre 2012

**Dedicada a meus pais Zoraida González
e Francisco Blanco
com todo meu amor**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente apoiaram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho. Dedico agradecimentos especiais:

A Universidade Federal do rio Grande do Sul (UFRGS), ao Instituto de Geociências (IG) e ao curso de Pós-Graduação em Geociências (PPGeo).

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq), pelo apoio financeiro outorgado para a realização deste projeto de pesquisa.

Aos laboratórios de Análise de Carvão e Rochas Geradora de Petróleo do Instituto de Geociências, e Química Análítica e Ambiental do Instituto de Química, da UFRGS, pela infraestrutura para a realização das análises petrográficas e análises químicas.

Ao Setor de geoquímica (SEGEQ) do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello CENPES-Petrobras pelo apoio na realização das análises de Cromatografia.

Aos professores e Orientadores Dr. Wolfgang Kalkreuth e Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba.

À Colega e amiga Simone Barrionuevo, do laboratório de Química Analítica e Ambiental, pela valiosa colaboração durante as análises cromatográficas e pelo seu incentivo para terminar a tese de doutorado.

Aos colegas e amigos da UFRGS Caroline, Tania, Janaina, Gustavo, Priscila, Rodrigo, Ismael, Renata, Joseane.

À Marcia pelo apoio nas minhas horas de tristeza, por compartilhar os momentos ruins e bons e por me incentivar a seguir enfrente a pesar de todas as dificuldades.

Aos meus pais, Zoraida e Francisco pelo apoio incondicional desde minha vinda ao Brasil.

A todos os irmãos de Fé pelo apoio e carinho de família.

E muito especialmente a Deus pela fé, força e a saúde.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi descrever as principais características da matéria orgânica contida em rochas sedimentares do Jurássico da Unidade Tectono-Estratigráfico Placetas, compreendendo as Formações Constancia e Cifuentes da Bacia Marginal do Norte de Cuba.

A combinação do estudo óptico e químico provê uma importante compreensão sobre o tipo de matéria orgânica (material amorfo derivado de algas marinhas *versus* material de plantas superiores), uma detalhada informação sobre as variações de diferentes fácies sedimentares e o potencial de geração de petróleo em ambas as formações.

As análises da matéria orgânica indicaram uma composição diversa para o intervalo estudado. Predominando matéria orgânica amorfa com outros componentes, tais como liptinita foram identificados na Formação Cifuentes. Na Formação Constancia foi identificado material lenhoso (vitritina e inertinita). A matéria orgânica lenhosa da Formação Constancia está composto por fitoclastos estruturados, a matéria orgânica amorfa é rara.

Para a Formação Constancia os dados de pirólise Rock-Eval indicam um baixo teor de índice de hidrogênio, variando desde 36 a 128 mg hidrocarbonetos/g TOC. Os dados plotados no gráfico de índice de hidrogênio *versus* oxigênio correspondem a matéria orgânica Tipo III. Os valores de temperatura máxima (°C) geralmente corresponderam com outros parâmetros, e indicam algumas variações, causadas pelos precursores da matéria orgânica. O índice de hidrogênio *versus* índice de oxigênio e parâmetros óticos indicou na parte superior da Formação Constancia uma mistura de querogênio Tipo II e III. Os parâmetros obtidos desde a reflectância de vitritina, índice de esporos e propriedades da fluorescência sugeriram um estagio imaturo.

Os dados de índice de hidrogênio para a Formação Cifuentes mostraram valores médios a altos, variando desde 411 a 929 mg hidrocarbonetos/g TOC. O Índice de hidrogênio *versus* índice de oxigênio e parâmetros óticos indicou nesta formação uma mistura de querogênio Tipo I e II. Os extratos na Cromatografia Líquida mostraram uma predominância dos compostos NSO sobre os hidrocarbonetos saturados e aromáticos para a Formação Cifuentes. Os parâmetros obtidos desde as análises de CG-EM sugerem um estágio imaturo para a Formação. Os biomarcadores refletiram a composição do material gerador e a possibilidade de geração de hidrocarbonetos desde matéria orgânica Tipo I e II em estágios imaturos.

A caracterização geoquímica dos extratos orgânicos das rochas geradoras da Bacia Marginal de Cuba permitiu identificar dois grupos de Petróleo, geradas em fácies diferentes do intervalo Kimmeridgiano- Titoniano.

Fácies geradoras de afinidade marinha produziram petróleo em cozinhas de geração localizadas na Província gaso-petrolíferas Norte durante o Eoceno. Embora o processo de geração seja responsável por diferenças na composição e nas características na composição do petróleo expulso pelas rochas, observou-se que as maiores modificações nas propriedades dos fluidos foram causadas por processos pós-genéticos.

Palavras - chave: Cuba, Geoquímica Orgânica, Rochas geradoras

Abstract

The purpose of this thesis was to describe the principal characteristic of organic matter contained in sedimentary rocks of the Jurassic Placetas Tectono-Stratigraphic Unit (TSU), comprising of Constancia Formation and Cifuentes Formation (northern Marginal Basin of Cuba). The combined optical/chemical studies have provided important insight on the types of organic matter (amorphous material derived from marine algae versus vascular plant material), detailed information on its variations in different sedimentary facies, petroleum generation potential in both formations.

In order to evaluate organic matter content and the type 115 samples were crushed and homogenized to be submitted to total organic carbon determination (TOC %), Rock-Eval pyrolysis, liquid and gas-chromatography, mass spectrometry and determination of optical parameters (vitrinite reflectance, spore color index and fluorescence properties), and semi-quantitative maceral identification.

The organic matter analyses indicated a diverse composition for the studied intervals. Predominant amorphous organic matter with other liptinitic component was identified in the Cifuentes Formation and woody material (vitrinitie and inertinitie for the Constancia Formation). The woody organic matter of Constancia Formation is composed primarily of structured phytoclasts, amorphous organic matter is rare.

For Constancia Formation Rock-Eval/TOC data indicate that an overall low Hydrogen index, ranging from 36 to 128 mg hydrocarbons/g TOC. Hence they plot in the Type III kerogen area of the oxygen index *versus* hydrogen index graph. The Tmax (°C) values of the organic matter generally correlate with other maturity parameters, and indicate some variations that appeared to be caused by differences in the precursor organic matter. Hydrogen and Oxygen indices and optical parameters indicate in the upper part of Constancia Formation a mixture of kerogen Type II and III. Parameter obtained from vitrinite reflectance, spore index and fluorescence properties suggest an immature stage.

TOC and Rock-Eval data for the Cifuentes Formation show that all have medium to relatively high Hydrogen indices, ranging from 411 to 929 mg hydrocarbons/g TOC. Hydrogen *versus* Oxygen indices and optical parameters indicate in this formation a mixture of kerogen Type I and II. In the liquid chromatography extracts NSO hydrocarbons are more abundant than saturated and aromatic hydrocarbons for Cifuentes Formation. Parameters obtained from GC-MS analysis suggest an immature stage for Cifuentes Formation strata. Biomarker parameters reflect the composition of the original source material and the possibility of hydrocarbon generation from the organic matter Type I and II in the immature stage.

The geochemistry characteristics of petroleum in the Bacia Marginal of Cuba was generated by two different facies as Kimmeridgian-Tithonian source rocks. Oil kitchens of marine source rocks were developed in the gaso-petrolífera Province North during Eocene.

The type of organic matter and the level of thermal evolution of the source rocks produced the compositional differences in the expelled petroleum. However postgenetic processes are the main controls on the current fluid properties in the study area.

Keywords: Cuba, Organic geochemistry, Source rocks

SUMARIO

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	vi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Apresentação.....	1
1.2 – Localização da Área de Estudo e Proposição do Tema	1
1.3 – Objetivos.....	3
1.4 – Metodologia de Trabalho.....	4
1.5 – Etapa de Laboratório.....	4
1.5.1 - Estágio I.....	5
1.5.2 - Estágio II.....	5
1.6 – Compilação e interpretação dos dados analisados	7
CAPÍTULO II – GEOLOGIA REGIONAL	8
2.1 - Evolução Geodinâmica da Margem Continental Cubana	8
Extensão.....	10
2.2 – Aspectos Tectono-estratigráficos da Área Estudada	13
CAPÍTULO III – MÉTODOS ANALÍTICOS	19
3.2 – MÉTODOS ÓPTICOS	19
3.2.1 – Preparação das amostras pela análise em luz transmitida	19
3.2.2 - Preparação das lâminas	20
3.2.3 – Análise Quantitativa em luz transmitida.....	20
3.2.4 – Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)	21
3.2.5 - Preparação das amostras pela análise em luz refletida	22
3.2.6– Análise qualitativa da matéria orgânica através da fluorescência em luz refletida	23
3.3 – MÉTODOS GEOQUÍMICOS.....	26
3.3.1 – Preparação das Amostras.....	26
3.3.2 – Carbono Orgânico Total (COT)	26
3.3.3 – Pirólise Rock-Eval	27
3.3.4 – Análise do extrato de rocha por técnica de cromatografia líquida preparativa e Gasosa	28
3.3.5 – Cromatografia líquida preparativa	29
3.3.6 – Cromatografia a Gás.....	29
3.3.7 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	30
CAPÍTULO IV – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
4.1 – ANÁLISE DE PALINOFÁCIES	33
4.2.1- Fitoclastos.....	38
4.2.2 - Cutículas	41
4.2.3 - Membranas	42
4.2.4 – Fungos.....	42
4.2.5 - Matéria orgânica amorfa hialina / Resinas	42
4.2.6 – Palinomorfos	43
4.2.7 - Microplâncton de parede orgânica marinho: Prasinophyta, Acritarca e Dinocistos (dinoflagelados).	44
4.3 - PALINOFÁCIES E INTERPRETAÇÃO	49
4.4 – GEOQUÍMICA ORGÂNICA	54
4.4.1 – Querogênio	54
4.4.2 - - Rochas geradoras.....	55

4.4.3 - Caracterização geoquímica. Análise elementar e Pirólise Rock-Eval	58
4.4.4 - Preservação da matéria orgânica	61
4.5 – CROMATOGRÁFIA	67
4.6 – INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES	68
4.7 – PRINCIPAIS GRUPOS DE BIOMARCADORES	71
4.7.1 – Alcanos normais (n-alcanos)	71
4.7.2 – Isoprenóides acíclicos	72
4.7.3 – Hopanos.....	74
4.8 – BIOMARCADORES DO GRUPO DOS ESTERANOS	75
4.8.1 – Esteranos Regulares (C27- C29)	75
4.8.2 – Parâmetros Moleculares de maturação	76
4.8.3 – Isomerização em C-20 5 α (H), 14 α (H) em C27, C28 e C29 esteranos	77
4.8.4 – Isomerização em C-14 e C-17 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) esteranos.....	78
4.8.5 – Isomerização em C-22 17 5 α (H), 21 β (H) C31 hopanos.....	78
4.9 - EFEITO DA BIODEGRADAÇÃO SOBRE OS BIOMARCADORES.....	79
4.9.1 - Razão Dia/Est.....	80
4.9.2 - Razão 25-NH/17 α -Hop.....	80
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
5.1 – GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	82
5.1.1 – Carbono Orgânico Total (COT) nas Formações Cifuentes e Constancia.....	82
5.1.2 - Formação Cifuentes.....	82
5.1.3 - Formação Constancia	83
5.2 – RESULTADOS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL	83
5.2.1 - Formação Cifuentes.....	84
5.2.2 - Formação Constancia	87
5.3 – TIPOLOGIA DA MATÉRIA ORGÂNICA COM BASE NOS ÍNDICES IH VERSUS IO.....	88
5.3.1 – Área de Exploração Via Blanca – Boca de Jaruco	89
5.3.2 – Área de Exploração Yumuri - Puerto Escondido.....	90
5.3.3 – Área de Exploração Varadero	91
5.3.4 – Formação Constancia, Área de Exploração Varadero.....	92
5.4 – TIPOLOGIA DO QUEROGÊNIO BASEADA NA CORRELAÇÃO ENTRE S2/COT E COT/TMAX	93
5.4.1 - Formação Cifuentes.....	93
5.4.3 – Evolução Térmica.....	98
5.5 – PARÂMETROS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL E O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NAS UNIDADES ESTUDADAS.....	98
5.5.1 – Formação Cifuentes	98
5.5.2 – Formação Constancia	99
5.6 – RESULTADOS DA PALINOFÁCIES	100
5.6.1- Representação dos resultados das Formações Cifuentes e Constancia	100
5.6.2 – Resultados da distribuição dos grupos da matéria orgânica particulada	102
5.7 – ANÁLISES DE AGRUPAMENTO.....	106
5.7.1 - Análises de Agrupamento da Formação Cifuentes.....	107
5.7.2 - Análises de Agrupamento da Formação Constancia	112
5.7.3– Interpretação da Palinofácies	115
5.8 – ANÁLISES DE CROMATOGRÁFIA DE GÁS	118
5.8.1 – Resultados da Fração Orgânica	118
5.8.2 – Resultados do Extrato Orgânico Total.....	119
5.9 – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	120
5.10 – GEOQUÍMICA DOS ÓLEOS	121
5.10.1 - Índice Preferencial de Carbono (IPC).....	121
5.10.2 - Razões dos Isoprenóides Pristano/n-17 (pr/n-c17) e Fitano/ n-18 (ph/n-18)..	122
5.11 – ÍNDICES DOS HOPANOS NAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA (M/Z 191) ...	128
5.11.1 - Razão C35/C34	133

5.11.2 - Razão hopanos/esteranos	137
5.12 – ÍNDICES DOS ESTERANOS NAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA	140
5.13 – AVALIAÇÃO DO GRAU DE EVOLUÇÃO TÉRMICA A PARTIR DA ANÁLISE DE BIOMARCADORES DAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA.	142
5.13.1 - Razão $\alpha\beta H_{32}$ (S/S+R)	142
5.13.2 - Razão $T_s/(T_s+T_m)$	143
5.14.1 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões $C_{29} \alpha \alpha S/(S+R) C_{29} \alpha \beta \beta /(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ versus profundidade para a Formação Cifuentes.....	146
5.14.2 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões $C_{29} \alpha \alpha S/(S+R)$ versus $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ para a Formação Cifuentes.....	148
5.14.3 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões $C_{29} \alpha \alpha S/(S+R) C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ versus profundidade para a Formação Constancia	148
5.14.4 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões $C_{29} \alpha\alpha S/(S+R)$ versus $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ para a Formação Constancia.....	150
5.14.5 - Correlação entre os parâmetros $T_s/(T_s+T_m)$ C27 Terpano versus $C_{29} \alpha\alpha S/(S+R)$	151
5.14.6 - Correlação geoquímica dos extratos da Formação Cifuentes.	152
5.14.6.2 – Correlação óleo-rocha geradora.....	156
5.15 – MISTURAS DE ÓLEOS	167
5.15.1 – Efeito da biodegradação sobre os biomarcadores.....	168
5.16 – CONCLUSÕES	172
5.16.1 – Qualidade da Matéria orgânica.....	172
5.16.2 - Caracterização geoquímica das Rochas Geradoras	172
5.16.3 – Evolução Térmica.....	172
5.16.4 – Sugestões para trabalhos futuros.....	176

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

- FIGURA 1.1 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, CONTENDO AS ÁREAS PETROLÍFERAS VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO, PUERTO ESCONDIDO-YUMURI E VARADERO. 2
- FIGURA 1.2 – FLUXOGRAMA DOS CAMINHOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA NO LABORATÓRIO DE PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA ORGÂNICA. 6

CAPITULO II

- FIGURA 2.1 – MODELO SIMPLIFICADO DOS DOMÍNIOS TECTÔNICOS DA MARGEM CONTINENTAL DE CUBA (TENREYRO,1996). 11
- FIGURA 2.2 – DISPOSIÇÃO GEOGRÁFICA DAS UNIDADES TECTONO-ESTRATIGRÁFICAS (UTE) DA MARGEM CONTINENTAL DE CUBA (TENREYRO,1996). VER PERFIL AB NA FIGURA 2.3. 11
- FIGURA 2.3 – PERFIL REGIONAL EXPONDO OS CAVALGAMENTOS DAS UNIDADES TECTONO-ESTRATIGRÁFICAS (UTE) AO LONGO DA MARGEM CONTINENTAL DE CUBA, PARA LOCALIZAR VER, FIG. 2.2. 12
- FIGURA 2.4 – QUADRO ESTRATIGRÁFICO DA UNIDADE TECTONO-ESTRATIGRÁFICA (UTE) PLACETAS NA ÁREA DE BOCA DE JARUCO-VARADERO-YUMURI (ADAPTADO DE SANCHEZ E GARCIA, 1998). 14
- FIGURA 2.5 – DISTRIBUIÇÃO DOS SEDIMENTOS DA UTE PLACETAS RECONHECIDOS NO TERRITÓRIO CUBANO, MODIFICADO DE SÁNCHEZ, 1996. 15

CAPITULO III

- FIGURA 3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES DE PALINOFÁCIES E PETROGRAFIA ORGÂNICA. 21
- FIGURA 3.2 - ÍNDICE DE COLORAÇÃO DE ESPOROS (ICE) (ROBERTSON RESEARCH LIMITED). 22
- FIGURA 3.3 – PICOS CORRESPONDENTES AOS HIDROCARBONETOS LIVRES (S1), DOS PRODUZIDOS PELO CRAQUEAMENTO DO QUEROGÊNIO (S2) E PELO CO₂ LIBERADO DA MATÉRIA ORGÂNICA (S3). ESPITALIÉ (1977). 28

CAPITULO IV

- FIGURA 4.1 – ESQUEMA DE INTEGRAÇÃO DOS CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO NA IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS NA PALINOFÁCIES (MODIFICADO DE TYSON 1995)..... 36
- FIGURA 4.2 – ESQUEMA DOS FATORES QUE CONTROLAM AS CARACTERÍSTICAS DAS PALINOFÁCIES EM AMBIENTE MARINHO. A INFLUÊNCIA SOBRE A FLORA TERRESTRE, NA DESCARGA DE ÁGUA DOCE E NA ESTABILIDADE HIDROGRÁFICA DAS ÁGUAS MARINHAS, AS QUAIS, POR SUA VEZ, SÃO DETERMINANTES NO CONTROLE DA PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA E DAS CARACTERÍSTICAS DA ASSEMBLÉIA DE FITOPLÂNTONS MARINHOS (TYSON, 1993). 37
- FIGURA 4.3 – DIAGRAMAS TERNÁRIOS CONTENDO DADOS DA MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA (AOM), FITOCLASTOS E PALINOMORFOS (BASEADO NA FREQUÊNCIA NUMÉRICA RELATIVA DOS CONSTITUINTES). OS CAMPOS COMPOSICIONAIS DETERMINADOS SÃO DEFINIDOS NA TABELA 4.2 (TYSON, 1989;1993). 50
- FIGURA 4.4 – MAPA DAS DUAS PROVÍNCIAS PETROLÍFERAS CUBANAS (NORTE E SUL). 57
- FIGURA 4.5 – DIAGRAMA ATÔMICO DE VAN KREVELEN H/C *VERSUS* O/C COM SUPERIMPOSIÇÃO DO DIAGRAMA MODIFICADO DE VAN KREVELEN BASEADO NA CORRELAÇÃO DE ÍNDICE DE HIDROGÊNIO H/C E ÍNDICE DE OXIGÊNIO O/C. A SETA MOSTRA O AUMENTO DA MATURIDADE. 59
- FIGURA 4.6 - ÍNDICE DE OXIGÊNIO *VERSUS* COT (KATZ, 1983). 61
- FIGURA 4.7 – DIAGRAMA MODIFICADO DE VAN KREVELEN, MOSTRANDO O EFEITO DA BIOTURBAÇÃO NO TIPO DO QUEROGÊNIO (PRATT, 1984). 62
- HC = HIDROCARBONETOS; COT = CARBONO ORGÂNICO TOTAL 62
- FIGURA 4.8 – RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS (S2), GRAU DE BIOTURBAÇÃO E COR DOS SEDIMENTOS CRETÁCEOS (DSDP, GOLFO DO MÉXICO; MAGOON & PATTON, 1984). 63

HC = HIDROCARBONETOS; COT = CARBONO ORGÂNICO TOTAL	63
FIGURA 4.9 – ÍNDICE DE HIDROGÊNIO <i>VERSUS</i> COT DE SEDIMENTITOS CRETÁCEOS (DSDP, ATLÂNTICO NORTE; SUMMERHAYES, 1987).	65
HC = HIDROCARBONETOS; COT = CARBONO ORGÂNICO TOTAL	65
FIGURA 4.10 – ÍNDICE DE HIDROGÊNIO <i>VERSUS</i> COT DOS CARBONATOS DO JURÁSSICO SUPERIOR DA FRANÇA (ESPITALIÉ <i>ET AL.</i> , 1986).	66
HC = HIDROCARBONETOS; COT = CARBONO ORGÂNICO TOTAL	66
FIGURA 4.11 – DIGRAMA TERNÁRIO MOSTRANDO O PERFIL DE MATURAÇÃO DE EXTRATOS (BETUMES) OU ÓLEOS EM FUNÇÃO DOS PERCENTUAIS (%) DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS SATURADOS, AROMÁTICOS E DOS COMPOSTOS ALTAMENTE POLARES. YACIMENTOS: BJ – BOCA DE JARUCO; YU- YUMURI; PE- PUERTO ESCONDIDO (BLANCO 2002).	68
FIGURA 4.12 – PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HOMÓLOGOS N-ALCANOS E O TIPO DE MATÉRIA ORGÂNICA RELACIONADA (MODIFICADO DE HUNT, 1995).	71
FIGURA 4.13 - FRAGMENTOGRAMAS M/Z 191	75
FIGURA 4.14 - FRAGMENTOGRAMAS M/Z 217	76
FIGURA 4.15 – RELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE EVOLUÇÃO TÉRMICA DOS BIOMARCADORES E OS VALORES DE REFLETÂNCIA DA VITRINITA (Ro %), MODIFICADO DE PETERS & MOLDOWAN, 1993).	77

CAPÍTULO V

FIGURA 5.1 – DIAGRAMA COT <i>VERSUS</i> IH PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES NAS ÁREAS DE EXPLORAÇÃO VB-BJ; YU-PE E VARADERO.	85
FIGURA 5.2 – DIAGRAMA COT <i>VERSUS</i> IH PARA A FORMAÇÃO CONSTANCIA NA ÁREA DE EXPLORAÇÃO VARADERO.	88
FIGURA 5.3 – DIAGRAMAS TIPO VAN KREVELEN DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES NA ÁREA DE VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO (VB-BJ) NOS POÇOS VIA BLANCA 101, 102, 103 E 104; BOCA DE JARUCO 318, 321 E 238. A LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE EXPLORAÇÃO ESTÁ NA FIGURA 1.1, CAPÍTULO I.	90
FIGURA 5.4 – DIAGRAMAS TIPO VAN KREVELEN DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES NA ÁREA DE YUMURI-PUERTO ESCONDIDO NOS POÇOS PUERTO ESCONDIDO 2, 3 E 4, YUMURI 18 E YUMURI 20. A LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE EXPLORAÇÃO ESTÁ NA FIGURA 1.1, CAPÍTULO I.	91
FIGURA 5.5 – DIAGRAMAS TIPO VAN KREVELEN DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES NA ÁREA DE VARADERO NOS POÇOS MARBELLA 2, MARBELLA 3, LITORAL 1, LITORAL 3, LITORAL PEDRAPLEN 21, LITORAL PEDRAPLEN NORTE 1, CUPEY –IX E MAJAGUILLAR 21. A LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE EXPLORAÇÃO ESTÁ NA FIGURA 1.1, CAPÍTULO I.	92
FIGURA 5.6 – DIAGRAMAS TIPO VAN KREVELEN DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA NA ÁREA DE VARADERO, NOS POÇOS LITORAL PEDRAPLEN -21; VARADERO 201, 101 E 31; MARBELLA MAR 1 E 2; CUPEY-IX. A LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE EXPLORAÇÃO ESTÁ NA FIGURA 1.1, CAPÍTULO I.	93
FIGURA 5.7A – DIAGRAMAS DEFININDO OS TIPOS DE QUEROGÊNIO PELA PLOTAGEM DOS RESULTADOS DE PIRÓLISE (S2) <i>VERSUS</i> COT, PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES. A – ÁREA BOCA DE JARUCO-VIA BLANCA; B – ÁREA YUMURI-PUERTO ESCONDIDO.	95
FIGURA 5.8B – DIAGRAMAS DEFININDO OS TIPOS DE QUEROGÊNIO PELA PLOTAGEM DOS RESULTADOS DE PIRÓLISE (S2) <i>VERSUS</i> COT, PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES. A – ÁREA BOCA DE JARUCO-VIA BLANCA; B – ÁREA YUMURI-PUERTO ESCONDIDO.	95
FIGURA 5.9 C E D – DIAGRAMAS DEFININDO OS TIPOS DE QUEROGÊNIO PELA PLOTAGEM DOS RESULTADOS DE PIRÓLISE S2 <i>VERSUS</i> COT PARA AS AMOSTRAS DE: ÁREA VARADERO, FORMAÇÃO CINFUENTES (C); ÁREA VARADERO, FORMAÇÃO CONSTANCIA (D).	96
FIGURA 5.10 – VALORES DE TEMPERATURA MÁXIMA DE PIRÓLISE PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES NA ÁREA DE VB-BJ; YU-PE E VARADERO.	97

FIGURA 5.11 – VALORES DE TEMPERATURA MÁXIMA DE PIRÓLISE PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA NA ÁREA DE EXPLORAÇÃO VARADERO.	97
FIGURA 5.15 - DIAGRAMAS ESTIMANDO O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS PELA PLOTAGEM DOS RESULTADOS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL S2 VERSUS COT PARA AS AMOSTRAS: A - ÁREA VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO, B- PUERTO ESCONDIDO-YUMURI, C-VARADERO; FORMAÇÃO CINFUENTES E D - ÁREA VARADERO; FORMAÇÃO CONSTANCIA.	100
FIGURA 5.16 – HISTOGRAMAS REPRESENTATIVOS DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS PARA SEIS GRUPOS DE AMOSTRAS (ASSOCIAÇÃO 1-6). OS VALORES SÃO EM PERCENTAGEM.	105
FIGURA 5.17 – DENDOGRAMA OBTIDO DA ANÁLISE DE AGRUPAMENTO MODO-R, MODO-Q PARA OS COMPONENTES DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA DA FORMAÇÃO CINFUENTES. MOA: MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA; FOE: FITOCLASTO OPACO EQUIDIMENSIONAL; FOA: FITOCLASTO OPACO ANGULAR; FNONB: FITOCLASTO NÃO OPACO NÃO BIOESTRUTURADO; PALC: PALINOMORFOS CONTINENTAIS; PALCM: PALINOMORFOS MARINHOS.	111
FIGURA 5.18 – DENDOGRAMA OBTIDO DA ANÁLISE DE AGRUPAMENTO MODO-R, MODO-Q PARA OS COMPONENTES DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA DA FORMAÇÃO CONSTANCIA. MOA: MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA; FOE: FITOCLASTO OPACO EQUIDIMENSIONAL; FOA: FITOCLASTO OPACO ANGULAR; FNONB: FITOCLASTO NÃO OPACO NÃO BIOESTRUTURADO; PALC: PALINOMORFOS CONTINENTAIS; PALCM: PALINOMORFOS MARINHOS.	115
FIGURA 5.19 – DIAGRAMA TERNÁRIO CONTENDO DADOS DA MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA, FITOCLASTOS E PALINOMORFOS (BASEADO NA FREQUÊNCIA NUMÉRICA RELATIVA DOS CONSTITUINTES), PARA OS CINCO AGRUPAMENTOS DE PALINOFÁCIES DA FORMAÇÃO CINFUENTES.	117
FIGURA 5.20 – DIAGRAMA TERNÁRIO CONTENDO DADOS DA MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA, FITOCLASTOS E PALINOMORFOS (BASEADO NA FREQUÊNCIA NUMÉRICA RELATIVA DOS CONSTITUINTES), PARA OS CINCO AGRUPAMENTOS DE PALINOFÁCIES DA FORMAÇÃO CONSTANCIA.	118
FIGURA 5.21 – REPRESENTAÇÃO DO % MÉDIO, EM MASSA, DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS POLARES (NOS) DOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CINFUENTES.	120
FIGURA 5.22 – DIAGRAMA TERNÁRIO DA COMPOSIÇÃO EM % DAS FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NSO DO EXTRATO DAS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CINFUENTES.	121
FIGURA 5.23- COMPARAÇÃO DOS PERFIS CROMATOGRÁFICOS NOS TRÊS TIPOS DE EXTRATOS ORGÂNICOS. (A) EXTRATOS DE ORIGEM MARINHA; (B) EXTRATOS MARINHOS E CONTINENTAL; (C) EXTRATOS ALTERADOS APRESENTANDO MARCADAS UCM'S E PERDA DAS PARAFINAS.	123
FIGURA 5.24– COMPARAÇÃO DA TENDÊNCIA ENTRE OS PARÂMETROS FITANO/N-C17 VS PRISTANO/N-C18 PARA AS AMOSTRAS DAS ÁREAS DE EXPLORAÇÃO VIA-BLANCA (VB), YUMURI-PUERTO ESCONDIDO (YU-PE) E VARADERO.	125
FIGURA 5.25 - RELAÇÃO ENTRE OS BIOMARCADORES PRISTANO, FITANO E RAZÃO PRISTANO/FITANO VS ÍNDICE DE HIDROGÊNIO (IH) DAS FORMAÇÕES CINFUENTES E CONSTANCIA.	126
FIGURA 5.26 - RELAÇÃO ENTRE OS BIOMARCADORES PRISTANO, FITANO E RAZÃO PRISTANO/FITANO VS MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA (MOA) DAS FORMAÇÕES CINFUENTES E CONSTANCIA.	127
FIGURA 5.27 - RELAÇÃO ENTRE OS BIOMARCADORES PRISTANO, FITANO E RAZÃO PRISTANO/FITANO VS CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) DAS FORMAÇÕES CINFUENTES E CONSTANCIA.	128
FIGURA 5.28 – RELAÇÃO GAMACERANO/C30 HOPANO VS PROFUNDIDADE PARA AMOSTRAS CARBONÁTICAS DAS FORMAÇÕES CINFUENTES (A) E CONSTANCIA (B). A SETA MOSTRA UMA TENDÊNCIA À DIMINUIÇÃO DO GAMACERANO COM O AUMENTO DA PROFUNDIDADE.	131
FIGURA 5.29– RELAÇÃO GAMACERANO/C30 HOPANO VS ÍNDICE DE HIDROGÊNIO PARA AMOSTRAS CARBONÁTICAS E SILICICLÁSTICAS DAS FORMAÇÕES CINFUENTES E CONSTANCIA.	132
FIGURA 5.30 – A RAZÃO PR/FI SEPARA AMOSTRAS DE AFINIDADE CONTINENTAL DAQUELAS DE AFINIDADE MARINHA, ENQUANTO QUE A CONCENTRAÇÃO DE GAMACERANO SEPARA AS	

AMOSTRAS DE AFINIDADE MARINHA EM DOIS GRUPOS, DIFERENCIADOS PELO GRAU DE OXIGENAÇÃO DOS AMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO DAS ROCHAS GERADORAS.	133
FIGURA 5.31 – DISTRIBUIÇÃO DOS HOMOHOPANOS PARA 18 ESTRATOS DA BACIA MARGINAL CUBANA. OS EXTRATOS ORGÂNICOS MOSTRAM UM ENRIQUECIMENTO SIMILAR NOS HOMOHOPANOS C35, TÍPICO DE MATÉRIA ORGÂNICA DERIVADA DE AMBIENTE ANÓXICO, SÓ A AMOSTRA 367-99 MOSTRA UM VALOR SUPERIOR EM HOMOHOPANO C34.	135
FIGURA 5.32 – RELAÇÃO DOS TERPANOS PENTACÍCLICOS (C35/C34) VS IH, MOA E RAZÃO PRISTANO/FITANO PARA AMOSTRAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES.	136
FIGURA 5.33 – INDICADORES LITOLÓGICOS: C34/C35 TERPANOS PENTACÍCLICOS VS DIASTERANOS/ESTERANOS REGULARES PARA AS AMOSTRAS DAS ÁREAS DE EXPLORAÇÃO VB-BJ; YU-PE; VARADERO.	137
FIGURA 5.34 – RELAÇÃO PROFUNDIDADE <i>VERSUS</i> HOPANOS/ESTERANOS DA FORMAÇÃO CIFUENTES.	138
FIGURA 5.35 - RELAÇÃO PROFUNDIDADE <i>VERSUS</i> HOPANOS/ESTERANOS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA.	139
FIGURA 5.36 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE ORIGEM PRIST/FIT E HOPANO/ESTERANO (M/Z 191) DAS AMOSTRAS ESTUDADAS DAS ÁREAS DE EXPLORAÇÃO VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO; YUMURI – PUERTO ESCONDIDO E VARADERO.	140
FIGURA 5.37– DIAGRAMA TERNÁRIO MOSTRANDO A PROPORÇÃO RELATIVA DE ESTERANOS REGULARES AAA 20R EM C27, C28 E C29; A: FORMAÇÃO CIFUENTES; B: FORMAÇÃO CONSTANCIA.	142
FIGURA 5.38 – MUDANÇAS NA RAZÃO C32 HOPANO (S/S+R) COMO UMA FUNÇÃO DA ROCHA GERADORA/ PROFUNDIDADE DO EXTRATO ORGÂNICO PARA AS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA NAS ÁREAS DE EXPLORAÇÃO VB-BJ; YU-PE E VARADERO.	143
FIGURA 5.39 – RAZÃO Ts/(Ts+Tm) (17 A (H)- TRISNORHOPANO/18 A(H)- TRISNORNEOHOPANO VS PROFUNDIDADE PARA A FORMAÇÃO CIFUENTES.	144
FIGURA 5.40 – RAZÃO Tm/Ts (17 A (H) - TRISNORHOPANO/18 A(H)- TRISNORNEOHOPANO VS PROFUNDIDADE PARA A FORMAÇÃO CONSTANCIA.	145
FIGURA 5.41 - MUDANÇAS NA ISOMERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE C29 ESTERANOS NAS ROCHAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES COM O AUMENTO DA PROFUNDIDADE. C29 ABB/(C29 ABB + C29 AAA) ESTERANOS.	147
FIGURA 5.42 - MUDANÇAS NA ISOMERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE C29 ESTERANOS NAS ROCHAS CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES COM O AUMENTO DA PROFUNDIDADE. RAZÃO DE ISOMERIZAÇÃO C29 20S/(20S+20R) ESTERANOS.	147
FIGURA 5.43 – CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MATURAÇÃO TÉRMICA (ABB/(ABB+ AAA) C29 E S/(S+R) C29 AAA, BASEADOS NA APARENTE ISOMERIZAÇÃO DE C29 ESTERANO PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CIFUENTES.	148
FIGURA 5.44 - MUDANÇAS NA ISOMERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE C29 ESTERANOS NAS ROCHAS SILICICLASTICAS-CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA COM O AUMENTO DA PROFUNDIDADE. RAZÕES DE ISOMERIZAÇÃO C29 ABB/ (C29 ABB + C29 AAA) ESTERANOS.	149
FIGURA 5.45- MUDANÇAS NA ISOMERIZAÇÃO DAS RAZÕES DE C29 ESTERANOS NAS ROCHAS SILICICLASTICAS-CARBONÁTICAS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA COM O AUMENTO DA PROFUNDIDADE. RAZÕES DE ISOMERIZAÇÃO 20S/20R C29 ESTERANOS.	150
FIGURA 5.46 – CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MATURAÇÃO TÉRMICA 29 ABB/ (ABB + AAA) ESTERANOS E S/(S+R) C29 AAA (M/Z 217), BASEADOS NA APARENTE ISOMERIZAÇÃO DE CENTROS ASSIMÉTRICOS DO C29 ESTERANO PARA AS AMOSTRAS DA FORMAÇÃO CONSTANCIA.	151
FIGURA 5.47 – CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MATURAÇÃO TÉRMICA Ts/Tm E S/(S+R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ (M/Z 217), PARA AS AMOSTRAS DE CARBONATOS DAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA.	152
FIGURA 5.48 – MAPA DE CUBA COM AS DIFERENTES FAMÍLIAS DE PETRÓLEO ESTABELECIDAS. FAMÍLIA I (VERMELHO); FAMÍLIA II (VERDE); FAMÍLIA III (AZUL). (LÓPEZ <i>ET AL.</i> , 1995, 1997; LÓPEZ <i>ET AL.</i> , 2004, 2006; DOMÍNGUEZ <i>ET AL.</i> , 2005, 2006; NAVARRETE <i>ET AL.</i> , 1996). .	153

FIGURA 5.49 – CORRELAÇÃO DE INDICADORES MARINHOS ENTRE ÓLEOS E EXTRATOS ORGÂNICOS DA BAIJA MARGINAL CUBANA (MAGNIER <i>ET AL.</i> , 2004) E EXTRATOS ORGÂNICOS DAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA, MOSTRANDO A HIPERSALINIDADE DO AMBIENTE DEPOSICIONAL. BJ-VB- VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO; YU – YUMURI; PE- PUERTO ESCONDIDO.....	155
FIGURA 5.50– EXTRATOS ORGÂNICOS DE ROCHAS GERADORAS CARBONÁTICAS MARINHAS COM ALTOS VALORES DAS RAZÕES C29/C30 E C35/C34, MOSTRANDO ROCHAS GERADORAS DEPOSITADAS EM AMBIENTES DEPOSICIONAIS ANÓXICOS. BJ-VB-VIA BLANCA-BOCA DE JARUCO; YU–YUMURI; PE-PUERTO ESCONDIDO.	156
FIGURA 5.51 - CORRELAÇÃO DOS EXTRATOS DE ROCHA E ÓLEO DO JURÁSSICO SUPERIOR M/Z 191. FORMAÇÃO CIFUENTES.	158
FIGURA 5.52 - CORRELAÇÃO DOS EXTRATOS DE ROCHA E ÓLEO DO JURÁSSICO SUPERIOR M/Z 191. FORMAÇÃO CIFUENTES.	159
FIGURA 5.53 - CROMATOGRÁFIA DO ÍON 217 (ESTERANOS) PARA A AMOSTRA DA FORMAÇÃO CIFUENTES.....	160
FIGURA 5.54– COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS BIOMARCADORES DO CRETÁCIO INFERIOR (M/Z 191) DO <i>OFFSHORE</i> DSDP-535, M. MAR-1, CUBA, ÓLEO DO <i>OFFSHORE</i> DE SUNNILAND E DO JURÁSSICO SUPERIOR DE VARADERO LP21, PRESENTE TRABALHO.....	161
FIGURA 5.55 – PARÂMETROS GEOQUÍMICOS USADOS PARA A SUBDIVISÃO DE EXTRATOS ORGÂNICOS PREVIAMENTE IDENTIFICADOS EM FAMÍLIAS. CORRELAÇÃO ENTRE A RAZÃO DIASTERANO/C27AA ESTERANO <i>VERSUS</i> $\Delta^{13}C$, MOSTRANDO A EXISTÊNCIA DE DOIS TIPOS DE FAMÍLIAS NOS EXTRATOS ORGÂNICOS. A SETA INDICA A DIREÇÃO DO INCREMENTO DO APORTE SILICICLÁSTICO.	162
FIGURA 5.56 - PARÂMETROS GEOQUÍMICOS USADOS PARA A SUBDIVISÃO DE FAMÍLIAS DE EXTRATOS ORGÂNICOS PREVIAMENTE IDENTIFICADOS. A CORRELAÇÃO MOSTRADA NOS GRÁFICOS A E B MOSTRAM A RELATIVA CONTRIBUIÇÃO DE EXTRATOS ORGÂNICOS MARINHOS HIPERSALINOS E MARINHO ABERTO. A SETA MOSTRA O AUMENTO DA CONTRIBUIÇÃO MARINHO ABERTA.....	164
FIGURA 5.57 – DIFERENÇAS NOS BIOMARCADORES ENTRE OS DOIS GRUPOS IDENTIFICADOS. O GRUPO I POSSUI MAIOR QUANTIDADE DE TRICÍCLICOS C23 (ÍONS M/Z 191) E MAIOR PICO DE C35 HOMOHOPANO E POSSUI A MAIOR CONCENTRAÇÃO DE GAMACERANO. O GRUPO II POSSUI MAIOR QUANTIDADE DE TETRACÍCLICO C24 E MENOR CONCENTRAÇÃO DE GAMACERANO E HOMOHOPANO C35.	166
FIGURA 5.58 – DIFERENÇAS NOS BIOMARCADORES ENTRE OS DOIS GRUPOS IDENTIFICADOS. O GRUPO I POSSUI MAIOR QUANTIDADE DE ESTERANO EM C27 (ÍONS M/Z 217) E MENOR CONCENTRAÇÃO DE DIASTERANO C27. O GRUPO II POSSUI MAIOR QUANTIDADE DE ESTERANO C29 E MAIOR CONCENTRAÇÃO DE DIASTERANO C27.....	167
FIGURA 5.59 – COMPOSTOS NÃO RESOLVIDOS (UCM) INDICANDO BIODEGRADAÇÃO EM DUAS AMOSTRAS, MAS A PRESENÇA DE N-ALCANOS LEVES NA CROMATOGRÁFIA GASOSA SUGERE A MISTURA COM ÓLEOS NÃO ALTERADOS.	168
FIGURA 5.60 – CROMATOGRAMA GC E CROMATOGRAMAS DE MASSAS CG-EM DO EXTRATO DA AMOSTRA 355-99. A. DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS; B. DISTRIBUIÇÃO DE TERPANOS; C. DISTRIBUIÇÃO DE ESTERANOS.....	170
FIGURA 5.61 – CROMATOGRAMA GC DO EXTRATO DA AMOSTRA 408-99 MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS.....	171
FIGURA 5.62 – CROMATOGRAMA GC DO EXTRATO DA AMOSTRA 409-99 MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS.....	171

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela 2.1	Eventos tectônicos que precederam à ruptura do Pangea e propiciaram o desenvolvimento da margem continental cubana (adaptado de Tereyro, 1995).....	10
Tabela 2.2	Descrição das características das formações Constancia e Cifuentes, modificado de Sanchez, 1994.....	18

Capítulo III

Tabela 3.1	Correlação da fluorescência com os valores de refletância de vitrinita.....	24
Tabela 3.2	Critérios ópticos para avaliação do estado de preservação do querogênio. Padrões de intensidade de fluorescência adotados (Tyson, 1995).....	26

Capítulo IV

Tabela 4.1	Principais grupos da matéria orgânica, identificados neste trabalho e suas subdivisões, segundo Traverse (1994), Tyson (1995).....	38
Tabela 4.2	Definições dos campos composicionais das palinofácies marinhas definidas no diagrama ternário da figura V.2.4 (Tyson, 1989; Tyson, 1993).....	51

Capítulo V

Tabela 5.10	Resultados dos extratos orgânicos total.....	120
-------------	--	-----

LISTA DE LÂMINAS

Lâmina 1	Fitoclastos opacos. 1,2 - Fitoclastos opacos, bioestruturados; 3,5 - Fitoclasto opaco alongado; 4 - Fitoclasto equidimensional; 6 - Fitoclasto opaco corroído.	40
Lâmina 2	Fitoclastos translúcidos; 1- Fitoclastos não bioestruturado; 2 - Pseudoamorfos; 3 – Fitoclasto estriado; 4 - Fitoclasto listrados; 5 – Fitoclasto bandado e perfurados; 6 – Fitoclasto perfurado (Traqueídeos).	41
Lâmina 3	Cutículas 1-6 (Fig. 2, 3, 4 em luz transmitida; Fig. 1, 5, 6 em luz azul fluorescente); Resinas (Fig.7); Fungos (Fig. 8, 9 em luz transmitida e em luz azul fluorescente).	43
Lâmina 4	Esporos, Figuras 1,2 compostas por esporos simples; Figuras 3, 4, 5 compostas por esporos complexos. Grãos de pólen, saccado (Fig. 6); monossacados (Fig. 7, 8, 9).	44
Lâmina 5	Principais morfotipos de cistos de diniflagelados, acritarcas e algas encontradas nas amostras em estudo. Dinoflagelados proximais (Fig. 1,2,3,4,5,6,7,9 e 10); alga (Fig. 8, 13 - 14,15-16); acritarcas (Fig. 11-12).	46
Lâmina 6	Testa de Foraminíferos.	47
Lâmina 7	1,2 - Matéria orgânica amorfa pelicular; 3,4,5,7, 18 e 19 – MOA em grumos; 6 - MOA escura ;8 ,9,10,11 e 17 – MOA com betume primário dentro de rochas geradoras carbonáticas, o betume está diretamente associado com MOA rica em enxofre, termalmente imaturo.; 12 – MOA difusa; 13 e 14 – MOA finamente dividida com pirita; 15,16 - alginita filamentosa dentro de carbonatos plataformais, dentro de rochas geradoras carbonáticas com “estromátolitos”?; 20 – MO amorfizada, provável resultado de restos vegetais.	48

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I

- Tabela 5.3 Resultados da evolução térmica, determinada pela Tmax. da pirólise, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitrinita nas amostras da Formação Cifuentes para a área Via Blanca-Boca de Jaruco.
- Tabela 5.4 Parâmetros de Maturação na área de Yumuri-Puerto Escondido, Formação Cifuentes, determinada pela Tmax. Da pirólise, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitrinita.
- Tabela 5.5 Parâmetros de Maturação na área de Varadero, Formação Cifuentes, determinada pela Tmax. de Pirólise, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitrinita.
- Tabela 5.6 Parâmetros de Maturação na área de Varadero, Formação Constancia, determinada pela Tmax. da pirólise Rock-Eval, Índice de Coloração dos esporos, Reflectância da Vitrinita e fluorescência da matéria orgânica.
- Figura 5.12 Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes no poço Puerto Escondido 2 (PE-2). Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.
- Figura 5.13 Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes no poço Yumuri 20 (Yu-20). Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.
- Figura 5.14 Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes e Constancia no poço Marbella Mar -1. Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.
- Tabela 5.7 Média percentual dos principais constituintes da matéria orgânica particulada em cada um dos agrupamentos identificados na análise de agrupamento do *modo-Q*. MOA, matéria orgânica amorfa; FOE: fitoclastos opacos equidimensionais; FOA: fitoclastos opacos alongados; FNOP: fitoclastos não opacos; PALC: palinomorfos continentais; palinomorfos marinhos.
- Tabela 5.8 Média percentual dos três grupos principais da matéria orgânica particulada das formações Cifuentes e Constancia e sua correlação com os parâmetros geoquímicos e de fluorescência da matéria orgânica.
- Tabela 5.9 Média percentual dos principais constituintes da matéria orgânica particulada, realizadas através da análise de microscopia em luz transmitida e fluorescente nas amostras das formações Cifuentes e Constancia.
- Tabela 5.11 Correlação das razões dos isoprenóides com os parâmetros de Carbono Orgânico Total, Matéria orgânica Amorfa e índice de Hidrogênio.
- Tabela 5.12 Correlação das razões dos biomarcadores com os parâmetros de Carbono Orgânico Total (COT), Matéria Orgânica Amorfa (MOA) e Índice de Hidrogênio (mg HC/g COT).
- Tabela 5.13 Razões dos esteranos para as formações Cifuentes e Constancia.
- Tabela 5.14 Parâmetros moleculares de maturação das formações Cifuentes e Constancia.

ANEXOS II – CROMATOGRAMAS

- Anexo 1 Amostra 353-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-7 a 2088 m.
- Anexo 2 Amostra 354-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-9 a 2097 m.
- Anexo 3 Amostra 355-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-10 a 2098,3 m.
- Anexo 4 Amostra 357(1)-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2107,5 m.
- Anexo 5 Amostra 357(2)-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2108 m.
- Anexo 6 Amostra 357(3)-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2110 m.
- Anexo 7 Amostra 358-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2107,5 m.
- Anexo 8 Amostra 359-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB104-5 a 2172 m.
- Anexo 9 Amostra 367-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-29 a 2197 m.
- Anexo 10 Amostra 390-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-92 a 3786 m.
- Anexo 11 Amostra 392-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-3-101 a 4037 m.
- Anexo 12 Amostra 394-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-318-6 a 1612 m.
- Anexo 13 Amostra 399-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-321-7 a 1618 m.

- Anexo 14 Amostra 401-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-238A-6 a 1860 m.
- Anexo 15 Amostra 407-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço PE-2-34 a 3621 m.
- Anexo 16 Amostra 408-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço PE-2-36 a 3952,2 m.
- Anexo 17 Amostra 409-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-29 a 2197 m.
- Anexo 18 Amostra 413-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-31 a 2590,6 m.
- Anexo 19 Amostra 415-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-35 a 2674 m.
- Anexo 20 Amostra 416-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-36 a 2690m.
- Anexo 21 Amostra 417-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-37 a 2746 m.
- Anexo 22 Amostra 420-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-11 a 2090 m.
- Anexo 23 Amostra 489a-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-46 a 3152 m.
- Anexo 24 Amostra 421-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-12 a 2135 m.
- Anexo 25 Amostra 422-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-14a a 2165 m.
- Anexo 26 Amostra 423-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-27a 2443,5 m.
- Anexo 27 Amostra 427b-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no

poço Yu-20-45a a 3557,9 m.

- Anexo 28 Amostra 427a. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-45 b a 3557 m.
- Anexo 29 Amostra 428-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LP-21-4 a 1804 m.
- Anexo 30 Amostra 431-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LP-21-7 a 2393 m.
- Anexo 31 Amostra 451-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-5 a 2859 m.
- Anexo 32 Amostra 452-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-6 a 2898 m.
- Anexo 33 Amostra 453-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-7 a 3000 m.
- Anexo 34 Amostra 455-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V15-3- a 1009 m.
- Anexo 35 Amostra 457-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-8 a 2060 m.
- Anexo 36 Amostra 458-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-9 a 2072 m.
- Anexo 37 Amostra 459-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-12 a 2115 m.
- Anexo 38 Amostra 460-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-13 a 2145 m.
- Anexo 39 Amostra 468-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V12-41 a 1953,6 m.
- Anexo 40 Amostra 483-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a MM2-3 a 1840 m.

- Anexo 41 Amostra 485-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a MM2-5 a 1887 m.
- Anexo 42 Amostra 486-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LPN1-3 a 1849 m.
- Anexo 43 Amostra 487-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a VB100-4b a 3640 m.
- Anexo 44 Amostra 489-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a VB100-4b a 3640 m.

ANEXOS III – LÂMINAS DOS AGRUPAMENTOS DE PALINOFÁCIES

FORMAÇÃO CIFUENTES

LÂMINA 8 – 1,2. Matéria orgânica amorfa em grumos (luz azul fluorescente); 3. Matéria orgânica amorfa em grumos (luz transmitida); 4,5. Dinoflagelados proximais e MO amorfa; 6. Alga; 7,8. MO amorfa em grumos com inclusões de matéria algálica (luz transmitida e luz azul fluorescente); 9,10. MO amorfa finamente disseminada (Luz transmitida e luz azul fluorescente); 11,12. Polens (luz transmitida e luz azul fluorescente); 13,14. Carbonatos com MO amorfa dispersa e impregnação de betume (luz incidente). **Agrupamento 1.**

LÂMINA 9 – 1,2. Carbonatos com MO amorfa e impregnação de betume (luz azul fluorescente); 3. MO amorfa em grumos fluorescente e pólen, também se observa MO amorfa sem fluorescência; 4. MO amorfa e cianobacterias; 5,6. MO amorfa em grumos com matriz heterogênea; 7. MO amorfa com acritarca; 8, 9. Dinoflagelados proximais; 10. Pólen sacado e MO amorfa finamente disseminada. **Agrupamento 2**

LÂMINA 10 – 1,2. MO amorfa e resina; 3. Fitoclastos translúcidos bioestruturados e fitoclastos opacos, esporo; 4. Fitoclastos translúcidos de cor marrom e pólen (luz transmitida). **Agrupamento 3.**

LÂMINA 11 – 1,2,4. MO amorfa finamente disseminada e acritarca (luz transmitida e luz azul fluorescente); 3. Lamalginita; 5,6,7,8. MO amorfa em grandes grumos com impregnação de betume (Luz transmitida e luz azul fluorescente); 9. Acritarca; 10. Dinoflagelados proximais (luz transmitida). **Agrupamento 4.**

LÂMINA 12 – 1. MO amorfa e betume (luz transmitida); 2. MO amorfa pelicular (luz azul fluorescente); 3. Pólen; 4. Palinoforaminífero e MO amorfa finamente disseminada; 5. Fitoclasto opaco alongado; 6. Carbonato com impregnação de betume; 7,8. MO amorfa pelicular (luz transmitida e luz azul fluorescente). **Agrupamento 5**

LÂMINA 13 – 1,2. MO amorfa com pequenos acritarcas (luz azul fluorescente); 3. Palinoforaminífero; 4. MO amorfa em grumos; 5. Dinoflagelado proximal; 6. MO amorfa fina disseminada com esporo e fitoclastos opacos alongados e fitoclastos translúcidos de cor marrom (luz transmitida); 7. MO amorfa em grandes grumos de cor marrom (luz transmitida); 8. MO amorfa com matriz heterogênea, possivelmente inclusões de pirita. **Agrupamento 5b.**

FORMAÇÃO CONSTANCIA

LÂMINA 14 – 1. Matéria orgânica amorfa pelicular (luz azul fluorescente); 2. Matéria orgânica amorfa (MO) com matriz granular heterogênea fluorescente e opaca (luz azul fluorescente); 3. Polens; 4. MO amorfa com matriz granular fluorescente; 5,6. MO amorfa granular (luz transmitida e luz azul fluorescente); 7,8 MO amorfa pelicular com pouca fluorescência e inclusões de material fluorescente; 9,10. Carbonatos (rocha total) com foraminíferos. **Agrupamento 1.**

LÂMINA 15 – 1, 2,7,8,9 . MO amorfa em grumos (luz transmitida e luz azul fluorescente); 3,4. Matéria orgânica algálica (Lamalginita) em luz transmitida e luz azul fluorescente; 5. MO amorfa pelicular (luz fluorescente); 6. MO amorfa pelicular com fitoclastos opacos alongados e opacos equidimensionais; 10. Polens. **Agrupamento 2.**

LÂMINA 16 – 1. MO amorfa em grumos na cor marrom (luz transmitida); 2,3. MO amorfa finamente disseminada com dinoflagelados proximais; 4. MO amorfa com matriz granular heterogênea e inclusões de pirita; 5,6. MO amorfa em grandes grumos, se observa esferas de algas (luz transmitida e luz azul fluorescente); 7. Dinoflagelado proximal (*Gonyaulacysta longicornis*) em luz azul fluorescente; 8. MO amorfa finamente disseminada com inclusões de MO de vegetais. **Agrupamento 3.**

LÂMINA 17 – 1. MO amorfa em grumos com fitoclastos e algas (luz azul fluorescente); 2,4,6,7. Fitoclastos translúcidos bioestruturados na cor marrom (luz transmitida); 3. Cutícula (Luz azul fluorescente); 5. Esporo de parede fina; 8. Esporo com parede ornamentada. **Agrupamento 5.**

LÂMINA 18 – 1. Esporos de parede ornamentada e fitoclastos (luz transmitida); 2. Fitoclasto opaco bioestruturado, pólen e alga (luz transmitida); 3. Fitoclastos e polens (Luz azul fluorescente); 4. Cutícula; 5,6 . Fitoclastos translúcidos e opacos (luz transmitida); 7. Fitoclastos translúcidos bioestruturados e polens (luz transmitida); 8. Dinoflagelado proximal. **Agrupamento 5.**

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 – APRESENTAÇÃO

O presente trabalho consiste na coleta e interpretação de dados obtidos a partir de análises de Geoquímica Orgânica e Palinofácies, realizadas em rochas terrígeno-carbonáticas das formações Cinfuentes e Constancia, Jurássico Superior da Bacia da Margem Continental Cubana. As informações coletadas ao longo dessas análises foram integradas às existentes na literatura de forma a permitir a elaboração desta tese. Este trabalho representa, assim, a etapa final do curso de Doutorado na Área de Estratigrafia do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e a sua realização contou com o apoio técnico-científico da empresa cubana de petróleo (CUPET), Instituto de Geociências da UFRGS e do Convênio CAPES/UFRGS.

1.2 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PROPOSIÇÃO DO TEMA

A área estudada localiza-se no Caribe, na parte noroeste da Bacia da Margem Continental Cubana (Fig.1.1), em áreas territoriais das províncias de Habana (porção oeste) e Matanzas (porções central e leste), onde foram coletadas amostras de testemunhos de 15 (quinze) poços, em intervalos correspondentes às formações Constancia e Cinfuentes de idade Jurássico Superior.

O desejo de desenvolver um estudo da Geoquímica Orgânica em: **ANÁLISES DAS ROCHAS GERADORAS DAS FORMAÇÕES CONSTANCIA E CINFUENTES (JURÁSSICO SUPERIOR) ATRAVÉS DOS PARÂMETROS PETROGRÁFICOS E DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA. BACIA DA MARGEM CONTINENTAL CUBANA** fundamentou-se no fato de que pouco se conhece sobre o tipo e do conteúdo orgânico presente nessas rochas, seu grau de maturação térmica e as condições geoquímicas ambientais em que os sedimentos e a matéria orgânica foram depositados, sendo a avaliação do potencial dessas rochas como geradoras de hidrocarbonetos ainda controversos. Os trabalhos sistemáticos a respeito das rochas geradoras de hidrocarbonetos na Bacia da Margem Continental Cubana contam com poucas análises qualitativas e quantitativas do conteúdo orgânico. Nenhuma unidade geradora de hidrocarbonetos apresenta-se amostrada de modo completo, apenas amostras pontuais através dos poços perfurados na Margem Continental Cubana.

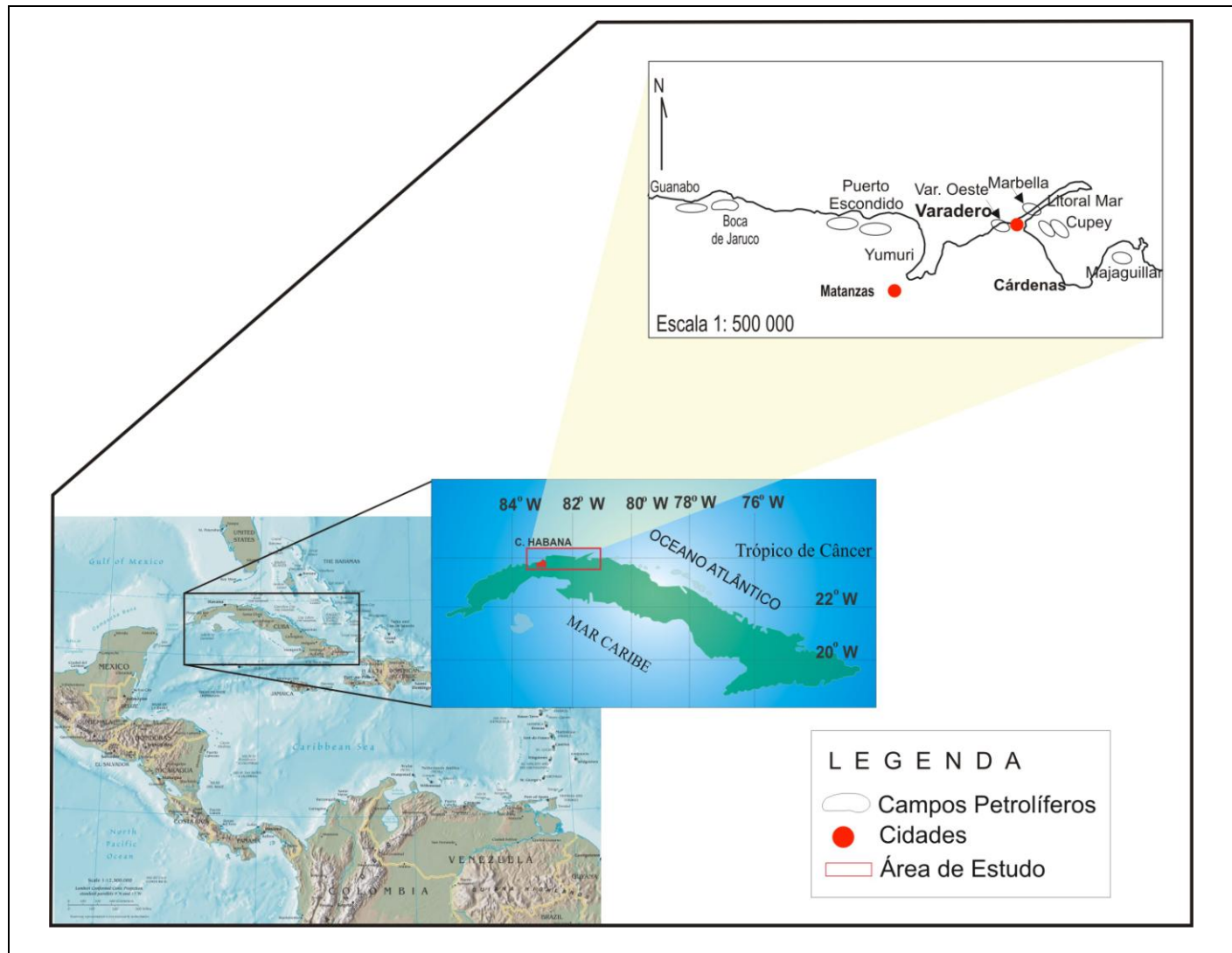


Figura 1.1 – Localização da área de estudo, contendo as áreas petrolíferas Via Blanca-Boca de Jaruco, Puerto Escondido-Yumuri e Varadero.

A partir de 1992 realizaram-se os primeiros estudos para estabelecer uma classificação dos petróleos e rochas geradoras cubanas, sendo o primeiro estudo publicado em Navarrete *et al.*, 1994. Posteriormente essas classificações foram aperfeiçoadas na medida em que foram acrescentados novos dados e obtido maior número de informações (López *et al.*, 1996; Navarrete e Lafargue, 1996; López *et al.*, 1997; Blanco, 2002).

Nas últimas décadas, a intensificação das atividades de perfuração de poços atingindo, sobretudo, as formações Constancia e Cifuentes, têm representado uma oportunidade ímpar para o estudo do conteúdo orgânico nos litotipos dessas unidades. O conhecimento sobre as rochas geradoras da Bacia da Margem Continental Cubana e seu potencial petrolífero representa, assim, um fator técnico-científico importante que não deve ser ignorado, uma vez que esse fator é essencial na definição dos objetivos exploratórios da companhia petrolífera do país.

1.3 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar através de métodos de petrologia orgânica e geoquímica orgânica a matéria orgânica presente nos litotipos das formações Constancia e Cifuentes, pertencentes à Unidade Tectono-Estratigráfica Placetas (UTE) do Jurássico Superior da Bacia da Margem Continental Cubana, visando a monitorar as variações laterais e verticais dos parâmetros orgânicos, bem como avaliar o potencial das rochas dessas unidades como geradoras de hidrocarbonetos. Para tanto, os objetivos específicos consistem em:

- Avaliar qualitativamente e quantitativamente os constituintes orgânicos presentes nos litotipos estudados, através dos métodos da geoquímica orgânica e palinofácies;
- Avaliar as diferenças orgânicas e de maturação, encontradas entre as formações Cifuentes e Constancia nos diferentes campos petrolíferos;
- Avaliar se os parâmetros geoquímicos refletem com consistência as variações ambientais em relação aos outros parâmetros utilizados;
- Investigar a relação entre rocha geradora e os extratos das rochas encontrados nas formações Cifuentes e Constancia;
- Obter informações sobre a biomassa original, nível de maturação e sobre paleoambiente deposicional, através dos biomarcadores;

- Avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos.

A análise de palinofácies das rochas neo-jurássicas representadas pelas formações Constancia e Cifuentes constitui um estudo inédito das rochas geradoras cubanas. A integração das análises da fácies da geoquímica orgânica e palinofácies permitirão fazer uma avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos das duas formações estudadas.

1.4 – METODOLOGIA DE TRABALHO

Os trabalhos necessários para o desenvolvimento do tema proposto foram realizados em três etapas principais: levantamento bibliográfico, laboratório e gabinete.

1.4.1 – Levantamento bibliográfico

A etapa preliminar teve início com um levantamento bibliográfico a respeito da geologia regional da área estudada, na qual foram analisadas as teorias existentes sobre a origem e evolução da Margem Continental Cubana e a deposição dos sedimentos nessa margem. Nessa etapa, também foi realizada a seleção dos poços que contêm os intervalos estudados, optando-se por poços de áreas com produção de petróleo na bacia. Um levantamento bibliográfico sobre as técnicas analíticas a serem utilizadas na pesquisa foi ainda realizado nessa fase. O intervalo estudado foi amostrado durante a perfuração de poços de petróleo, a partir de testemunhos de sondagem.

1.5 – Etapa de Laboratório

Em laboratório, diferentes tipos de métodos analíticos que enfocam a matéria orgânica das rochas sob seus diferentes aspectos foram utilizados para a caracterização petrográfica e geoquímica das unidades estudadas, conforme abaixo citadas:

- *Microscopia óptica de luz transmitida e luz refletida*, para avaliação qualitativa e quantitativa da matéria orgânica;
- *Análise de refletância da vitrinite* para determinação do grau de evolução térmica da matéria orgânica;
- *Análise de Carbono Orgânico Total (COT)* para quantificar o conteúdo de carbono orgânico total presente nas rochas estudadas;
- *Análises de Pirólise Rock-Eval e Cromatografia gasosa* com detector de massas (GC/MS) para investigação de parâmetros geoquímicos que

permitissem estabelecer correlações entre as rochas geradoras e os extratos presentes nas unidades.

Um fluxograma mostrando os diversos caminhos pelos quais as amostras passaram (diferentes tipos de processamento e análises) é ilustrado na Figura 1.3.

Para a análise petrográfica da matéria orgânica, a amostra de rocha foi fragmentada até obter fragmentos de 1 a 5 mm, sendo então processadas quimicamente para a confecção de lâminas delgadas e seções polidas (*plugs* de resina contendo matéria orgânica concentrada). Através dessa análise microscópica foram avaliados o tipo e o estado de preservação da matéria orgânica (Microscopia óptica de luz transmitida, refletida e luz ultravioleta) e os parâmetros referentes ao estágio de evolução térmica alcançada (reflectância da vitrinita-Ro% e Índice de Coloração de Esporos-ICE). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Para as análises geoquímicas, as amostras passaram por dois estágios distintos de preparação. No primeiro estágio (I) foi realizada a preparação da amostra para as determinações de Carbono Orgânico Total (COT), Pirólise *Rock-Eval* (Blanco, 2002) e extração da matéria orgânica solúvel. No segundo estágio (II) a amostra passou pelas etapas de cromatografia líquida, cromatografia gasosa (GC-MS) com detector de ionização em chama (GC/FID) e Cromatografia gasosa com detector de Massas (GC/MS).

1.5.1 - Estágio I

A determinação do carbono orgânico total (COT) foi obtida a partir da rocha pulverizada, tratada com ácido (clorídrico e fluorídrico). Posteriormente a amostra aquecida, para liberação do CO₂. A partir da diferença de peso da amostra determina-se o teor de carbono de toda matéria orgânica presente na rocha. Na pirólise *Rock-Eval*, a amostra também passou inicialmente por uma pulverização e tratamento a base de ácido (HCl) para eliminação dos carbonatos, sendo posteriormente aquecida (Capítulo III) para o craqueamento da matéria orgânica, obtendo-se assim a quantidade de hidrocarbonetos presentes na rocha. Essas análises permitiram fazer uma avaliação quanto ao tipo de querogênio (dentro de uma classificação química) e quanto ao grau de evolução térmica atingido pela rocha.

1.5.2 - Estágio II

A etapa de extração da matéria orgânica solúvel foi o início da preparação para as análises posteriores. A matéria orgânica solúvel foi extraída mediante a aplicação de

solvente orgânico. O extrato obtido foi submetido à separação pela técnica de cromatografia líquida. Foram geradas três frações: hidrocarbonetos saturados, também chamados alifáticos ou parafinas, hidrocarbonetos aromáticos e aos compostos polares ou NSO (heterocompostos).

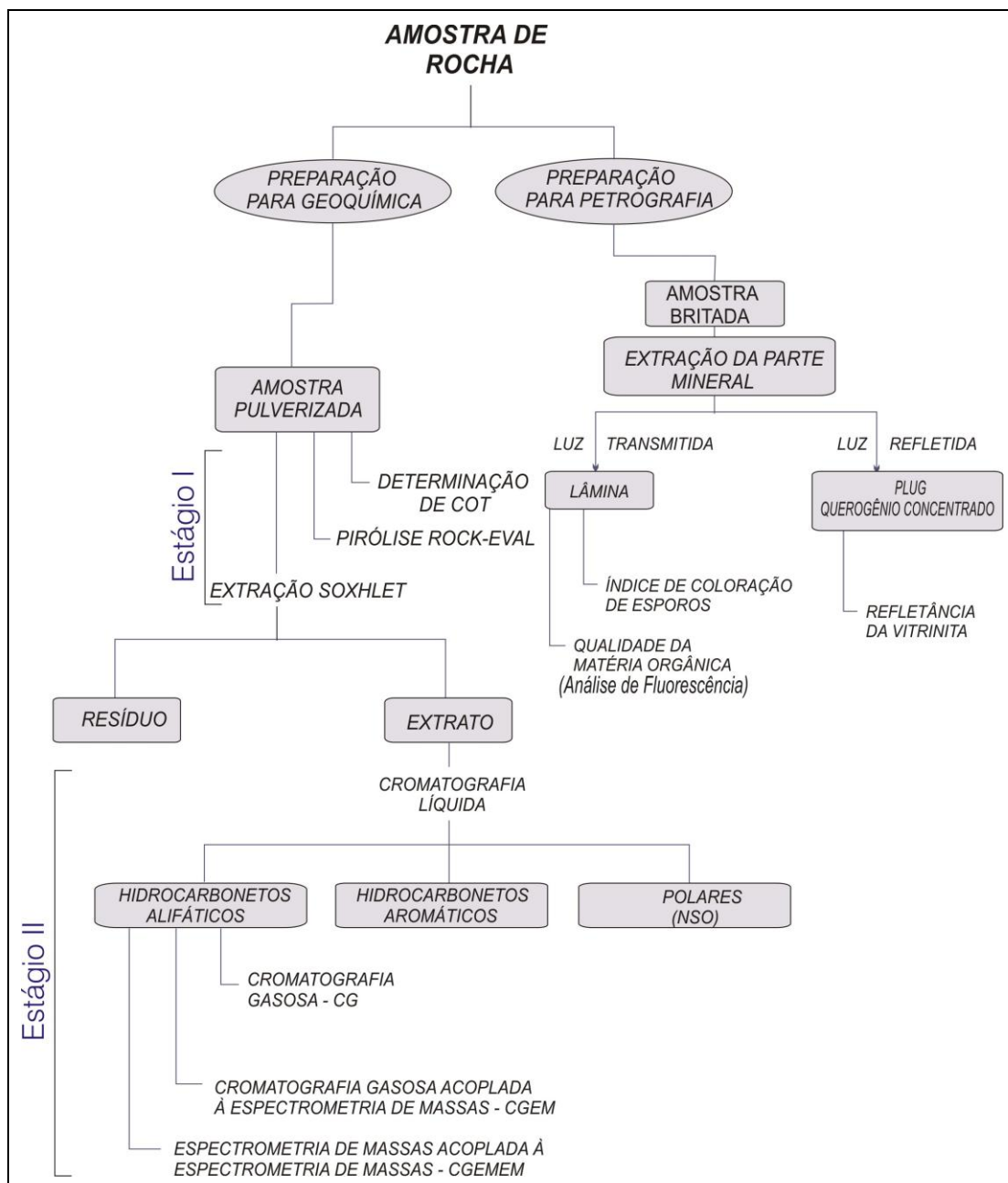


Figura 1.2 – Fluxograma dos caminhos analíticos da amostra no laboratório de petrografia e geoquímica orgânica.

As análises de Pirólises Rock-Eval foram realizadas pelo *Manager Laboratory DGSI*, Texas, e as análises de cromatografia líquida e gasosa, assim como as análises de biomarcadores foram realizados por laboratórios do Centro de Pesquisas e

Desenvolvimento da Petrobrás – Leopoldo Miguez A. de Melo – CENPES e pelo Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Rio Grande do Sul.

A descrição detalhada de cada método analítico utilizado é apresentada no Capítulo III.

1.6 – Compilação e interpretação dos dados analisados

Concomitantemente às etapas anteriormente descritas, foram desenvolvidos os trabalhos de gabinete. Após a análise das lâminas foi feita uma caracterização da distribuição do tipo de matéria orgânica ao longo de todos os poços, estabelecendo-se uma correlação entre tipos semelhantes e diferentes em determinados intervalos das unidades estudadas.

Os resultados analíticos de reflectância de vitrinita, Pirólise *Rock-Eval* e cromatografia foram tratados em *softwares* específicos (p.ex. Minpet série) e em programas gráficos comuns (p.ex. Excel série, Corel Draw série), de forma a permitir a identificação de parâmetros e tendências indicativas (ou não) do potencial das amostras analisadas como rochas geradoras. Essa etapa foi concluída com as interpretações de todos os dados analíticos integrados às informações da literatura, culminando com a redação e confecção da presente tese.

CAPÍTULO II – GEOLOGIA REGIONAL

2.1 - Evolução Geodinâmica da Margem Continental Cubana

O arquipélago cubano é constituído pelo orógeno, sendo sua idade do Eoceno e esta formado por duas margens continentais, Bahamas e Yucatan, e dois arcos vulcânicos, Terreno Zaza do Cretáceo e Terreno Turquino do Paleoceno (Tenreyro *et al.*, 1995). A Orogenia Cubana foi o resultado da colisão frontal entre a placa Norte-americana e a antiga placa do Caribe, esta provavelmente oriunda da fragmentação da placa do Pacífico. A partir do Eoceno Superior, a orogenia cessou quando mudou a interação entre ambas as placas (por colisão oblíqua), desenvolvendo-se no sul de Cuba um sistema de falhas transformantes, denominado Batlet-Caimán. Ainda no Eoceno, o terreno vulcânico e o mar marginal sul que pertenciam à placa Caribe ficaram permanentemente soldados à mega-placa norte-americana (Fig. 2.1).

Para a margem continental Bahamas pode-se considerar que o início da deriva ocorreu a partir do deslocamento conjunto do bloco Yucatan e da América do Sul durante a formação do Golfo do México. Para os arcos vulcânicos, é difícil reconhecer a idade e as etapas de seu desenvolvimento, uma vez que até o momento não se dispõe de datações com resultados confiáveis. Supõe-se que o arco vulcânico Zaza do Cretáceo iniciou-se na seqüência dos arcos primitivos, possivelmente do Neocomiano, que evoluiu de uma composição cálcio-alcálica no Cretáceo Inferior, passando a sub-alcálica com incremento de potássio no Cretáceo Superior. O arco vulcânico do Terciário iniciou-se com uma série tholeítica, evoluindo a uma série cálcio-alcálica, no final do Paleoceno.

Na região do Proto-Caribe dois momentos de colisão são então reconhecidos: a orogenia cubana e orogenia do oriente (Furrazola *et al.*, 1985; Iturralde, 1994). Aparentemente, a orogenia cubana iniciou-se no Campaniano e culminou no Eoceno Médio. Esses eventos tectônicos não se manifestaram com a mesma intensidade e nem ao mesmo tempo nos diferentes setores da placa caribenha.

No território cubano convergem, portando, elementos de diferentes origens, onde a única divisão possível até o momento é aquela que se faz em relação à fase colisional, na qual distinguem-se três períodos: pré-orogênico (antes do Campaniano), orogênico (do Campaniano até o Eoceno Médio-Superior) e pós-orogênico (do Eoceno Superior até o Recente).

No período pré-orogênico, ocorreram dois eventos de sedimentação nas margens continentais, um associado à ruptura no Jurássico Inferior a Médio, e outro associado à deriva continental no Jurássico Superior a Cretáceo Superior.

No Neocomiano, iniciou-se o desenvolvimento das grandes plataformas carbonáticas devido, entre outros fatores, ao baixo nível relativo das águas do oceano em escala global. Nesse período, finalizou-se o movimento relativo do Bloco Yucatan, que levou à formação do Golfo do México.

A partir do Albiano, houve a fragmentação da plataforma carbonática e surgiram os primeiros canais de águas profundas. A retrogradação nas novas plataformas geradas continuou até o Turoniano.

No Coniaciano, perdurou a diferenciação entre as plataformas e as zonas de águas profundas ao sul da ilha de Cuba, chegando, em alguns lugares, a alcançar níveis abaixo da profundidade de compensação dos carbonatos.

Ainda ao sul da Ilha de Cuba, o arco vulcânico Zaza avançou até o norte, gerando a completa subducção da crosta oceânica do Mar Mediterrâneo Americano (Proto-Caribe). No Turoniano, esse arco vulcânico encontrava-se perto das seqüências depositadas sobre a crosta continental afinada por estiramento da margem continental.

No Campaniano, começou a interação entre as margens e o arco vulcânico. Seus primeiros efeitos conduziram a uma elevação da bacia de antepaís, erodindo parte das rochas presentes em águas profundas.

No Eoceno, continuou a formação das montanhas orogênicas e a migração do arco vulcânico na parte norte da bacia de antepaís, formando amplos cavalgamentos, que levaram finalmente à existência de uma grande densidade de estruturas tectônicas na seção sedimentar da margem continental (anticlinais, falhas inversas e/ou duplex). Nesse processo colisional, os ofiolitos tiveram um importante papel, funcionando como planos de cavalgamento. O empilhamento tectônico das unidades da bacia e seu soterramento súbito, para baixo dos arcos de ilha (p.ex. Terreno Zaza), provocaram o aquecimento das rochas geradoras, propiciando a maturação da matéria orgânica e a expulsão dos hidrocarbonetos.

A tabela 2.1 mostra um resumo dos principais eventos tectônicos desenvolvidos ao longo dos 200 milhões de anos (Ma) que antecederam a ruptura do Pangea e as principais feições desenvolvidas na margem continental cubana.

Com todo o tectonismo anteriormente mencionado, a margem continental cubana sofreu uma considerável redução da cobertura sedimentar, passando possivelmente de uma extensão de mais de 300 km para 50-70 km, com um sistema de cavalgamentos tipicamente alpinos. Os deslocamentos laterais dos blocos do embasamento, antes e durante desses cavalgamentos alcançaram centenas de quilômetros. Hoje o embasamento da bacia encontra-se entre 10 e 12 km de profundidade.

Tabela 2.1 – Eventos tectônicos que precederam à ruptura do Pangea e propiciaram o desenvolvimento da margem continental cubana (adaptado de Tereyro, 1995).

TEMPO (ma.)	EVENTOS TECTÔNICOS	PERÍODOS	ACONTECIMENTOS PRINCIPAIS
0 10 20 30 40	Compressão/ Extensão	Pós- orogênico	Movimentos de Cisalhamento Bacias compressoriais Erosão das montanhas e colapso Orogenia do Oriente- Bacia de Yucatan
50 60 70 80 90	Compressão	Orogênico	Grandes cavalgamentos regionais Deposição de pelitos (selantes) na bacia antepaís Colisão do Arco Vulcânico e margens Erosão dos anticlinais e a formação das bacias de antepaís Inundação da plataforma
100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200	Extensão	Pré-orogênico	Canais e plataformas carbonáticas Arco Vulcânico antilhano Grande plataforma carbonática Fim da abertura do Golfo Deriva/ deposição das rochas geradoras da bacia Zonas de águas profundas/evaporíticas Evento salino regional Bacias marinhas Estiramento da crosta continental Bacias continentais Ruptura do Pangea

Ma – Milhões de anos

A Bacia da Margem Continental Cubana é então tectonicamente classificada como uma bacia de antepaís, sendo preenchida por sedimentos meso-cenozóicos e uma seqüência de ofiolitos oriunda dos arcos vulcânicos. Os limites originais dessa bacia ao longo da margem continental são dificilmente reconhecidos.

Atualmente, a margem continental cubana é dividida em domínios tectônicos (Fig.2.1) e o estudo da bacia sedimentar dentro desses domínios é então dificultado pelo baixo grau de conhecimento da orogenia cubana. As rochas pré-orogênicas cubanas estão agrupadas em Unidades Tectono-Estratigráficas-UTE (Fig.2.2) contidas nesses domínios (Echevarria *et al.*,1991; Sánchez *et al.*, 1994), normalmente cavalgadas umas sobre as outras (Fig. 2.3).

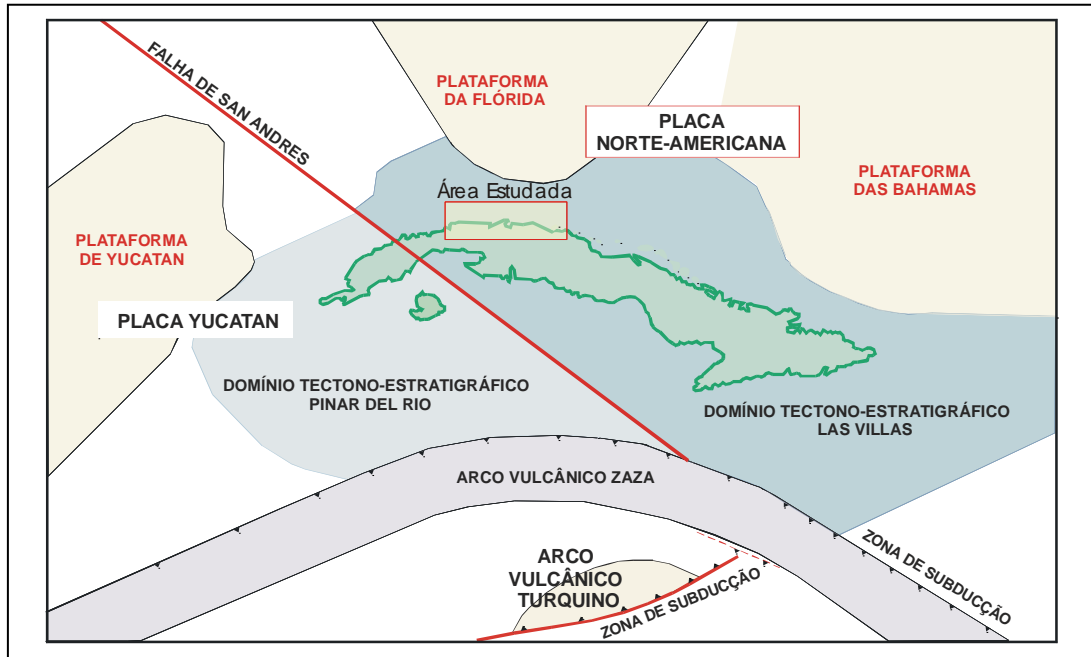


Figura 2.1 – Modelo simplificado dos domínios tectônicos da margem continental de Cuba (Tenreyro,1996).



Figura 2.2 – Disposição geográfica das Unidades Tectono-Estratigráficas (UTE) da margem continental de Cuba (Tenreyro,1996). Ver perfil AB na Figura 2.3.

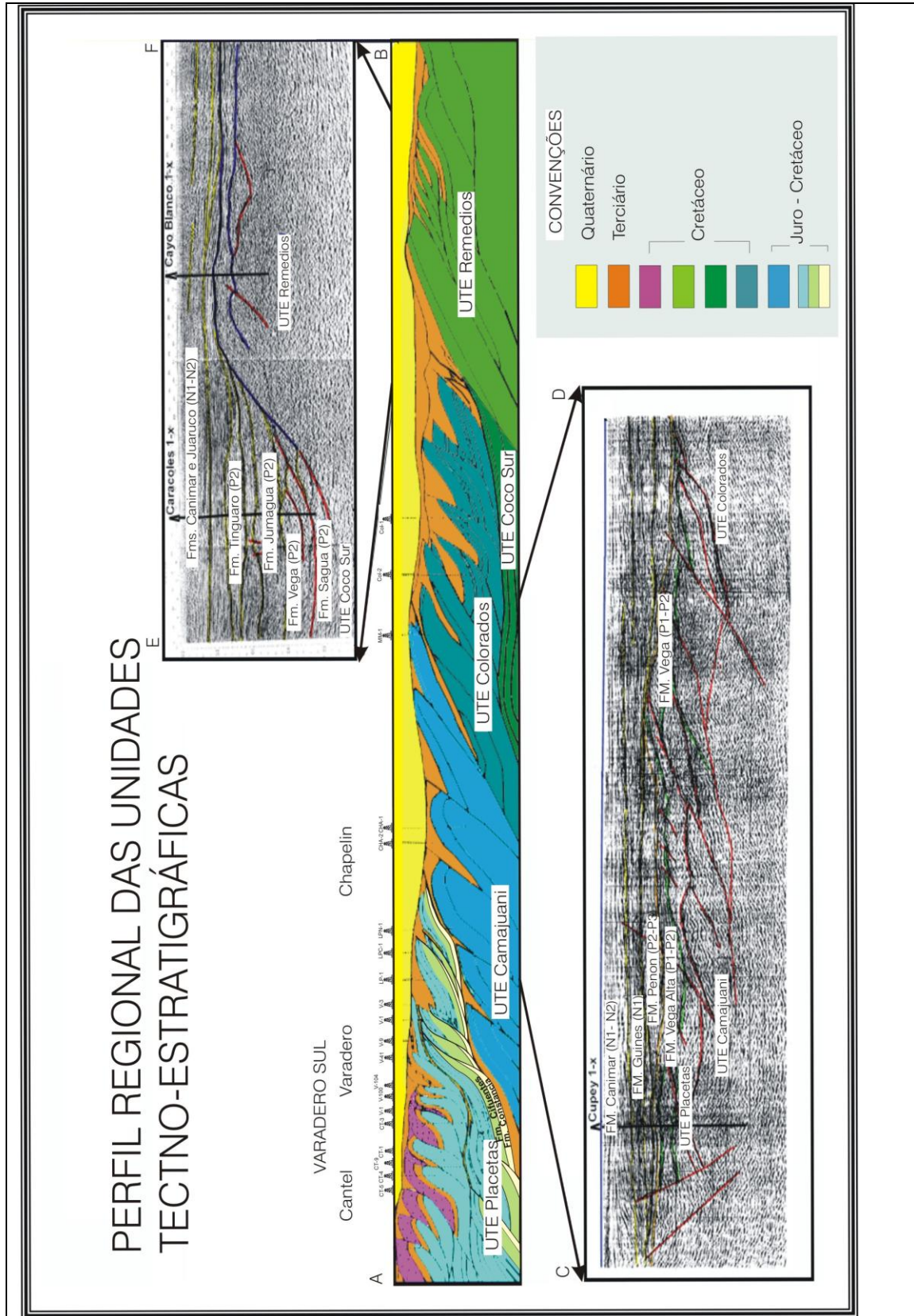


Figura 2.3 – Perfil regional exposto os cavalgamentos das Unidades Tectono-Estratigráficas (UTE) ao longo da margem continental de Cuba, para localizar ver, Fig. 2.2.

No domínio Pinar Del Rio, na Margem de Yucatan são diferenciadas duas UTE (Sánchez *et al.*, 1994): 1. Esperanza, composta por uma seção terrígeno-carbonática de águas profundas; 2. Organos (Fig. 2.2), que corresponde a uma plataforma carbonática de idade Jurássica. No domínio Las Villas, ou Margem das Bahamas, as UTE são representadas por quatro plataformas carbonáticas rasas do Cretáceo (Bahamas, Coco, Remédios e Coco Sur): A. depósitos carbonáticos de talude e águas profundas (Seção Colorados); B. depósitos carbonáticos de águas profundas proximais (Seção Camajuani); C. depósitos carbonáticos de águas profundas distais (Seção Placetas); e D. depósitos terrígeno-carbonáticos de águas profundas (Seção Rosário).

2.2 – Aspectos Tectono-estratigráficos da Área Estudada

A Área de estudo forma parte da Unidade Tectono-Estratigráfica Placetas descrita no item seguinte.

2.2.1 – A Unidade Tectono-Estratigráfica Placetas

A UTE Placetas é a unidade tectono-estratigráfica meso-cenozóica mais conhecida da margem continental cubana, tanto por afloramentos como por dados de subsolo (Fig. 2.4). A esta unidade estão associados os maiores campos petrolíferos de Cuba, descobertos em centenas de poços, alguns de grande profundidade (7.000 m). A UTE Placetas possui uma área de aproximadamente 31.500 km² e, na área estudada, os pacotes sedimentares atingem cerca de 4.000 m de espessura, estando presentes nas seções mais internas da margem continental cubana. Essa UTE é caracterizada pela presença de rochas carbonáticas marinhas e terrígeno-carbonáticas, com abundância de rochas siltico-argilosas.

A estrutura tectônica da UTE Placetas é bastante complexa, com dobras isoclinais, repetições de seqüências sedimentares associadas à falhas de baixo ângulo e amplo desenvolvimento de melange caótica. A UTE Placetas é, portanto constituída de várias camadas superpostas, com ângulos de acamamento que variam de 40° - 90°, até subhorizontais, ao longo de toda a margem continental.

A idade dos sedimentos que compõem a UTE Placetas varia do Oxfordiano-Kimmeridgiano até o Turoniano, sendo seus litotipos recobertos discordantemente por sedimentos sin-orogênicos do Cretáceo Tardio ao Paleoceno (Sánchez, 1993).

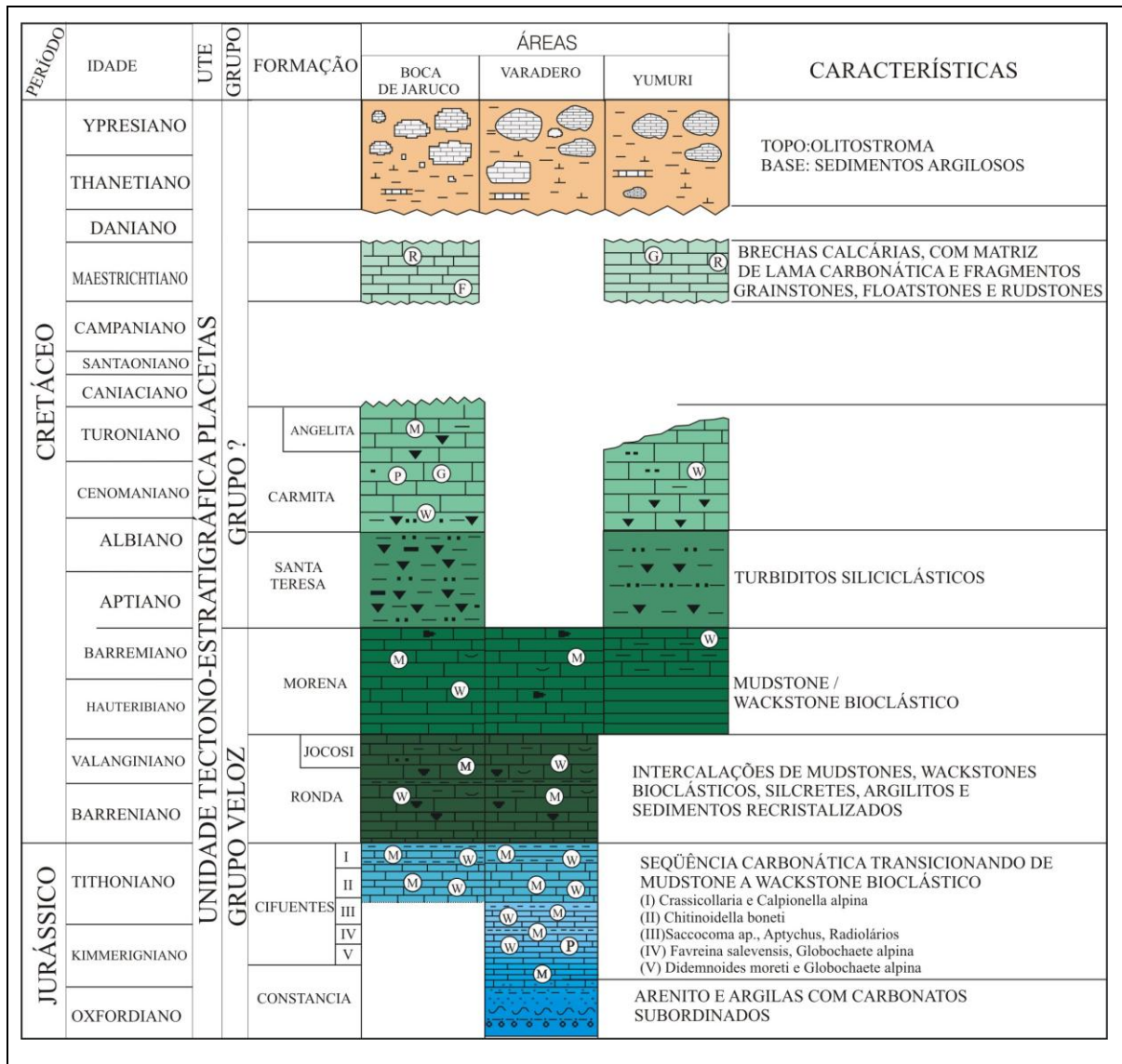


Figura 2.4 – Quadro estratigráfico da Unidade Tectono-Estratigráfica (UTE) Placetas na área de Boca de Jaruco-Varadero-Yumuri (adaptado de Sanchez e Garcia, 1998).

Nessa UTE são reconhecidas as seguintes formações, da base para o topo (Figura 2.4): Constancia, Cifuentes, Ronda, Jocosi, Morena, Santa Tereza, Carmita, Angelita, Amaro Vega Alta, diferenciadas tanto por estudos de superfície como por perfurações de poços profundos (Fig.2.5).

As duas unidades estudadas neste trabalho (formações Constancia e Cinfuentes) também são indicadas como rochas geradoras da bacia de margem continental cubana e compõem a porção basal da UTE Placeta (Fig. 2.4; Fig. 2.5).

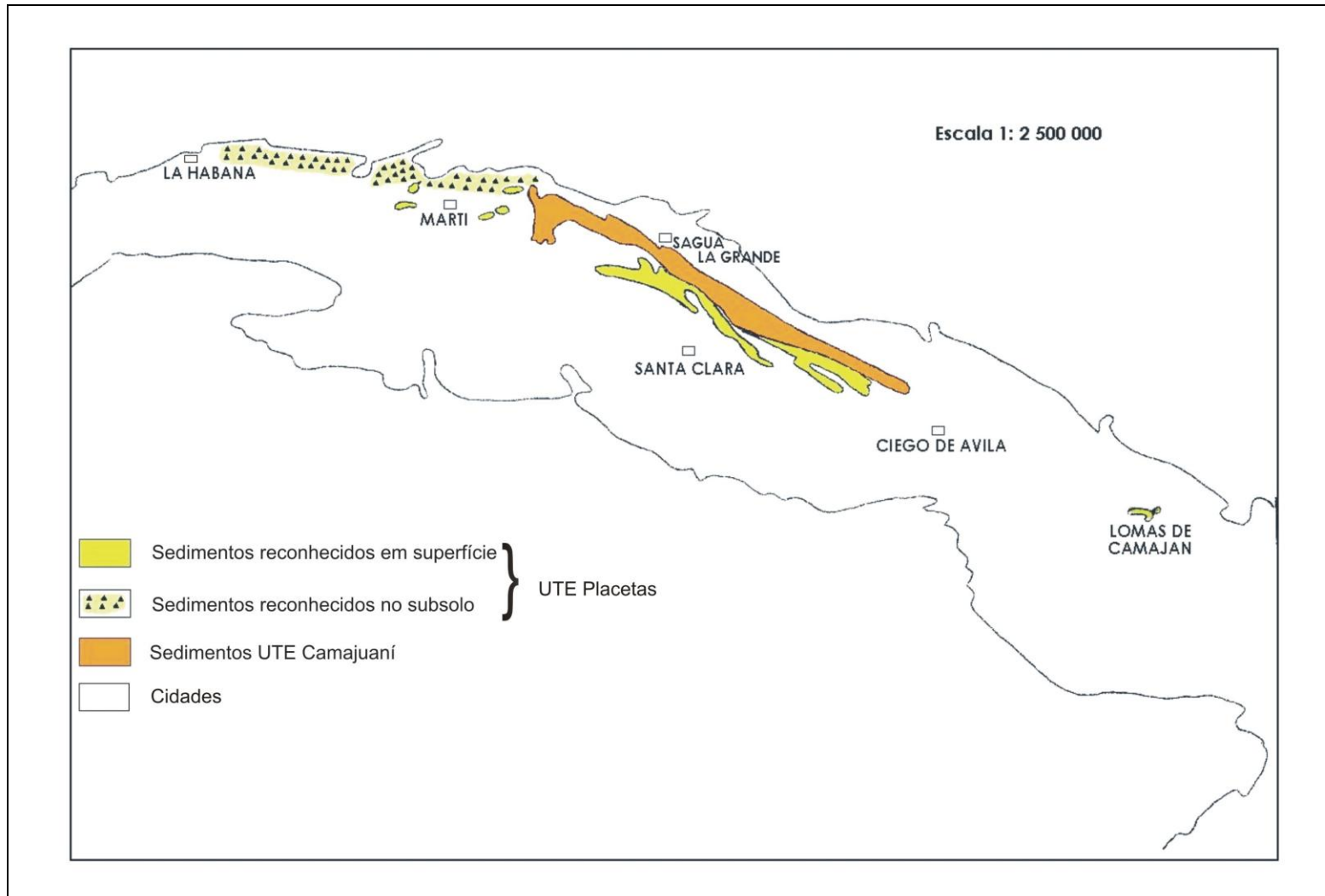


Figura 2.5 – Distribuição dos sedimentos da UTE Placetas reconhecidos no território cubano, modificado de Sánchez, 1996.

2.2.2 - Formação Constancia

A Formação Constancia é considerada a base da UTE Placetas, assim como para a Seqüência Cifuentes, como para todo o Grupo Rancho Veloz que corresponde a alterações de arenitos e argilas, com carbonatos subordinados (mudstone/wackestone) e argilas escuras. Essas intercalações estão deformadas e se caracterizam por uma estratificação laminar marcada por finas lentes de betume. No subsolo, a Formação Constancia é encontrada em vários poços do campo Varadero (Tabela 2.2).

A parte superior da formação corresponde às intercalações carbonáticas dentro das rochas siliciclásticas turbidíticas. A seqüência torna-se cada vez mais terrígena na parte inferior, predominando arenitos e argilas. Na parte inferior da unidade, são encontrados abundantes exemplares de *Globuligerina*, sendo também encontrados (Díaz Collell M.L., 1996) *Crustocadosina semiradiata*, *Colomisphaera nagyí*, *C. carpathica*, *C. aff tenuis*, *Globuligerina oxfordiana*, *Globulígerina spp.*, *Lenticulina sp.*, *Orbiculiforma sp.*, *Cenosphaera sp.* (Tabela 2.2).

Entre os palinórfos encontrados na parte mais inferior da Formação Constancia (Blanco, 1996) encontra-se: *Deltoidospora minor*, *Concavissimisporites variverrucatus*, *Trilobosporites aff. Apiverrucatus*, *Gleicheniidites senoicus*, *Cibaricosporites sp.*, *Cyathidites australis*, *Pilosporites trichopapillosus* entre outros (Tabela 2.2).

Nos campos Boca de Jaruco – Yumuri (BJ-YU), a presença da Formação Constancia ainda é duvidosa (Fig. 2.4). Sua comparação com as seções da área de Varadero não apresenta similaridade. Apenas em um único poço (Boca de Jaruco 3) existe evidência das fácies distais da Formação Constancia. Os microfósseis nessa área estão representados pelas famílias *Stomiosphaeridae* e *Cadosinidae*.

2.2.3 - Formação Cifuentes

Sobrepondo a Formação Constancia, aparecem mudstones, packstones/wackestones com estratificação laminar, intraclastos de pelóides e algumas dolomitas. A origem interpretada para esses litotipos é de um ambiente marinho com bioturbação, numa zona nerítica interna, denominado transicional do Kimmeridgiano, com características diferentes da Formação Cifuentes. São verificados nessas rochas os gêneros de *Ophthalmidium sp.* e foraminíferos aglutinados (Tabela 2.2).

No subsolo, a Formação Cifuentes é encontrada em todos os campos de exploração, desde Via Blanca até Varadero (Fig. 2.4). Essa unidade é representada por

seções carbonáticas ligeiramente argilosas, com alternância de micritos, biomicritos, margas e betumem solido. A estratificação é laminar; as camadas possuem ângulos de basculamento entre 30° e 70°, alcançando 90° em alguns testemunhos. As rochas em geral apresentam-se fraturada e por vezes bastante brechadas.

A seção inferior dessa unidade corresponde ao Kimmeridgiano, com uma associação de *Globochaete alpina*, *Didemnoides moreti* e algas. O ambiente de deposição interpretado corresponde à zona nerítica interna.

Na parte superior da Formação Cifuentes, os litotipos carbonáticos contêm uma assembléia de microfósseis com *Saccocoma sp.*, Radiolarios e *Aptychus* de idade Tithoniano Inferior. A litologia inclui mudstones, wackestones e argilitos siliciclásticos, indicando que o ambiente nerítico variava para condições mais profundas.

A Bacia da Margem Continental Cubana continuou subsidindo com o tempo geológico e no Tithoniano Médio-Superior foram depositados litotipos carbonáticos com uma associação de microfósseis, constituída por *Chitinoidella sp.*, *Saccocoma sp.* e outras espécie do gênero *Crasicollaria* e espécie *Calpionella alpina*. A litologia do topo da Formação Cifuentes é composta por mudstones calcários, wackestones, packstones e grainstones, argilitos e carbonatos cristalinos (dolomíticos), indicando um paleoambiente de zonas batiais.

Tabela 2.2 – Descrição das características das formações Constanica e Cifuentes, modificado de Sanchez, 1994.

Formações		Idade	Fácies	Oriococenos	Ambiente de Sedimentação	Espessura	Observações
Cifuentes	Tithoniano	I		<i>Crassicollaria sp</i> , <i>Calpionella alpina</i> , <i>Radiolários</i>	Batial (prof. >200m) Anóxico	30 m (Placetas Central)	
		II		<i>Chitinoidea</i> , <i>Saccocoma sp.</i> , <i>Radiolarios</i>	Batial (prof. >200m) Anóxico	20-30 m (Boca de Jaruco) 100m	
		III		<i>Saccocoma</i> , <i>Aptychus</i> , <i>Radiolários</i>	Nerítico Externo (prof. 100-200m), ambiente Anóxico;	350 m (Boca de Jaruco) 50-100m (Placetas Central)	Fácies transicional de águas rasas a profundas.
	Kimmeridgiano	IV		<i>Favreina salavensis</i> <i>Globochaete alpina</i>	Nerítico Interno (prof. 0-50 m) anóxico	Em Placetas Occidental >50m	A presença de <i>Favreina</i> está condicionada a ambiente protegido
		V		<i>Globochaete alpina</i> , <i>Didemnoidea moreti</i>	Nerítico Interno (prof. 0-50m) Anóxico	Em Placetas Central 200-700 m Boca de Jaruco (200-400 m)	Em Placetas central foi observada só <i>Cadosinidae</i> por profundidade.
Constancia	Kimmeridgiano		Gastrópodos, Dinoflagelados, palinóforos	Nerítico médio (prof. 50-100m), ambiente anóxico;		~ 100m	Fauna Piritizada
	Oxfordiano		<i>Cadosinidae</i> , <i>Globuligerina</i> , <i>Radiolários</i> , <i>Ammonites</i>	Parte inferior, águas rasas, perto da costa.			

CAPÍTULO III – MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1 – INTRODUÇÃO

Tanto na petrografia, quanto na geoquímica orgânica, tipos diferentes de métodos analíticos enfocam o conteúdo orgânico das rochas sob seus diferentes aspectos: quantidade de matéria orgânica, tipo ou qualidade da matéria orgânica e grau de evolução térmica atingido por ela.

As amostras de rochas sedimentares (a serem analisadas no que diz respeito ao seu conteúdo orgânico) devem ser submetidas a processos de preparação, de forma que as análises possam ser realizadas adequadamente, e os resultados obtidos sejam confiáveis. Tais processos dependem do tipo de análise a ser efetuada - do conteúdo total de matéria orgânica da rocha, da sua porção solúvel ou da sua porção sólida - e do tipo de amostra analisada - calha, testemunho ou afloramento. Para maior confiabilidade dos resultados, é essencial que se tenha um controle em todas as etapas que envolvem desde a amostragem até todos os passos existentes dentro de cada método analítico. Desse modo, este capítulo apresentará uma descrição detalhada de todos os métodos analíticos utilizados, desde o processamento das amostras até as análises propriamente ditas.

3.2 – MÉTODOS ÓPTICOS

A matéria orgânica isolada de uma rocha sedimentar, após a dissolução de sua matriz mineral por acidificação, primeiramente por ácido clorídrico e posteriormente por ácido fluorídrico, é identificada através de dois métodos: utilização da luz transmitida, luz refletida.

Em luz refletida a matéria orgânica é dividida em grupos de macerais (ICCP, 1971): Os macerais são remanescentes de plantas carbonificadas as quais representam forma e/ou estrutura ainda preservada no estágio do carvão betuminoso (grau de evolução térmica) ou ainda produtos da degradação os quais a origem vegetal não pode mais ser reconhecida.

Há três grupos básicos de macerais, que são: a vitrinita derivada da carbonificação do tecido da madeira. A liptinita é derivada de resinas, esporos, cutículas e partes enceradas de vegetais. E a inertinita, que tem mesma origem da vitrinita, mas sofreu oxidação antes da deposição.

3.2.1 – Preparação das amostras pela análise em luz transmitida

As amostras de testemunho foram trituradas e peneiradas em uma peneira de 7 mesh (2,83mm), sendo desprezados os fragmentos retidos entre as peneiras de 9 mesh (2,0mm) e de 48 mesh (0,297mm).

A parte coletada foi separada sob lupa binocular, sendo retirados os fragmentos de contaminantes e de tipos de rocha sem interesse para análise orgânica. Quando a amostra apresentava óleo de perfuração ou de formação, utilizava-se a lavagem com solvente orgânico diclorometano, no Soxhlet. A partir desse processamento, pode-se então confeccionar as lâminas delgadas ou seções polidas para análises de petrografia orgânica.

Para a confecção de lâminas delgadas a amostra foi acidificada com ácido clorídrico (HCl - 25 %) para eliminação de carbonatos, neutralizada e decantada. Em seguida, a amostra foi atacada com ácido fluorídrico (HF - 40 %) para eliminação dos silicatos e novamente neutralizada e decantada (Fig. 3.1). O concentrado de matéria orgânica obtido foi passado em uma peneira de 12 mesh (1,68mm), decantada e transferida para um tubo de ensaio de 50 ml, devidamente etiquetado.

Posteriormente, adicionou-se cloreto de zinco ($ZnCl_2$ densidade $1,95g/cm^3$) à fração sólida dessa porção, que foi agitada e deixada por 12 horas em descanso, retirando-se o material sobrenadante. A parte sobrenadante foi transferida para um tubo com água destilada e levemente acidificada com HCL para evitar a floculação do material orgânico.

Finalizada a eliminação do $ZnCl_2$, realizada com água destilada e sob processo de decantação, o material concentrado foi destinado à confecção das lâminas para estudo de palinofácies do conteúdo orgânico.

3.2.2 - Preparação das lâminas

Para a preparação das lâminas foi retirada uma alíquota do material orgânico e colocada em uma lamínula de vidro (32 x 24 mm) e espalhada, utilizando-se de uma gota de água destilada, colocado-se em seguida o material para secar em chapa aquecida a 37°C. Após a secagem do material, este foi colocado sobre uma lâmina de 24 x 76 mm utilizando-se duas gotas de Entellan-Merck para a colagem. Após a secagem, fez-se a limpeza, eliminando-se o resíduo das bordas.

O resto do material foi destinado à confecção de *plugs* para análise microscópica em luz refletida.

3.2.3 – Análise Quantitativa em luz transmitida

Na contagem dos componentes da matéria orgânica particulada foram considerados até 500 partículas por Lâmina. A cobertura da Lâmina foi feita com a utilização

de um retículo cruzado graduado em ocular de 10x e objetiva de 25x. Foram consideradas as partículas que passaram diretamente sobre o retículo, exceto aquelas com tamanho inferior a 10 μm . Os dados de contagem foram registrados manualmente em folhas de contagem obedecendo à classificação conforme Tyson, 1995.

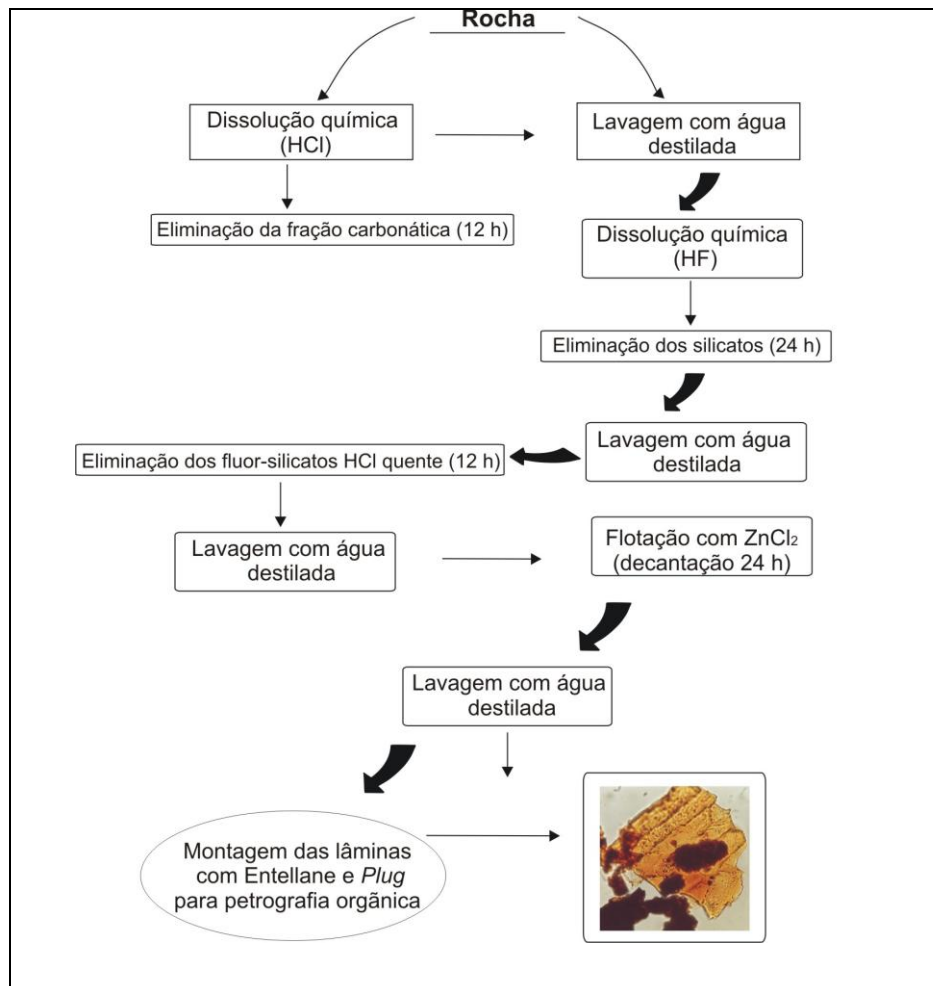


Figura 3.1 - Preparação das amostras para análises de Palinofácies e Petrografia Orgânica.

3.2.4 – Medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE)

A técnica de avaliação do grau de maturação térmica da matéria orgânica total, através do índice de coloração de esporos (ICE), é baseada nas diferenças das colorações de esporos e polens, sendo diretamente relacionadas às elevações de temperaturas que ocorrem com o aumento da profundidade de soterramento da rocha, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura.

As primeiras pesquisas para utilizar a variação de coloração de esporos e polens como uma indicação do estágio de maturação térmica, observando uma variação da

coloração das partículas desde o amarelo até o marrom escuro, foram realizadas por Gutjahr (1966).

Staplin (1969) introduziu a técnica do Índice de Alteração Térmica (IAT), a qual é baseada nas mudanças de coloração da matéria orgânica em relação ao nível de evolução térmica dos sedimentos. O IAT apresenta uma escala de 1 a 5.

Barnard *et al.*, (1981), apresenta uma escala de 1 a 10 (Fig. 3.2) em intervalo de 0,5 e foi designado para dar linearidade com o aumento da profundidade e temperatura. Barnard *et al.* 1981 utilizou o gráfico de tempo, temperatura e maturação para avaliar os resultados das análises do índice de coloração dos esporos (ICE), assim como os de reflectância da vitrinite (Ro), considerando a idade da rocha analisada (ver González, 2002).

As medidas do Índice de Coloração de Esporos (ICE) foram determinadas sobre lâminas palinológicas em microscopia de luz transmitida. Para a calibração das medidas do índice de coloração foram utilizadas as lâminas-padrão da Robertson Research Limited.

Na análise dos constituintes orgânicos com luz transmitida foi utilizado o microscópio Leica, com aumentos de 25x, 40x, 100x. As fotos micrografias foram registradas na câmara digital Leica Q Win (*Microsystems Imaging Solutions Ltd*) acoplada ao microscópio Leica MPV-SP- IV, com lâmpada halogênica de 100 w (12V) e de mercúrio, do tipo HBO (100 w).

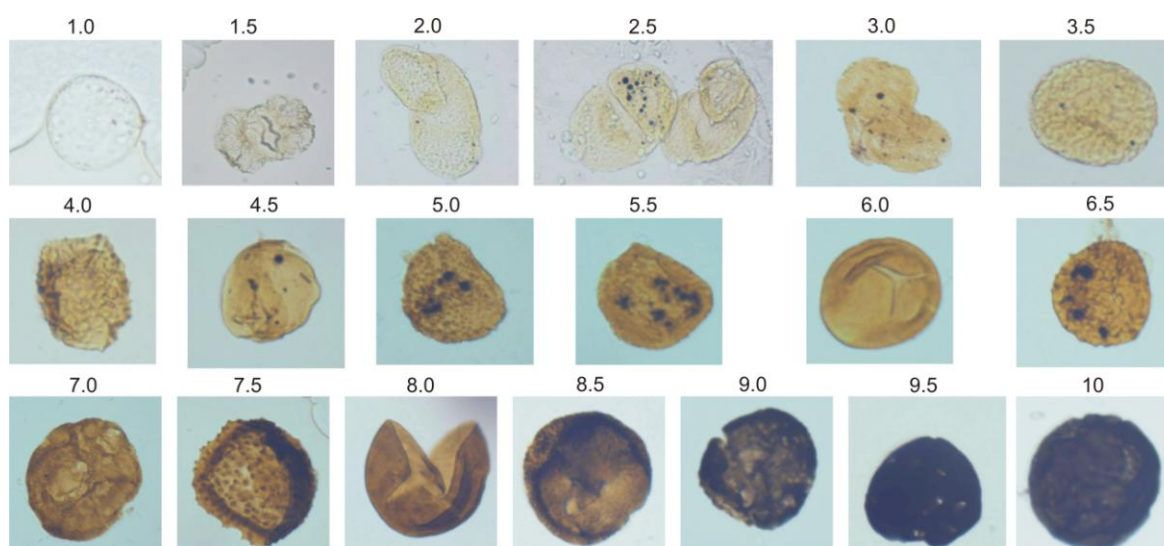


Figura 3.2 - Índice de Coloração de Esporos (ICE) (Robertson Research Limited).

3.2.5 - Preparação das amostras pela análise em luz refletida

Para a confecção da seção polida (*plug*), na qual são realizadas as medidas de reflectância da vitrinite, utilizou-se uma alíquota de querogênio concentrado, obtida pelo

processo anteriormente descrito. O método da preparação das amostras encontra-se em Blanco (2002).

3.2.5.1 – Análise em Luz refletida

A microscopia em luz refletida foi efetuada em microscópio Leitz, utilizando luz branca não-polarizada incidente (produzida por lâmpada de halogênio 100W / 12 V), óleo de imersão com índice de refração $n = 1,518$ a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (luz monocromatizada a 546 nm), e objetiva 50 x / 0,85 Pol óleo e ocular Periplan 10x.

Para aperfeiçoar a confiabilidade da refletância da vitrinita, foi levantado o maior número possível de medidas de refletância da vitrinita durante a análise, efetuando-se medições em todas as partículas com características adequadas à reflectometria, tais como: textura homogênea, ausência de oxidação, polimento perfeito e ausência de inclusões.

As fotomicrografias ópticas foram realizadas no microscópio leica MPV-SP, com Câmara Digital Leica (DFC280) acoplada, do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do departamento de Geoquímica da UFRGS.

3.2.6– Análise qualitativa da matéria orgânica através da fluorescência em luz refletida

A identificação dos diferentes componentes da matéria orgânica particulada foi baseada no sistema de classificação proposto por Tyson (1995).

A análise qualitativa dos componentes da matéria orgânica foi realizada em lâminas organopalinológicas utilizando técnicas de microscopia óptica com excitação em luz azul - fluorescente em aumentos de 250 e 400 e 1000x. Esta análise visa determinar o estado de preservação e a natureza dos palinomorfos, dos fitoclastos e da matéria orgânica amorfa. Os padrões de medida de fluorescência adotados seguem a escala de Tyson (1995), mostrados na tabela. 3.2.

A fluorescência de componentes orgânicos de rochas sedimentares é o resultado da emissão rápida de energia luminosa quando os elétrons excitados de um átomo que têm sido estimulado a ocupar orbitais de energia mais elevados retornam ao seu estado fundamental.

A aplicação da fluorescência em estudos da matéria orgânica sedimentar teve início com a publicação do trabalho de Schochardt (1943) sobre petrologia de carvão betuminoso, sendo posteriormente estendida a estudos de rochas sedimentares carbonosas por Jacob (1961). A microscopia refletida acoplado com fluorescência é muito útil no detalhamento da classificação da matéria orgânica não-humica (matéria orgânica liptinitica), pois este tipo de

material apresenta certa dificuldade de identificação em outras técnicas de microscopia (luz transmitida e luz refletida branca).

Segundo Tissot & Welte (1984), a fluorescência é uma técnica utilizada para a identificação de material liptínico. Esta técnica pode ser empregada para diagnosticar os macerais do grupo liptinita, assim como matéria liptínica amorfa, constituindo-se em um dos melhores métodos para a visualização de partículas de algas ou degradação microbiana. Outra maneira de utilizar a fluorescência é a determinação do nível de evolução térmica do querogênio pela estimativa da intensidade e cor de fluorescência

O estudo das amostras sob luz azul, além de auxiliar no reconhecimento dos constituintes orgânicos, é utilizado para a observação da autofluorescência como parâmetro indicador do grau de evolução térmica da rocha. Para isso, são observados os esporos, alginita, resinita, que apresentam uma variação de cores de fluorescência correlacionáveis aos outros parâmetros de medidas do grau de evolução térmica. As cores verificadas variam normalmente do verde (490 nm) ao vermelho (670 nm).

A coloração visual de fluorescência pode ser usada em uma forma muito similar à coloração dos palinomorfos em microscopia de luz branca transmitida (ICE). Podem ser correlacionáveis à fluorescência com os valores de refletância de vitrinita (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Correlação da fluorescência com os valores de refletância de vitrinita.

Coloração amarela:	imatura
Coloração laranja:	maturação inicial (% Ro < 0,7)
Coloração marrom:	matura (%Ro > 07 < 1,2)

Correlacionando a cor do microplâncton marinho com a dos esporos continentais, pode-se observar que no microplâncton orgânico imaturo, a coloração do mesmo mostra uma fluorescência mais esverdeada e mais intensa que os esporomorfos. Os esporomorfos apresentam uma coloração de fluorescência mais variável. A intensidade de fluorescência dos palinomorfos é maior que a apresentada pela matéria orgânica amorfa.

Segundo Tyson (1993), elevados percentuais de matéria orgânica amorfa com fluorescência são reflexo, principalmente, do aumento do nível de preservação dentro de condições redutoras e, em menor extensão, indicam uma sedimentação afastada da fonte ativa dos componentes terrestres.

A coloração visual de fluorescência pode ser usada também na matéria orgânica amorfa (M.O.A.). O estado de preservação da M.O.A. é importante na caracterização de condições deposicionais e na determinação do potencial de hidrocarbonetos, podendo ser avaliado através da utilização de luz fluorescente azul. Desta forma, a intensidade e coloração da fluorescência da matriz de partículas amorfas heterogêneas podem ser medidas através de padrões de intensidade de fluorescência (Tabela 3.2).

As amostras analisadas sob excitação de luz azul foram as mesmas lâminas utilizadas para determinar o Índice de Coloração de Esporos. Para observação da fluorescência da matéria orgânica presente nas amostras, utilizou-se como fonte de luz uma lâmpada de mercúrio HB-200 W, em microscópio Leica MPV-SP, com filtro de excitação BG12, em espelho dicróico, e um filtro de proteção para os olhos.

As fotomicrografias ópticas foram realizadas no microscópio leica MPV-SP, com Câmara Digital Leica (DFC280) acoplada, do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do departamento de Geoquímica da UFRGS, em aumentos 250x, 400x ou 1000x, em luz branca transmitida e luz azul incidente. As imagens digitais e as estampas foram editadas no programa de Corel Draw 12.0.

Tabela 3.2 - Critérios ópticos para avaliação do estado de preservação do querogênio. Padrões de intensidade de fluorescência adotados (Tyson, 1995).

Escala Numérica	Características da matéria orgânica em fluorescência
1	A matéria orgânica se apresenta completamente sem coloração de fluorescência, exceto alguns raros palinórfos fluorescentes, especialmente algas ou cutículas. a. Matéria orgânica amorfa muito rara (< 5 %)/ausente. b. Matéria orgânica amorfa presente (comum a abundante).
2	A maioria dos palinórfos apresenta fluorescência, porém a matriz da matéria orgânica amorfa autóctone (derivada do plâncton) permanece predominantemente sem fluorescência. a. Palinórfos exibem fluorescência amarelo-laranja fraca (esmaecida), b. Palinórfos exibem fluorescência verde-amarelada.
3	A maioria dos palinórfos apresenta fluorescência; a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência fraca.
4	A matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência moderada e heterogênea (visível, porém claramente de menor intensidade que os palinórfos <i>in situ</i>).
5	A matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência forte e heterogênea (intensidade próxima aquela dos palinórfos <i>in situ</i>).
6	A matriz da matéria orgânica amorfa exibe coloração de fluorescência muito forte e mais homogênea, brilho amarelo, como as telalginitas.

3.3 – MÉTODOS GEOQUÍMICOS

3.3.1 – Preparação das Amostras

Todas as amostras de testemunhos submetidas às análises geoquímicas foram inicialmente trituradas e peneiradas em peneira de 7mesh (2,83mm), coletando-se 25g dos fragmentos retidos entre as peneiras de 7 e 9 mesh (2,0mm). A parte coletada foi separada sob lupa binocular, da qual foram retirados os fragmentos de contaminantes e de tipos de rocha sem interesse para a análise orgânica (arenitos, calcarenitos, rochas ígneas, etc), similarmente ao procedimento descrito para a preparação da amostra para petrografia orgânica. Em seguida, as amostras foram pulverizadas em recipiente de ágata e passadas em peneiras de 80 mesh (0,177mm) para homogeneização.

3.3.2 – Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) dá-se através do teor de carbono orgânico presente na rocha. Nesta análise, é utilizado o aparelho WR-12 da firma LECO, A matéria orgânica por combustão, é convertido a CO_2 sendo este analisado por detector de condutividade térmica, devidamente calibrado.

A rotina analítica compreende os seguintes passos:

1. Pesar cerca de 0,25 g da amostra pulverizada, em cadinho poroso de porcelana;
2. Lavar a amostra com solução de HCl para remoção de carbonatos;
3. Lavar a amostra com água para remoção dos resíduos da solução ácida;
4. Deixar a amostra secar de um dia para outro ao ar livre;
5. Efetuar a análise utilizando sistema calibrado.

O COT obtido é expresso em % em massa em relação a massa da amostra.

3.3.3 – Pirólise *Rock-Eval*

A Pirólise *Rock-Eval* corresponde ao método físico-químico mais usado pela indústria do petróleo para caracterizar os tipos de querogênio e avaliar o potencial gerador das rochas geradoras. Consiste em uma simulação laboratorial do processo natural de geração de hidrocarbonetos.

Para esta análise, é utilizado o equipamento *Rock-Eval* II. A amostra é aquecida em uma atmosfera inerte de 300-550°C, utilizando gás hélio como gás carreador por aproximadamente 21 minutos. Os hidrocarbonetos e o CO_2 liberados foram medidos, respectivamente, por detectores de ionização em chama e de condutividade térmica. Os resultados são expressos em mg HC (hidrocarbonetos) / g de rocha ou mg CO_2 /g de rocha (Fig. 3.3). Os hidrocarbonetos liberados até 350°C correspondem ao pico S_1 e representam os hidrocarbonetos livres na rocha; hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico do querogênio entre 350 e 550 °C correspondem ao pico S_2 e representam o potencial de geração de hidrocarbonetos; valores de $T_{\text{máx}}$. representam a temperatura na qual ocorre máxima liberação de hidrocarbonetos (altura máxima do pico S_2); dióxido de carbono liberado entre 250 e 390°C representa a quantidade de oxigênio presente no querogênio (pico S_3).

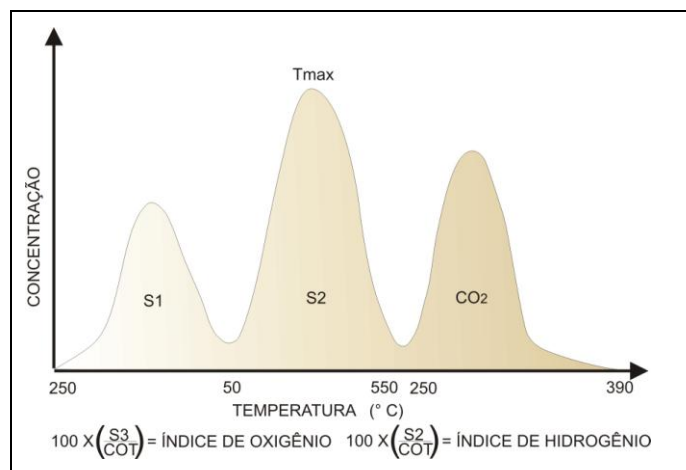


Figura 3.3 – Picos correspondentes aos hidrocarbonetos livres (S1), dos produzidos pelo craqueamento do querogênio (S2) e pelo CO₂ liberado da matéria orgânica (S3). Espitalié (1977).

As relações $(S_2/\text{carbono orgânico total}) + 100$ e $(S_3/\text{carbono orgânico total}) \times 100$ fornecem, respectivamente, os valores dos índices de hidrogênio (IH em mg de hidrocarbonetos/ g de COT) e oxigênio (IO em mg de CO₂/ g de COT). A rotina analítica compreende os seguintes passos:

1. Pesquisar a amostra pulverizada, conforme os valores de COT:

COT (% em massa)	massa (mg)
<3,0	100
3,0 – 7,0	50
7,0 – 12,0	30
12,0 – 20,0	10
>20,0	1

2. Colocar a amostra em cadinho de aço;
3. Fazer a programação do aparelho;
4. Efetuar análise utilizando sistema previamente calibrado;

Os resultados analíticos da pirólise relacionados com o conteúdo de COT fornecem parâmetros que inter-relacionados, permitem a discriminação do querogênio (Espitalié *et al.*, 1977; Tissot e Welte, 1984). As razões entre o Índice de Hidrogênio (IH) e o Índice de Oxigênio (IO) possibilitam o estabelecimento de relações de equivalência, que são utilizadas para discriminação da composição do querogênio, pela adaptação do diagrama de Van Krevelen.

3.3.4 – Análise do extrato de rocha por técnica de cromatografia líquida preparativa e Gasosa

Em este trabalho 44 amostras foram selecionadas para serem analisadas por cromatografia. Das mesmas, 18 foram realizadas pelo Laboratório do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás – Leopoldo Miguez A. Melo – CENPES (González M. B., 2002); as restantes foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.3.4.1 - Extração dos hidrocarbonetos

A extração do betume da amostra, gerado na diagênese inicial ou pelo craqueamento do querogênio (Vandenbrocke *et al.*, 1993), é a fase analítica que precede os métodos cromatográficos de análise gasosa. Consiste, basicamente, no processo de solubilização do betume contido na amostra pulverizada, através do fluxo contínuo de solvente orgânico.

A quantidade de amostra requerida para a extração está relacionada ao tipo e riqueza orgânica da rocha. Aproximadamente 50mg de extrato orgânico são necessárias para a realização dos procedimentos analíticos acima mencionados, o que pode ser obtido pelos valores de S1, derivados da análise de Rock-eval Pirólise.

Desta forma 25 g de amostra foram extraídos com solvente diclorometano em aparelhagem Soxhlet, utilizando cartuchos pré-extraídos. O período de extração variam de 24 a 72 hora de modo que o extrato apresentasse coloração incolor no sifão. O extratos obtidos, após filtragem, foi concentrado em evaporador rotatório (T= 51 °C), transferidos para frascos de 6 mL (pré-tarados) submetidos a concentrações sob leve fluxo de nitrogênio. Após as frações forem mantidas em dessecador até obtenção de peso constante, sendo a massa do extrato obtida, expressa em mg de extrato por kg de amostra extraída.

3.3.5 – Cromatografia líquida preparativa

A cromatografia líquida preparativa tem o objetivo de isolar frações puras de classes de compostos químicos do extrato, para posterior análise qualitativo e/ou quantitativo.

No presente trabalho, foram obtidas três frações (hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares), utilizando o sistema de Cromatografia líquida de media pressão (Médium Pressure Liquid Chromatography – MPLC), com coluna de sílica/alumina e eluente hexano.

3.3.6 – Cromatografia a Gás

A análise das frações de hidrocarbonetos saturados obtida pela técnica MPLC, foi submetida a análise de cromatografia gasosa com detector de ionização em chama e com detector de massas para identificações e quantificações dos hidrocarbonetos *n*-alcano, isoprenóides, hopanos e esteranos.

A técnica cromatográfica consiste na distinta interação dos componentes de uma amostra frente a duas fases imiscíveis, uma denominada de estacionária e outra de móvel. Quanto maior a interação com a fase estacionária, maior a retenção e conseqüentemente maior tempo de permanência na coluna. A fase móvel pode ser um líquido (cromatografia líquida) ou um gás (cromatografia gasosa).

A análise dos hidrocarbonetos *n*-alcanos e isoprenóides, foi realizada em um cromatógrafo a gás (Agilent 6890), equipado com injetor *split/splitless*, detector de ionização em chama, coluna capilar de fase 5 % fenilmetilpolisiloxano (30mX 0,25mm X 0,25 µm), gás carregador hidrogênio (1,3 mL/min) e estação de tratamento. As condições de análise foram: temperatura do injetor e detector de 290 °C; programação do forno de 40 °C por 2 min, seguido de taxa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final de 290 °C e isoterma de 20 min; um microlitro de amostra injetado no modo *splitless*. A análise quantitativa foi realizada pela técnica de padronização interna, utilizando os padrões de *n*-alcanos C16 e C24 perdeuterados.

Para a análise dos hidrocarbonetos hopanos e esteranos, um cromatógrafo a gás (Agilent 6890) equipado com injetor *split/splitless*, coluna capilar de fase 5% fenilmetilpolisiloxano (30mX 0,25mm X 0,25 µm), gás carregador Hélio (1,0 mL/min), detector de massas quadrupolo (Agilent 5973), ionização por impacto eletrônico de 70V e foi utilizado estação de tratamento. Um microlitro de amostra foi injetado no modo *splitless* a temperatura de 290 °C, e analisado nas condições de forno de 190 °C por 1,5 min, seguido de taxa de aquecimento de 2 °C./min até 290 °C e isoterma de 15 min. O detector de massas operou no modo de monitoramento de íons (SIM, com os seguintes íons monitorados: m/z 191 e m/z 217.

Os resultados obtidos são perfis cromatográficos (cromatogramas) e relatórios com valores das áreas integradas dos picos e algumas razões entre compostos.

O perfil cromatográfico que registra a distribuição das parafinas normais, ramificadas e cíclicas, não revela, entretanto, a estrutura ou a massa molecular dos compostos, sendo necessário realizar, para esse intento, uma análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.

3.3.7 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Um detalhamento maior das frações separadas pela cromatografia líquida é feito pelas análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGEM).

3.3.7.1 - Sistema CGEM

O sistema CGEM utilizado consiste de um cromatógrafo a gás conectado a um espectrômetro de massas, controlados por computador para aquisição e edição de dados. O emprego do mesmo constitui uma das maneiras mais efetivas para a separação e identificação de compostos.

O espectrômetro de massas, por sua vez, é constituído basicamente por uma fonte de íons (câmara de ionização por impacto de elétrons), um analisador de massas e um detector (elétron-multiplicador). O princípio da técnica é fundamentado na capacidade do espectrômetro de massas de discriminar íons moleculares, produzidos pelo bombardeio de elétrons, de acordo com a razão massa/carga (m/z) de cada composto. Os vários compostos, separados de acordo com as diferentes velocidades de deslocamento na coluna cromatográfica, resultam em diferente tempo de retenção. A separação dos compostos depende principalmente dos seus pontos de ebulição, dentre outras propriedades dos compostos e da coluna. Cada composto é bombardeado com elétrons de alta energia, que ionizam as moléculas pelo choque, imprimindo-lhes assim uma carga positiva. Dessa maneira formam-se íons moleculares e vários fragmentos iônicos.

Os íons formados têm massas diferentes e, portanto, a relação massa/carga também diferente, podem ser separados por um campo magnético ou através de um quadrupolo. Os íons separados são transmitidos para um detector onde são registrados. Tal procedimento permite ao instrumento monitorar valores com espectro de m/z entre 50 e 650.

As principais técnicas utilizadas na caracterização de biomarcadores através do sistema CGEM são as varreduras linear ou total e o monitoramento seletivo (MS) de íons. A varredura total permite que todos os íons formados na câmara de ionização sejam analisados e detectados em um determinado intervalo de massas, possibilitando, dessa maneira, obtermos espectros de massas dos componentes das amostras.

No MS, são escolhidos íons específicos para serem monitorados. Assim, obtêm-se perfis de distribuição (fragmentogramas) de famílias conhecidas escolhendo-se seus íons característicos.

O monitoramento é utilizado em análises de rotina, nas quais são estudadas famílias de compostos, como a dos hopanos, que produzem grandes quantidades de íons fragmentados com massa de 191 Daltons (m/z 191), e dos esteranos que produzem íons

fragmentados com massa de 217 Daltons (m/z 217). Ambos produzem também outros fragmentos de diferentes massas, porém em menores quantidades.

A fase inicial dos procedimentos passa pelos seguintes passos:

1. Diluir a fração de hidrocarbonetos saturados com n-hexano;
2. Calibrar o equipamento;
3. Injetar 1 μ l da amostra;
4. Condições analíticas do cromatógrafo:
 - Coluna capilar de alta resolução Hp – 5 Ms, 5 % Phenyl Methyl Siloxade 30 m x 250 μ m x 0,25 μ m de espessura; injeção de 1 μ m;
 - Temperatura do Injetor 290°C:
190°C (1, 5 min)
2 °C/min, 190 °C-.290°C, 15min
5. As condições analíticas do espectrômetro de massas:
 - Temperatura da interface de 290°C;
 - Energia do feixe de elétrons;
 - Energia do feixe de elétrons;
 - Varredura por monitoramento seletivo de íons;
6. Verificar o relatório de resultados.

Nesse caso, os resultados obtidos são perfis de distribuição de massas (fragmentogramas) dos íons monitorados, principalmente m/z 191 e m/z 217, e relatórios com valores das áreas integradas dos picos.

3.3.7.1 - Sistema CGEMEM

Na varredura de perda do fragmento neutro, os dois analisadores de massas (Q1 e Q3) monitoram íons com uma diferença constante de massa. Esse tipo de análise pode ser aplicado ao estudo de perda de um grupo funcional em uma família de compostos funcionalizados.

O monitoramento seletivo de reação de transições específicas, por exemplo:

Método para terpanos

m/z 370..... m/z 191

m/z 384..... m/z 191

m/z 398..... m/z 191

m/z 412..... m/z 191, etc.

até 482, correspondente ao peso molecular do C_{35} hopanos

m/z 372, 386, 400, 414 m/z 217

CAPÍTULO IV – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 – ANÁLISE DE PALINOFÁCIES

A análise de Palinofácies em rochas sedimentares é estudada pela combinação de técnicas que incluem microscopia em luz transmitida e luz através de excitação da matéria orgânica em luz azul causando fluorescência em alguns dos constituintes da matéria orgânica ou querogênio (Habib 1979; Batten, 1981, Tyson 1995), assim como a técnica de geoquímica orgânica, especialmente a Pirólise Rock-Eval.

A análise de palinofácies visa a identificação individual dos componentes amorfos, de palinomorfos e de fragmentos de plantas terrestres, através de critérios, envolvendo suas proporções absolutas e relativas, tamanho das partículas e seus estados de preservação, objetivando a obtenção de informações sobre estratigrafia, paleogeografia, paleoecologia e diagênese (Combaz, 1980; Tyson, 1995).

O conceito de palinofácies foi primeiramente introduzido por Combaz (1964), como o estudo palinológico da assembléia total de matéria orgânica particular, removida da matriz sedimentar por ácidos clorídrico e fluorídrico concentração e montagem usando o procedimento normal da preparação palinológica.

Diversas classificações das partículas orgânicas dispersas do querogênio têm sido utilizadas em análises de palinofácies. A proposta de Whitaker (1984) foi utilizada nas análises de estratigrafia de seqüências e também para inferências ambientais (Gorin, 1991; Steffen 1993).

A proposta de Batten (1996) tem sido empregada nas análises de interpretação ambiental, e na determinação do potencial de geração de hidrocarbonetos, assim como Traverse (1994) no estudo das características da origem, transportação e deposição dos constituintes orgânicos nos sedimentos, sendo seu trabalho mais direcionado às rochas siliciclásticas.

Neste trabalho, procedeu-se, similarmente a Mendoça Filho (1999), o reconhecimento dos três principais grupos de constituintes orgânicos do querogênio, baseado nos critérios propostos por Tyson (1995).

O sistema de classificação apresentado é um dos mais detalhados que tem sido aplicado em análise de palinofácies. Tyson integrou estes critérios de classificação num esquema chave, com o objetivo de auxiliar a identificação e a classificação.

O esquema (Fig. 4.1) discrimina os constituintes orgânicos em três grupos: dos fitoclastos, dos palinomorfos e da matéria orgânica amorfa (sem estrutura). O termo fitoclasto descreve todas as partículas do tamanho entre a fração argila a areia fina derivada

de plantas (tecidos com bioestrutura orgânica definida e sem bioestrutura, assim como fitoclastos opacos).

Os palinomorfos englobam todos os microfósseis de parede orgânica resistente ao HCL e HF, como fitoplâncton, esporomorfos (grãos de polens e esporos) e zoomorfos. A matéria orgânica amorfa refere-se àquela desprovida de qualquer aparência sugestiva da fonte derivada.

A análise de palinofácies utiliza parâmetros que discriminam quantitativa e qualitativamente os constituintes orgânicos alóctones e autóctones. Os fitoclastos, grãos de polens e esporos são constituintes alóctones, provenientes da flora continental. Por sua vez, em se tratando de ambiente marinho, consideram-se a matéria orgânica amorfa e os constituintes dos subgrupos dos zoomorfos e fitoplâncton (dinocistos, acritarcas, algas tasmanáceas e foraminíferos, entre outros) como elementos autóctones (Tyson, 1993). Além de se empregar as concentrações relativas dos constituintes da matéria orgânica como elementos paramétricos das alterações paleoambientais, as inter-relações paleoambientais entre os constituintes orgânicos são mais confiáveis a estes propósitos.

As partículas derivadas de precursores terrestres se comportam hidrodinamicamente como clastos durante o transporte ao sítio deposicional, como tendência da área-fonte (Tyson, 1995).

A análise de palinofácies constitui uma técnica discriminante única, para estudos e explicações dos padrões de ocorrências das fácies orgânicas. Esta análise, permitindo analisar detalhadamente e monitorar as variações sutis do ambiente sedimentar, da matéria orgânica precursora e do seu estado de preservação.

A vantagem da análise de palinofácies reside no fato de fornecer informações diretas sobre a origem e o caráter da matéria orgânica particular que compõe o querogênio e não somente sobre uma quantidade mínima de componentes extraídos do carbono orgânico total, cujas características podem ou não representar o querogênio.

Tyson (1995) considerou a palinofácies como um corpo de sedimentos contendo uma assembléia distinta de matéria orgânica palinológica, que reflete um conjunto específico de condições ambientais ou que pode ser associado com as características das rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos. A análise de palinofácies pode ser usada para os seguintes propósitos:

- Determinar a magnitude e localização do suprimento terrígeno (relação proximal-distal com respeito à fonte sedimentar);
- Determinar a polaridade deposicional (eixo costa-bacia);
- Identificar tendências regressivas-transgressivas e raso-profundas, na estratigrafia de seqüências (e assim, os limites de seqüências);

- Discriminar ambientes deposicionais: marinho aberto, marinho restrito, salobro e de água doce;
- Caracterizar e subdividir sedimentologicamente fácies uniformes, especialmente folhelho e outros sedimentos de granulometria fina;
- Derivar correlações baixas do nível de resolução bioestratigráfica ou na ausência de dados bioestratigráficos diagnósticos;
- *Determinar o potencial gerador de hidrocarbonetos das rochas geradoras.*

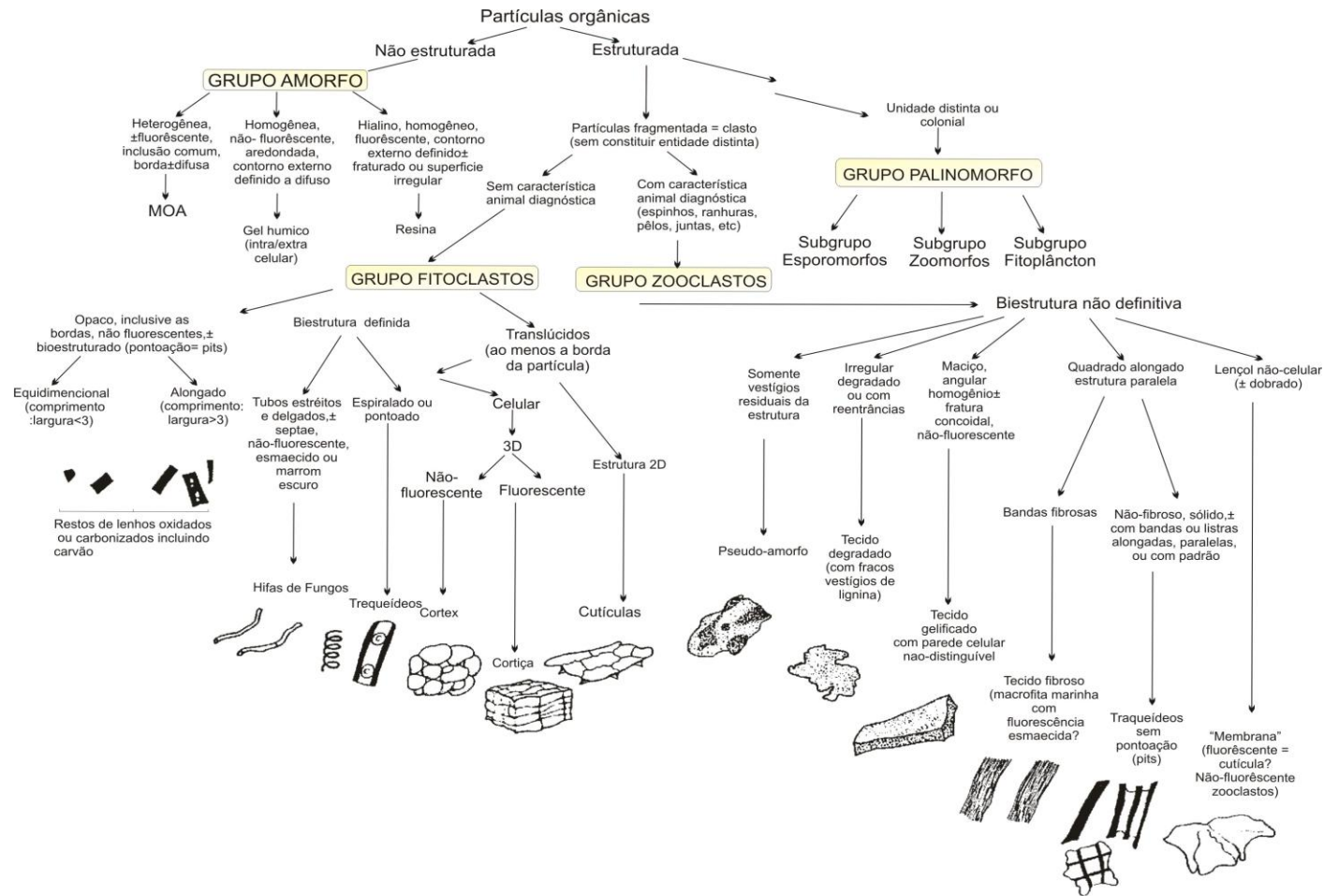


Figura 4.1 – Esquema de integração dos critérios de classificação na identificação dos constituintes orgânicos na palinofácies (Modificado de Tyson 1995)

4.2 – CLASSIFICAÇÃO DO QUEROGÊNIO PELO MÉTODO DE PALINOFÁCIES

Segundo Tyson (1993), a caracterização e quantificação dos componentes da matéria orgânica particulada (Tabela 4.1) contribuem para o entendimento dos processos ambientais que controlam a produção da matéria orgânica na biosfera, sua dispersão e deposição nos diferentes ambientes deposicionais, assim como os fatores físicos e bioquímicos que atuam durante a sua incorporação na geosfera (Fig. 4.2; Tyson 1993).

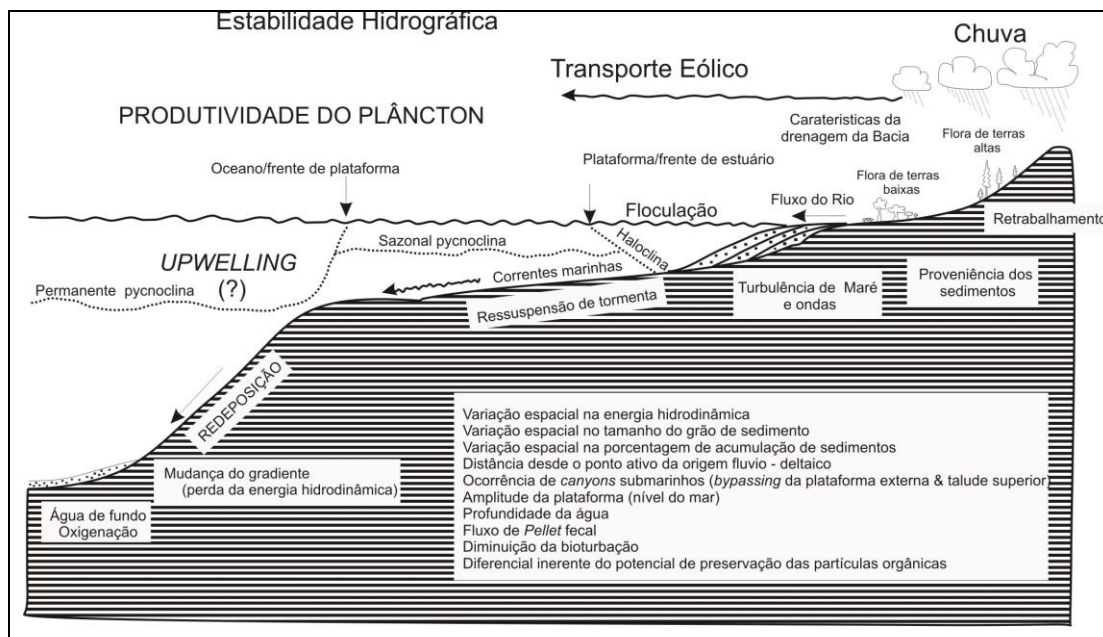


Figura 4.2 – Esquema dos fatores que controlam as características das palinofácies em ambiente marinho. A influência sobre a flora terrestre, na descarga de água doce e na estabilidade hidrográfica das águas marinhas, as quais, por sua vez, são determinantes no controle da produtividade primária e das características da assembléia de fitoplânctons marinhos (Tyson, 1993).

De acordo com Tyson (1995), a classificação da matéria orgânica particulada deve ser o mais detalhada possível, levando em consideração os seguintes aspectos:

- Origem biológica das partículas (e.g., diferentes tipos de tecidos vegetais não opacos bioestruturados);
- Agrupamentos que tenham significado ecológico (e.g, conjunto de algas que caracterizam ambiente de água doce ou marinho);
- Estado de preservação das partículas (e.g, estrutura corroída, alongada);
- Variações no tamanho, morfologia ou densidade, como parâmetros importantes no comportamento hidrodinâmico das partículas (e.g., fitoclastos equidimensionais, alongados, corroídos).

Tabela 4.1 - Principais grupos da matéria orgânica, identificados neste trabalho e suas subdivisões, segundo Traverse (1994), Tyson (1995).

PALINOMORFOS	<p>Esporomorfos: esporos de briófitos e pteridófitos e grãos de pólen de gimnospermas:</p> <p> Esporos: triletes lisos, triletes ornamentados, Grãos de pólen: bissacados e colpados, Zoomorfos: palinoforaminíferos, Cianobactéria, Algas: microplâncton de parede orgânica, Dinophyta</p> <p>Acritarcos: cistos de parede orgânica de protistas unicelulares de afinidade incerta, cuja classificação é baseada em grupos morfológicos, Fungos: esporos</p>
FITOCLASTOS	<p>Os fitoclastos são partículas que se originam de tecidos das plantas terrestres e macrófitos aquáticos, e estão divididos em:</p> <p><i>Fitoclastos não opacos (marrons) e bioestruturados:</i> Estriados, listrados, bandados, perfurados, cutículas, membranas. <i>Fitoclastos não opacos (marrons) e não bioestruturados:</i> Não degradado, corroído, pseudoamorfo, <i>Fitoclastos opacos:</i> fitoclastos de coloração preta: Equidimensionais, alongados, corroídos e bioestruturados.</p>
MATÉRIA ORGÂNICA AMORFA (MOA)	<p>Partículas orgânicas amorfas (não estruturadas), produto da decomposição do fitoplâncton e de clastos das plantas superiores, frequentemente heterogêneas (aspecto grumoso ou granular) e sem contornos nítidos definidos.</p>

4.2.1- Fitoclastos

O termo "*fitoclasto*" foi introduzido por Bostick (1971) para descrever todas as partículas tamanho argila ou areia-fina do querogênio derivado de vegetais superiores ou fungos, sendo translúcidos ou opacos, apresentando-se bioestruturados ou "pseudoamorfos".

Os critérios foram fundamentados para discernir: 1. matéria orgânica lenhosa de tecidos com menos lignina; 2. tecidos gelificados de lenhosos não-gelificados; 3. material carbonizado de não-carbonizado; 4. matéria orgânica fluorescente da não-fluorescente; 5. tecidos de plantas superiores e fungos.

Os termos fitoclasto gelificado e não-gelificado, neste contexto, são usados para diferenciar fitoclastos lenhosos translúcidos, com clara estrutura botânica e porosidade

intrapartícula, dos fitoclastos maciços e relativamente homogêneos. Essas diferenças provavelmente refletem condições diagenéticas precoces e o tipo de tecido original.

A proporção de material maciço gelificado freqüentemente parece ser maior onde os detritos de plantas são mais abundantes, presumivelmente, refletem o potencial para maior produção de poros preenchidos por géis húmicos, durante a diagênese inicial.

Os fitoclastos (Tabela 4.1) são divididos em não-opacos (de coloração amarelada a marrom muito escuro) e opacos (pretos). As partículas não-opacas são melhor subdividas de acordo com sua morfologia, presença ou ausência de elementos estruturais e diferenças no estado de preservação. Essa subdivisão detalhada permite identificar um número maior de variações no grupo fitoclasto. Isso é particularmente importante na identificação seletiva das tendências preservacionais e condições de energia nos ambientes deposicionais.

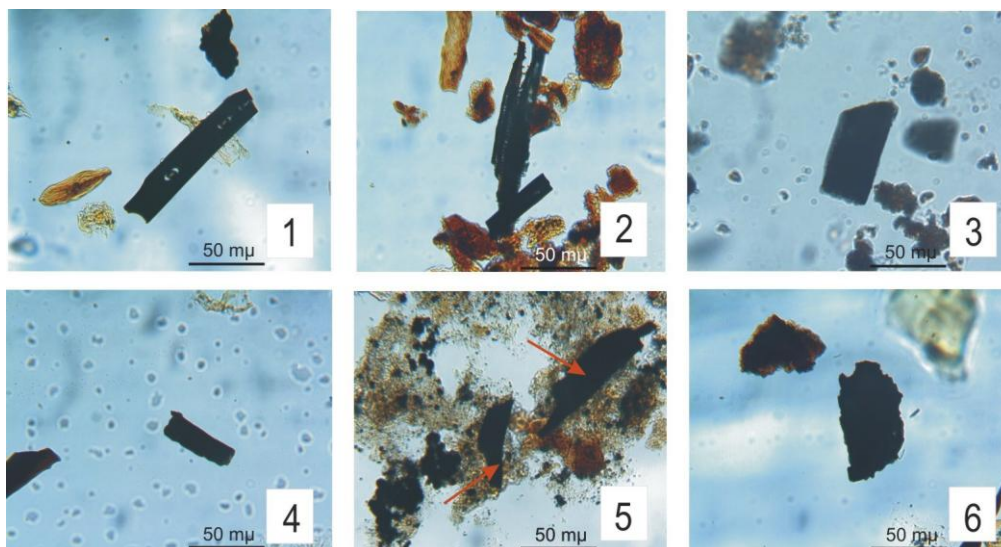
4.2.1.1 - Fitoclastos opacos

Este grupo é representado por fragmentos de coloração preta, opacos, que podem apresentar uma forma equidimensional (quadrático) ou alongada (retangular - onde o eixo longo da partícula é maior que três vezes o comprimento do eixo curto) e exibir margens angulares a subangulares e contornos nítidos (Lâmina 1).

Usualmente essas partículas não mostram qualquer bioestrutura interna (a forma retangular pode apresentar perfurações, Tyson, 1989; Tuweni & Tyson, 1994). É importante assegurar que a partícula seja opaca em suas porções marginais (Tyson, 1989), porque alguns fitoclastos não-opacos podem apresentar, ocasionalmente, uma aparência opaca devido a sua espessura (Whitaker *et al.* 1992). Deve ser tomado cuidado na diferenciação dessas partículas em relação à pirita ou outros sulfetos, que são normalmente framboidais em forma, mas podendo ocorrer, ocasionalmente, também sob as formas cúbica, retangular, acicular ou irregular. Os fitoclastos opacos, de acordo com sua forma, podem ser divididos em:

- **Equidimensionais:** fitoclastos de forma aproximadamente quadrangular, sendo a razão comprimento/largura da partícula <2 ; exibem margens angulares a subangulares e contornos nítidos, não apresentam boa preservação da estrutura dos tecidos vegetais (Lâmina 1; Figura 5A).
- **Alongados:** fitoclastos de forma retangular, sendo a razão comprimento/largura das partículas >2 ; exibem margens angulares e subangulares e contornos nítidos (Lâmina 1; Figuras 3,4,5B).
- **Corroídos:** fitoclastos de forma irregular e aparência degradada (Lâmina 1; Figura 5).

- **Bioestruturados:** fitoclastos que apresentam a estrutura típica de tecidos vegetais (perfurações etc), preservada, provavelmente, devido à ação da combustão pelo fogo (Lâmina 1; Figuras 1, 2).



Lâmina 1 – Fitoclastos opacos. 1,2 - Fitoclastos opacos, bioestruturados; 3,4- Fitoclasto opaco alongado; 5 – Fitoclasto opaco alongado; 6 - Fitoclasto opaco corroído. Presente estudo.

4.2.1.2 - Fitoclastos não opacos (translúcidos)

Os fitoclastos não opacos são partículas derivadas de tecidos lenhosos de vegetais; apresentam coloração que varia de amarela a diversas tonalidades de marrom sob microscopia óptica de luz branca transmitida (Tuweni & Tyson, 1994) podem ser subdivididos em não bioestruturados e bioestruturados:

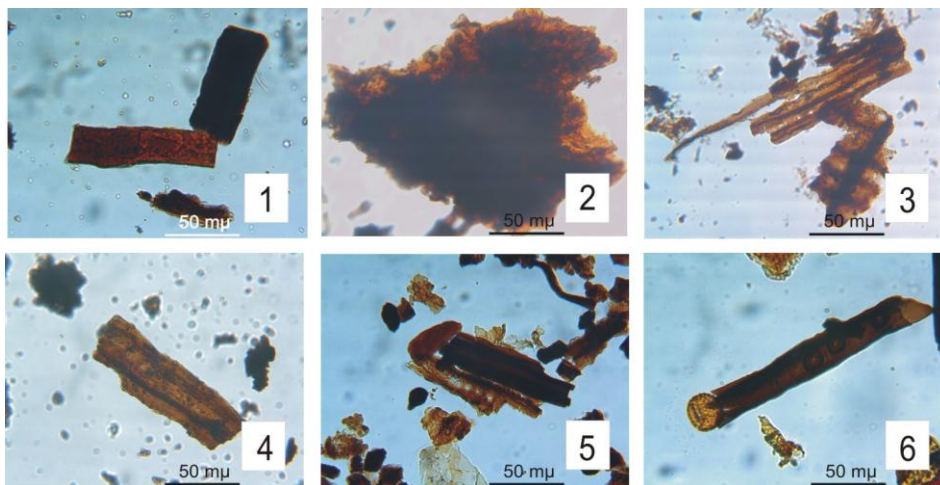
Não opacos e não bioestruturados - fitoclastos não-degradados deste tipo não demonstram qualquer estrutura botânica interna. Essas partículas podem variar em tamanho, sendo normalmente equidimensionais com contornos angulares. Quando ocorre degradação, essas partículas podem apresentar descolorações e mostrar uma aparência corroída (corroídos/pseudoamorfos). Perfurações e fissuras podem ocorrer sobre a superfície da partícula que, às vezes, pode parecer heterogênea devido às variações na espessura e diferenciação no nível de degradação. Os fitoclastos não-opacos e não-bioestruturados podem ser subdivididos em:

- Não-degradados – contornos nítidos (podem ser levemente irregulares ou mesmo lascados; Lâmina 2; Figura 1);
- Corroídos – contornos mais difusos; irregulares;
- Pseudoamorfos – freqüentemente apresentam coloração marrom clara usualmente equidimensionais em forma; começam a mostrar algum aspecto de matéria orgânica

amorfa; particularmente apresentam margens gradacionais; porém muitas vezes homogêneos em aparência, sem inclusões (Lâmina 2; Figura 2).

Não opacos e bioestruturados (botanicamente estruturados) - são fitoclastos representados por fragmentos de células traqueídeos (e/ou raios) do xilema secundário de vegetais superiores; mostram forma de estrutura botânica interna. São translúcidos, geralmente de coloração marrom; de forma equidimensional a retangular, estrutura interna claramente visível, podendo ser subdivididos em:

- Estriados – exibem lineações fibrosas (regulares) finas com contornos angulares e levemente corroídos, apresentando diferentes tonalidades de marrom (Lâmina 2; Figura 3);
- Listrados – apresentam listras irregulares ou desiguais (Lâmina 2; Figura 4);
- Bandados – apresentam engrossamento lateral paralelo igual e regular (Lâmina 2; Figura 5);
- Perfurados – apresentam perfurações escalariformes de contornos retos e angulares e coloração em diversas tonalidades de marrom (Tyson, 1989; Lâmina 2; Figura 5,6).



Lâmina 2 – Fitoclastos translúcidos; 1- Fitoclastos não bioestruturado; 2 - Pseudoamorfos; 3 – Fitoclasto estriado; 4 - Fitoclasto listrados; 5 – Fitoclasto bandado e perfurados; 6 – Fitoclasto perfurado (Traqueídeos). Presente estudo.

4.2.2 - Cutículas

São partículas de coloração amarelo pálido a marrom claro, delgadas com contornos nítidos, podendo demonstrar boas estruturas celulares, representam restos da camada de cutina da epiderme de folhas de vegetais superiores (Lâmina 3; Figuras 1-12). Ocasionalmente, podem ocorrer materiais cuticulares não planares, de natureza esponjosa. Essas partículas são provavelmente equivalentes ao córtex, que é caracterizado como o material derivado de folhas que apresentam restos sub-cuticulares anexados. Após um processo de degradação, a superfície da cutícula pode se tornar perfurada, fissurada e

parecer heterogênea. Em casos de completa decomposição química celular, a partícula torna-se tão degradada que se assemelha com fragmentos de fitoclastos não-opacos (marrons) degradados.

4.2.3 - Membranas

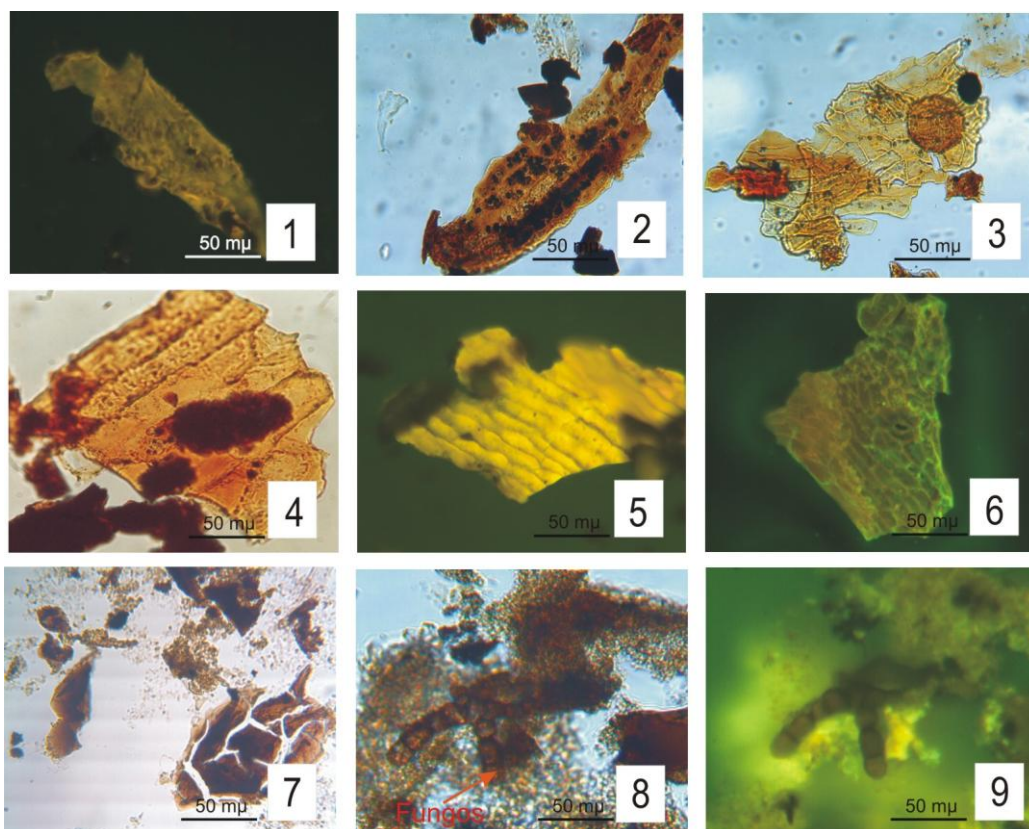
São partículas de coloração amarelo pálido, apresentando-se comumente com aparência desbotada e transparente. Representam tecidos não-celulares e têm comumente uma forma irregular, com aparência degradada. Em alguns casos, poderiam ser confundidas com fitoclastos não-opacos (marrons), não-bioestruturados degradados que sofreram um desbotamento. A origem desse material pode ser cuticular ou, no mínimo epidermal (Tyson, 1995).

4.2.4 – Fungos

São fragmentos representados por restos de fungos que estão normalmente sob a forma de hifa (Lâmina 3; Figuras 8, 9) . Assemelham-se a tubos delgados estreitos, os quais podem ser transparentes ou marrons (Tyson, 1995).

4.2.5 - Matéria orgânica amorfa hialina / Resinas

São produtos naturais de vegetais superiores, especialmente coníferas, e se assemelham aos fragmentos de âmbar não-estruturados com fraturas conchoidais (Parry et al., 1981; Plate 3; Figura 7), os quais podem ocorrer como secreções, preenchendo células ou lacunas ou como exsudações extracelulares sobre a superfície da planta (caule ou folha). Tais partículas podem ser confundidas com fitoclastos não-opacos gelificados (Batten, 1996; Tyson, 1995) se a fluorescência não for utilizada.



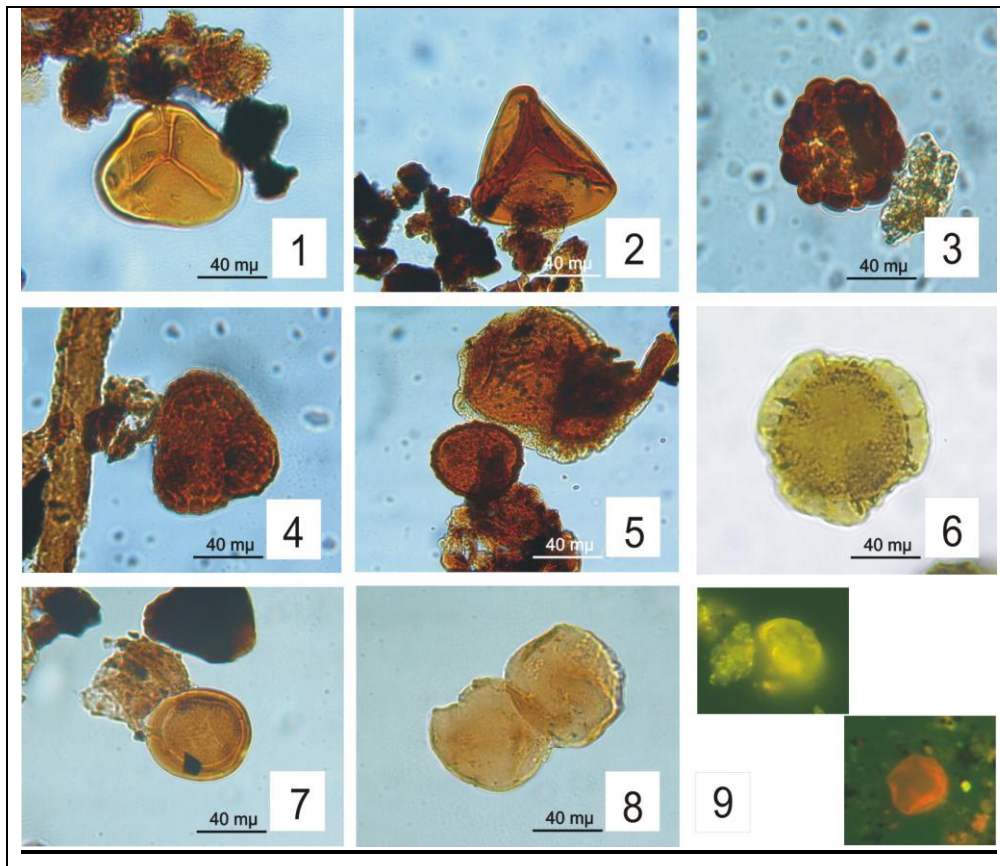
Lâmina 3 – 2,3,4 Cutículas (luz transmitida); 1,5,6 Cutículas (luz azul fluorescente); 7. Resinas; 8-9. Fungos (luz transmitida e em luz azul fluorescente). Presente estudo.

4.2.6 – Palinomorfos

Neste trabalho os palinomorfos foram divididos em esporomorfos (esporos e grãos de pólen), Microplâncton de parede orgânica (algas), zoomorfos (palinoforaminíferos) e esporos de fungo.

Esporomorfos: são palinomorfos, na sua grande maioria, derivados de talófitas, briófitas e pteridófitas. Os esporomorfos estão divididos em esporos e grãos de pólen:

- **Esporos:** apresentam em sua estrutura interna uma marca trilete. Os esporos são células reprodutivas produzidas pelos criptogramas, plantas que não possuem flores como os talófitos, briófitos e pteridófitos. Quando analisados sob excitação de luz azul apresentam fluorescência de cor amarelo a laranja. Os esporos podem ser subdivididos em: esporos de parede delgada (simples) que apresentam parede lisa; esporos de parede espessa (complexos), que apresentam parede externa espessa ou esculpada ou marcadamente estruturada. Alguns dos esporos identificados estão representados na Lâmina 4, Fig. 1,2,3,4,5.
- **Grãos de Pólen:** O pólen é o andrófito ou gametófito masculino das gimnospermas. Os grãos de pólen identificados neste estudo foram monossacados, bissacados e colpados, representados no Lâmina 4; Fig. 6,7,8 e 9.



Lâmina 4 – 1,2 (esporos simples); 3, 4, 5 (esporos complexos); 6. Grãos de pólen (saccado); 7,8,9 (monossacados). Presente estudo.

4.2.7 - Microplâncton de parede orgânica marinho: Prasinophyta, Acritarca e Dinocistos (dinoflagelados).

4.2.7.1 - Microplâncton de parede orgânica marinha – Algas Prasinophyta (Divisão Prasinophyta ou Chlorophyta).

As formas modernas desse grupo de algas têm sido classificadas como Classe *Prasinophyceae* (Divisão *Chlorophyta*) ou Divisão *Prasinophyta*. Os gêneros atuais, com representantes fósseis, têm sido determinados na Divisão *Chlorophyta*, Classe *Prasinophyceae*, Ordem *Chlorodendrales*, Família *Halosphaeraceae*. As formas modernas mais representativas são: *Pachysphaera*, *Halosphaera*, *Pterosperma* e *Pyramimonas*, as quais se desenvolveram das formas ancestrais e incluem os gêneros *Crassosphaera*, *Cymatiosphaera*, *Leiosphaeridia* (Lâmina 5, Figura 8) , *Maranhites*, *Pleurozonaria*, *Pterospermella*, *Pterosphaeridia*, *Tasmanites* e *Tythodiscus*. Ao contrário das formas císticas de dinoflagelados, as Prasinophytas tem um ciclo de vida holoplanctônico e, conseqüentemente mostram um padrão de distribuição mais pelágico (Lâmina 4, Figura (13, 14) .

4.2.7.2 - Microplâncton de parede orgânica marinho – Grupo Acritarca

As acritarcas são um grupo polifilético de palinórfos. O termo acritarca foi introduzido por Evitt (1963) como uma categoria informal para caracterizar todos os palinórfos não-esporórfos e não-dinocistos de afinidade incerta, sendo universalmente aceito que a maioria, se não todas as acritarcas, são fitoplâncton marinho (Lâmina 4, Figs. 11, 12). Como essas algas não têm um status taxonômico formal e os organismos que produzem esses palinórfos são extintos ou desconhecidos, as acritarcas têm sido classificadas com base em suas características morfológicas.

As acritarcas aparecem primeiramente no Pré-Cambriano, alcançando sua maior diversidade morfológica durante o Ordoviciano ao Devoniano (510-362,5 Ma) e quase se tornaram extintas durante o Permo-Carbonífero (362,5-245 Ma). Entretanto, as acritarcas são observadas em estratos do Mesozóico e Cenozóico, exibindo baixa diversidade, sendo o menor componente das assembléias de microplâncton marinho normal.

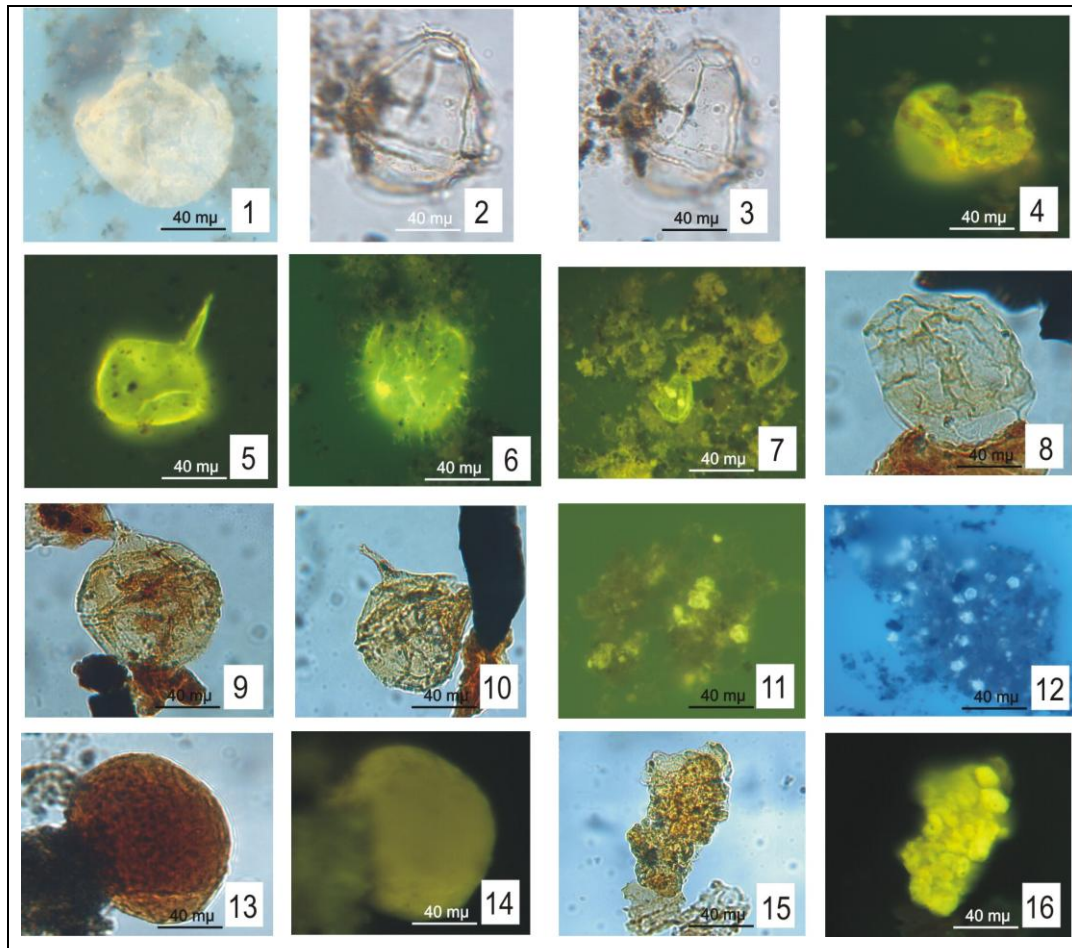
4.2.7.3 - Cistos de dinoflagelados marinhos (dinocistos): Divisão Pyrrophyta ou Dinophyta.

Os dinoflagelados são organismos unicelulares, eucariontes, aquáticos e caracterizados pela presença do pigmento carotenóide peridina, típico desse grupo. Os dinoflagelados fósseis são estruturas muito pequenas, com dimensões de 5 a 200 μm na maioria das vezes. Sua composição química é variável (calcária, silicosa ou orgânica), sendo dominante a última, constituída de dinosporina, composto orgânico similar à esporopolenina das exinas de esporos e grãos de pólen (Arai, 2004).

Os dinoflagelados estão confinados às formas que têm um ciclo de vida meroplânctônico (uma parte como flagelada móvel e outra como cística-bêntica). Apenas 10 % de todas as espécies vivas de dinoflagelados formam cistos (Evitt, 1985) e talvez menos que 70% destas podem produzir cistos que são preservados como fósseis (Dale, 1976). Somente aqueles cistos que são compostos de material de tipo esporopolenina são usualmente preservados (Arai, 2004). O registro dos dinoflagelados fósseis se estende desde o Triássico ao Recente. A partir do Jurássico Superior, o grupo apresenta uma notável diversificação, atingindo máximos no Cretáceo e Paleogeno, diminuindo significativamente em direção ao Quaternário e Recente.

A estabilidade hidrográfica é o controle mais importante na abundância e composição do fitoplâncton, determinando tanto a distribuição de nutrientes quanto a eficiência com que a disponibilidade de luz pode ser utilizada. A classificação de morfotipos de cistos foi introduzida por Downie e Sarjeant (1996), os quais distinguem entre proximado (parede simples ou ausência de processos significativos), corados (parede lisa com espinhos longos) e cavados (com duas ou mais paredes separadas). Os cistos identificados

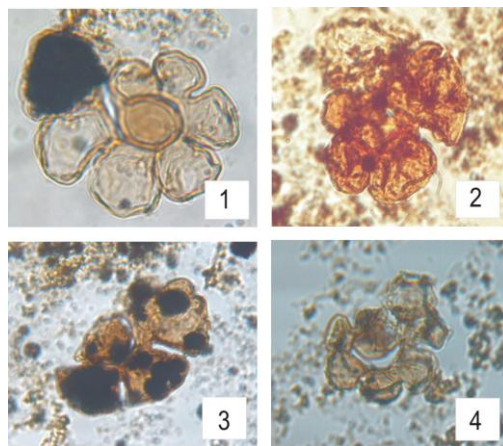
neste estudo foram *Batiacasphaera* sp. (Lâmina 5, Fig. 4); Dinoflagelado proximal indet. (Lâmina 5, Fig. 1); *Gonyaulacysta Jurássica* (Lâmina 5, Fig. 2 e 3); *Gonyaulacysta longicornis* (Lâmina 5, Fig. 5); *Gonyaulacysta* sp. (Lâmina 5, Fig. 9 e 10).



Lâmina 5 – Principais morfotipos de cistos de dinoflagelados, acritarcas e algas encontradas nas amostras em estudo. 1,2,3,4,5,6,7,9 e 10 (Dinoflagelados proximais); 8, 13 - 14,15-16 (alga); 11,12 (acritarcas). Presente estudo.

4.2.7.4 - Zoomorfos

Palinoforaminíferos: Esta denominação é utilizada somente para descrever restos orgânicos de microforaminíferos que se preservaram após o tratamento com ácido clorídrico e fluorídrico. Esses zoomorfos correspondem à película interna de composição quitinosa/tectinosa que reveste a carapaça dos foraminíferos. Sua presença indica condições marinhas (Stancliffe, 1989). As testas são geralmente de cor marrom-escuro, embora suas câmaras exteriores sejam freqüentemente mais finas e translúcidas (Lâmina 6, Figs. 1-4). A espessura das testas varia entre 1 e 10 μm . As testas dos foraminíferos são tão resistentes quanto a esporopolenina dos palinomorfos (Traverse, 1988).



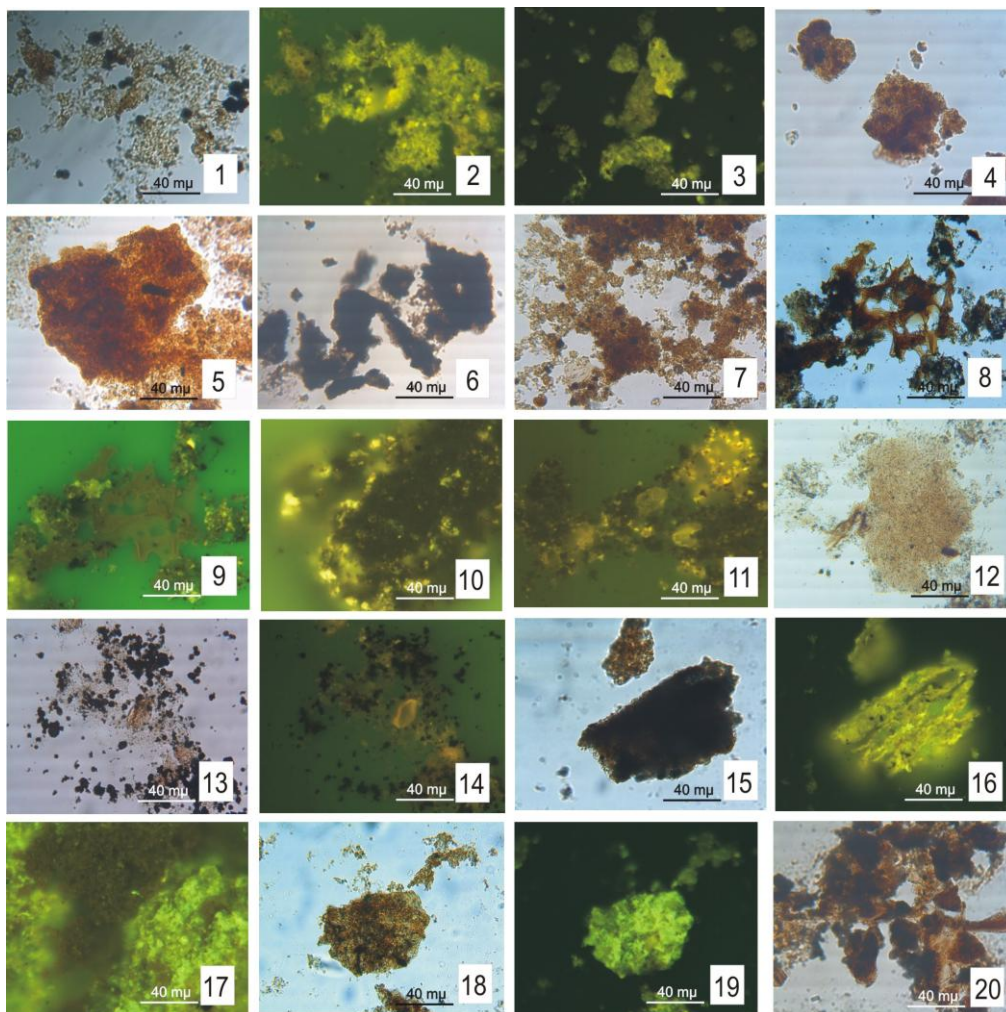
Lâmina 6 – Testa de Foraminíferos. Sem escala.
Presente estudo.

4.2.7.5 - Material Orgânico Amorfo

A matéria orgânica amorfa é representada por uma matéria orgânica não-estruturada com forma e contorno irregulares. Esse material é representado por uma coloração cinza-escuro ao preto e/ou diversas tonalidades de marrom, quando analisada sob microscopia óptica, apresentando uma matriz granular e heterogênea freqüentemente com manchas pretas, as quais podem ser inclusões de pirita. Podem formar grumos ou dispersa. Provavelmente, é derivada de bactérias, fitoplâncton e agregados orgânicos degradados (Batten, 1983; Combaz, 1980; Traverse, 1994; Tyson, 1993; Venkatachala, 1981 a; (Lâmina 7; Figs. 1-20).

Outros materiais amorfos podem ser encontrados, produto de material de vegetais superiores (Bustin, 1988). Em condições ambientais desóxicas/anóxicas, ocorre a preservação dos componentes lábeis, ricos em hidrogênio, que fluorescem quando expostos à excitação de luz azul ou ultravioleta. A intensidade, coloração e preservação da matéria orgânica amorfa podem ser medidas através de padrões de intensidade de fluorescência (ver Capítulo III; Tabela 3.2).

A classificação palinológica do querogênio contribui com a determinação do potencial gerador de uma rocha sedimentar através da identificação relativa das proporções de material inerte (opacos, não-fluorescente, fitoclastos oxidados e carbonizados), constituintes geradores de gás (fitoclastos estruturados, palinomorfos, oxidados), e geradores de óleo (matéria orgânica amorfa fluorescente, palinomorfos não-algais fluorescentes). Entretanto, não fornece informações suficientes para a construção de um modelo detalhado de fácies orgânica.



Lâmina 7 – 1,2 - Matéria orgânica amorfa pelicular; 3,4,5,7, 18 e 19 – MOA em grumos; 6 - MOA escura ;8 ,9,10,11 e 17 – MOA com betume primário dentro de rochas geradoras carbonáticas, o betume está diretamente associado com MOA rica em enxofre, termalmente imaturo.; 12 – MOA difusa; 13 e 14 – MOA finamente dividida com pirita; 15,16 - alginita filamentosa dentro de carbonatos plataformais, dentro de rochas geradoras carbonáticas com “estromátolitos”?; 20 – MO amorfizada, provável resultado de restos vegetais. Presente estudo.

Para trabalhos de palinofácies, seria necessária uma classificação que contivesse pelo menos dez categorias e levam-se em conta as seguintes variáveis (Tyson, 1995):

1. Proveniência biológica da partícula;
2. Agrupamento dos tipos de partículas, refletindo diagnose ecológica (palinomorfos marinhos *versus* de água doce, palinomorfos marinhos *versus* terrestres, etc.);
3. Estado de preservação das partículas (reflete, parcialmente a distância, duração de transporte, potencial de redox do paleoambiente, resistência da matéria fonte);
4. Variações consistentes ou significativas no tamanho, morfologia ou diferenças na densidade, que possam refletir o comportamento hidrodinâmico das partículas;

5. Componentes com diferenças em seu caráter químico (potencial de geração);
6. Diferença reconhecível na idade geológica e no grau de maturação de qualquer partícula dentro da assembléia.

4.3 - PALINOFÁCIES E INTERPRETAÇÃO

Significativas variações da composição podem ser estimadas pela representação e análise dos dados numéricos (Tyson, 1995). A percentagem constitui o tipo mais comum de dado, usado em estudos de palinofácies. O que representa uma propriedade da população, e não de algum componente individual dentro da população; estabelece o efeito, não a causa. Mudando-se algum componente da população automaticamente, alteram-se os valores de todos os outros componentes, e o mesmo valor percentual pode, assim, ser produzido em uma variedade de maneiras diferentes.

Os dados percentuais contêm correlações inerentes; percentagens de um componente são sempre correlacionadas com a de outros componentes por serem calculadas usando a mesma soma (que correspondem a 100 %). Por exemplo, se a percentagem de fitoclasto é alta, a percentagem de matéria amorfa tem que ser baixa, e a relação causal pode ser estabelecida somente pela correlação cruzada com outras espécies de dados (abundância absoluta, preservação da amorfa). Esses fenômenos aritméticos inerentes são relativamente óbvios quando o número de componentes é pequeno; quando é grande (percentagens de muitas diferentes espécies de palinomorfos dentro da assembléia total), podem induzir a erros.

De acordo com Tyson (1995), é aconselhável segmentar os dados de palinofácies em subconjuntos lógicos e calcular as percentagens separadamente (fitoclastos opacos, como percentual do fitoclastos total; diferentes grupos de plânctons como percentuais dos palinomorfos marinhos). A percentagem de cada subconjunto pode ser comparada com valores de outros subconjuntos, para avaliar correlações mais genuínas, que possam ser feitas dentro dos dados. Entretanto, é necessário assegurar que exista um número de contagem com validade estatística, dentro dos subconjuntos e dentro do conjunto de dados como um todo.

Quando o interesse se relaciona à proporção relativa de diferentes componentes, é mais efetivo plotar razões específicas do que alguns ou todos os valores percentuais. As razões são freqüentemente os meios mais efetivos para ilustrar padrões estratigráficos do que os dados individuais; tendo a vantagem de não serem afetadas por proporções significativas de contagem indiferenciadas, o que pode resultar em grandes incertezas dentro dos dados percentuais (especificamente, dos palinomorfos).

Para reduzir a razão sinal/ruído, Tyson (1989) recomenda que dados de diferentes litologias e litofácies sejam plotados separadamente, ou claramente distinguidos e, ainda, segregados antes da análise estatística.

A representação dos dados, através do diagrama ternário (triangular), constitui a maneira mais usual de mostrar as variações das assembléias estudadas. A principal vantagem desta representação é permitir a separação espacial dos dados plotados, sendo útil para discriminar agrupamentos de associações ou assembléias empiricamente definidas.

Tyson (1989) usou um diagrama triangular com as percentagens relativas à abundância de matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinórfos, para caracterizar as assembléias do querogênio de fácies marinhas argilosas, tendo discriminado 11 campos com características bem definidas em termos de relações de proximidade relativa da área fonte da matéria orgânica terrestre e do grau de redox dos subambientes deposicionais, que controlaram a preservação da matéria orgânica amorfa (Fig. 4.3; Tabela 4.2).

As resenhas das informações obtidas por Tyson, 1989, foram rotuladas na tabela 4.2, para realizar averiguações paleoambientais.

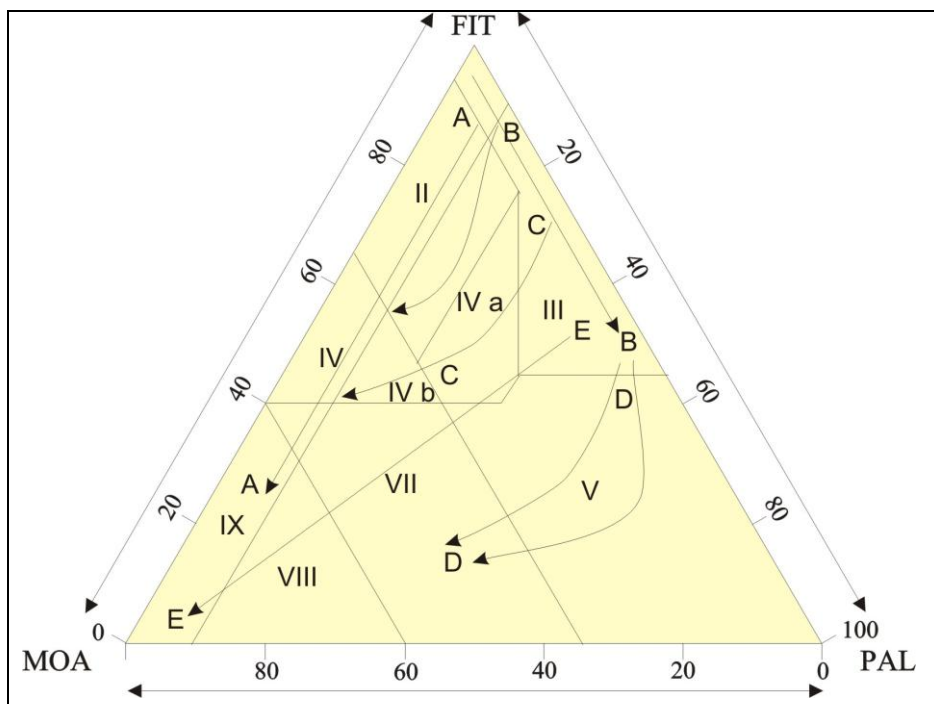


Figura 4.3 – Diagramas ternários contendo dados da matéria orgânica amorfa (AOM), fitoclastos e palinórfos (baseado na frequência numérica relativa dos constituintes). Os campos composicionais determinados são definidos na tabela 4.2 (Tyson, 1989;1993).

Tabela 4.2 – Definições dos campos composicionais das palinofácies marinhas definidas no diagrama ternário da figura 4.3 (Tyson, 1989, 1993).

Campo das Palinofácies e ambiente	Comentários	Esporos: Bisacados	Microplâncton	Tipo de querogênio
I - Fácies de bacia ou plataforma altamente proximal/talude	Alto suplemento de fitoclastos dilui os outros componentes	Usualmente alto	Muito baixo	III, gás prone
II-Fácies de bacia marginal disóxica-anóxica	MOA diluída pelo alto impulso de fitoclastos, preservação da MOA moderada a boa. A quantidade de COT depende do estado de redox da bacia.	alto	Muito baixo	III, gás prone
III - Fácies plataforma óxica heterolítica (plataforma proximal)	Geralmente baixa preservação; absoluta abundancia de fitoclastos presentes nas proximidades da origem fluvio-deltaica. Oxidação e retrabalhamento comum.	alto	Comum a abundantes dominando os dinocistos	III ou IV, gás prone
IV - Fácies de transição plataforma-bacia	Transporte desde a plataforma até a bacia em tempo (ex. incremento da subsidência/profundidade da água), ou espaço (ex. rampa da bacia). Absoluta abundancia de fitoclastos depende da proximidade da origem e degrau de redeposição. A quantidade de COT depende do estado de redox da bacia. IV-a) disóxico-subóxico, IV-b) subóxico-anóxico.	Moderada a alto	Muito baixo a baixo	III ou II, principalmente gás
V- Fácies de plataforma óxica dominada por lama (plataforma "distal")	Baixo a moderada MOA (usualmente degradada). Abundantes palinomorfos: colorações claras são típicas de mudstones calcários bioturbados.	Usualmente alto	Comum a abundante, dominam os dinocistos	III>IV, gás prone
VI – Fácies de plataforma proximal subóxica-anóxica	Alta preservação da MOA devido às condições de redução da bacia. O conteúdo absoluto de fitoclastos pode ser moderado a alto devido ao impulso turbidítico e/ou a proximidade da origem.	Variável, baixo a moderado	Baixo a comum, dominam os dinocistos	II óleo prone
VII - Fácies de plataforma distal disóxica- anóxica	Preservação da MOA de moderada a boa, baixo a moderada. A coloração escura de <i>mudstones</i> levemente bioturbados é típica.	baixo	Moderado a comum, dominam os dinocistos	II óleo prone
VIII - Fácies de plataforma distal disóxica-óxica	Assembléia dominada por MOA, excelente preservação da MOA. Palinomorfos baixos a moderados (parcialmente devido ao mascaramento). Típico de sedimentos organicamente ricos, depositados dentro de condições de estratificação da plataforma marinha.	baixo	Baixo a moderado, dominam os dinocistos, incrementa a % de prasinófitas	II>I, óleo prone
IX- Bacia distal subóxica-anóxica/marinho restrito	Assembléia dominada por MOA. Baixa abundancia de palinomorfos, parcialmente devido ao mascaramento. Frequentemente rico em alginita, especialmente em bacias famintas de sedimentos.	baixo	Geralmente baixa, frequentemente dominam as prasinófitas	II>=, alto prone de óleo

4.4 – GEOQUÍMICA ORGÂNICA

4.4.1 – Querogênio

Querogênio é o termo mais comumente utilizado para descrever a matéria orgânica particulada contida em rochas sedimentares. Existem duas definições geoquímicas modernas comumente usadas: a primeira considera querogênio como a matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (Durand, 1980), e a segunda como os constituintes orgânicos das rochas sedimentares que são insolúveis em componentes aquosos ácidos. Para separar a matéria orgânica da matriz dos sedimentos, são utilizados os ácidos clorídrico e fluorídrico (HCl e HF).

Segundo Tyson (1995), querogênio é a matéria orgânica presente nas rochas sedimentares, constituída por uma mistura complexa e heterogênea de vários compostos, cuja composição reflete a grande proporção de inúmeros precursores, em diferentes graus de preservação, e as reações geoquímicas durante a diagênese e o soterramento.

Dentre os parâmetros mais importantes para a caracterização geoquímica de uma rocha geradora esta a quantidade, qualidade e grau de evolução térmica da matéria orgânica. A quantidade da matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT). A percentagem de COT reflete as condições de produção e de preservação da matéria orgânica no ambiente deposicional. A produção da matéria orgânica depende basicamente da bioprodutividade dos organismos fitoplânctônicos. Esta bioprodutividade esta diretamente relacionada à zona eufótica e aos nutrientes minerais, especialmente nitratos e fosfatos. Já a preservação da matéria orgânica depende basicamente do balanço entre o suprimento e demanda de oxigênio, que governará o processo de biodegradação da matéria orgânica morta, e da taxa de sedimentação (Demaison & Moore, 1980).

No caso dos ambientes com deficiência em oxigênio ($< 0,5 \text{ ml O}_2/\text{L}$ de água) somente os organismos anaeróbicos metabolizam a matéria orgânica. Este metabolismo é menos eficiente no retrabalhamento da matéria orgânica do que o efetuado sob condições óxicas. Neste processo ainda sobra matéria orgânica relativamente enriquecida em hidrogênio, que é a mais adequada à formação de petróleo. A taxa de sedimentação pode propiciar sedimentos mais ou menos concentrados em matéria orgânica (Müller & Suess, 1979). Caso a taxa seja elevada, pode ocorrer a diluição da matéria orgânica pela matriz mineral.

Para um folhelho despertar atenção como rocha geradora de petróleo é necessário que ele apresente no mínimo 1 % de COT ou mais de 0,5 %, no caso de calcários (Tissot & Welte, 1984).

Já a qualidade da matéria orgânica que esta ligada diretamente ao *input* biológico e as condições de preservação do meio ambiente, pode ser avaliada através da Pirólise Rock-Eval e do estudo direto do querogênio através das técnicas da Petrografia Orgânica e da Palinofácies.

Existem diferentes tipos de querogênio que podem ser reconhecidos por exame óptico e análises físico-químicas. A caracterização geoquímica dos tipos de querogênio (I, II, III, IV), qualidade e grau de evolução será feitos através da técnica de Pirólise Rock-Eval (Espitalié *et al.*, 1977) e análise elementar, as técnicas serão descritas no item 4.4.3.

4.4.2 - - Rochas geradoras

O elemento mais importante e fundamental para a ocorrência de petróleo em quantidades significativas em uma bacia sedimentar, em algum tempo geológico passado ou presente, é a existência de grandes volumes de matéria orgânica de qualidade adequada acumulada quando da deposição de certas rochas sedimentares que são denominadas de geradoras. São estas rochas que, submetidas a adequadas temperaturas e pressões, geraram o petróleo em subsuperfície. Se este elemento faltar em uma bacia, a Natureza não terá meios de substituí-la, ao contrário dos outros cinco elementos constituintes do sistema petrolífero, que mesmo estando ausentes, podem ser de alguma forma compensados por condições de exceções geológicas ou por algumas coincidências adequadas.

Rochas geradoras são normalmente constituídas de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), tais como folhelhos ou calcilutitos, representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia e que experimentaram, por motivos diversos, explosões de vida microscópica. Os remanescentes orgânicos autóctones (material planctônico) ou alóctones (material vegetal terrestre carregado para dentro do ambiente) são incorporados às lamias sob a forma de matéria orgânica diluída. A princípio, quanto maior a quantidade de matéria orgânica, mais capacidade terá a rocha para gerar grandes quantidades de petróleo. Entretanto, a incorporação desta matéria orgânica na rocha deve vir acompanhada da preservação de seu conteúdo original, rico em compostos de C e H. Para isto, o ambiente deve estar livre de oxigênio, elemento altamente oxidante e destruidor da riqueza em C e H das partículas orgânicas originais. Em suma, ambientes

anóxicos favorecem a preservação da matéria orgânica e, conseqüentemente, a manutenção da riqueza original de rochas geradoras.

De uma maneira geral, rochas sedimentares comuns apresentam teores de Carbono Orgânico Total (COT, teor em peso) inferior a 1%. Para uma rocha ser considerada como geradora seus teores devem ser superiores a este limite de 1% e, muito comumente, situados na faixa de 2% - 8%, não sendo incomuns valores de até 14%; mais raramente, até 24%. O tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada na rocha geradora. Matérias orgânicas derivadas de vegetais superiores tendem a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre tende a gerar óleo. O estágio de maturação térmica de uma rocha geradora, ou seja, a temperatura na qual ela está gerando petróleo, também influenciará no tipo de petróleo gerado.

A distribuição estratigráfica das rochas geradoras de petróleo a escala mundial são muito irregulares. Porém a ocorrência de rochas geradoras tem caráter cíclico. Segundo Klemme e Ulmishek (1991) existem seis intervalos estratigráficos que incluem a maioria das rochas geradoras de petróleo e gás mais efetivas do mundo. Esses intervalos são: Siluriano, Neo-Devoniano – Tournaisiano, Pennsylvaniano- Eo-Permiano, Neo-Jurássico (Calloviano-Tithoniano), Cretáceo Médio (Aptiano-Turoniano) e Oligoceno-Mioceno, representando 35 % do Fanerozóico e gerando 91,5 % das reservas originais de petróleo e gás do mundo.

Segundo Klemme e Ulmishek (1991), o Neo-Jurássico apresenta uma grande abundância de rochas geradoras depositadas em ambiente marinho (aproximadamente 61%). As rochas geradoras com querogênio do tipo II estão presentes, aproximadamente, em $\frac{3}{4}$ da área de desenvolvimento de seqüências do Neo-Jurássico, em paleolatitudes baixas, depositadas em águas profundas, gerando 25 % das reservas mundiais.

Cuba também se situa num contexto semelhante ao explicado anteriormente. Seus sedimentos têm sido divididos em Unidades Tectono-Estratigráficas (UTE) de acordo com sua história de desenvolvimento geológico, observando-se nas mesmas uma semelhança nas características das rochas geradoras dos diferentes intervalos estratigráficos. É verificado que embora ocorram variações faciais que determinem diferenças na composição das rochas geradoras de um mesmo intervalo estratigráfico de uma Unidade Tectono-Estratigráfica (UTE), existem coincidências no ambiente de deposição da bacia original.

Segundo López *et al.* (1995) as principais rochas geradoras de todas as UTE cubanas, assim como as maiores reservas de petróleo descobertas, estão relacionadas com o Neo-Jurássico que transicionam gradualmente ao Neocomiano; também existem rochas geradoras no Cretáceo Médio (Aptiano-Cenomaniano), principalmente na Província Petrolífera Norte Cubana (Fig. 4.4). Em ambos os intervalos há predominância de matéria orgânica do Tipo I, II, III, segundo a classificação proposta por Tissot e Welte (1984).

López *et al.* (1995) propõe que nas rochas geradoras do Neo-Jurássico Tithoniano da UTE Placetas está presente matéria orgânica do Tipo IIS (Orr, 1986). A mesma apresenta um alto conteúdo de enxofre, propiciando a geração de consideráveis volumes de petróleo, a baixas temperaturas em etapas iniciais da janela de geração. Assim mesmo, a baixa capacidade de adsorção dos elementos polares N,S,O pela calcita, mineral predominante nos carbonatos que conformam estas rochas, estimula a liberação de hidrocarbonetos pesados também em estágios iniciais de maturação com altos conteúdos de N, S e O. Segundo o autor, isso explicaria, parcialmente, a composição de alguns óleos dos principais campos petrolíferos cubanos, seu abundante conteúdo de enxofre e a existência de reservas de petróleo imaturo. Além disso, também são encontradas rochas geradoras em outros intervalos do Eo-Jurássico e Meso-Jurássico da Formação San Cayetano, relacionadas com querogênios do Tipo III e IV.

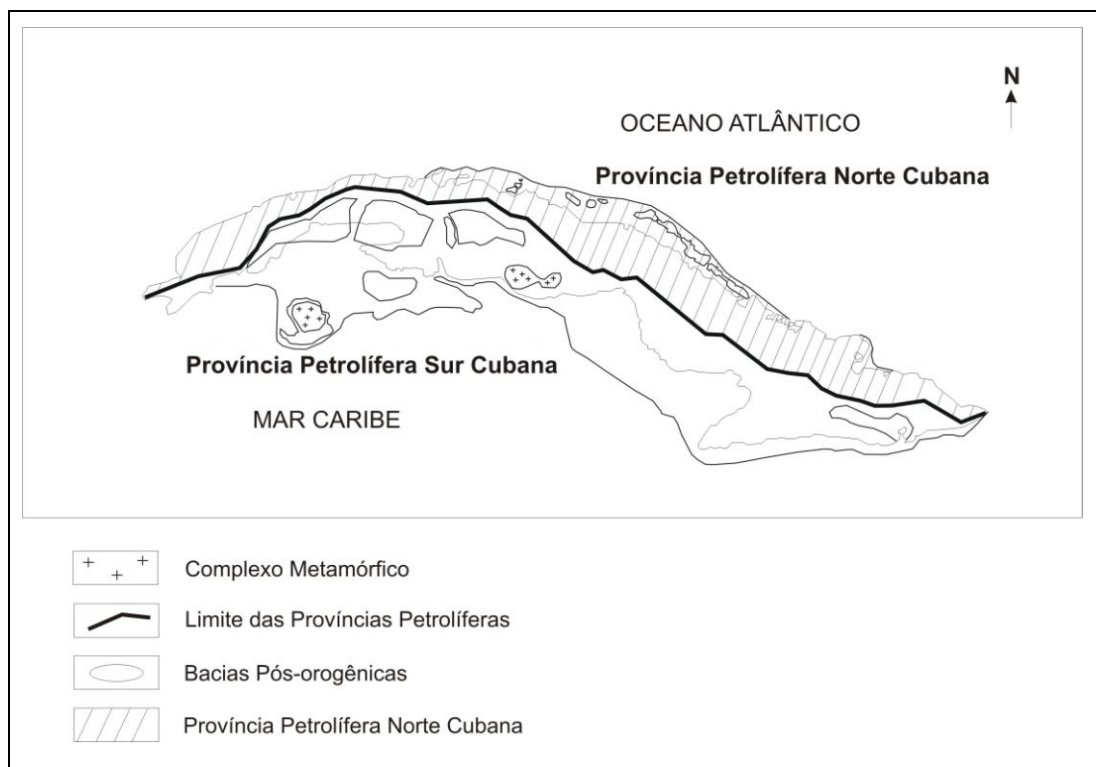


Figura 4.4 – Mapa das duas Províncias petrolíferas Cubanas (Norte e Sul).

4.4.3 - Caracterização geoquímica. Análise elementar e Pirólise Rock-Eval

A Classificação do querogênio, em tipo I, II, III, foi introduzida por Tissot *et al.* (1974), baseada na extrapolação dos trabalhos de Van Krevelen (1961). Sua tipificação é caracterizada pela razão atômica entre hidrogênio/carbono H/C e oxigênio/carbono O/C, determinados por análise elementar. O gráfico contendo estes parâmetros é denominado de Digrama de Van Krevelen (Fig. 4.5). O gráfico pode mostrar tanto a composição da matéria orgânica quanto ilustrar a sua modificação gradual, durante a maturação, a oxidação bioquímica ou o intemperismo.

A técnica de Pirólise *Rock-Eval* de Espitalié *et al.* (1977) é considerada o método mais eficiente para a caracterização geoquímica do tipo de querogênio. Esta técnica tem como objetivo a caracterização do tipo de matéria orgânica, dos parâmetros relativos à qualidade do conteúdo total do COT da matéria orgânica presente na rocha e ao grau de maturação ou de evolução térmica.

Os índices de hidrogênio e oxigênio, similarmente as razões (H/C) e (O/C), são usados para a identificação do tipo da matéria orgânica, empregando-se o diagrama de Van Krevelen modificado (Fig. 4.5) onde é possível diferenciar três tipos básicos de querogênio (Espitalié *et al.* 1977; Brooks, 1981; Tissot & Welte, 1984). Para valores de COT inferiores a 0,5% em peso, o índice de hidrogênio perde a confiabilidade (Bertrand *et al.* 1992).

Na figura 4.5 se observa que todas as curvas iniciam com diferentes razões H/C, de acordo com a matéria orgânica original e as condições de deposição. As curvas se juntam quando a concentração de C no querogênio se aproxima a 100 %.

Os diferentes tipos de querogênio serão descritos a seguir:

Tipo I – O querogênio tipo I imaturo é caracterizado pela elevada razão H/C (1,5) e pela baixa razão O/C (< 0,1); segundo Tissot & Welte, (1984), assim como pela presença de muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos. Este tipo de querogênio também apresenta material lipídeo proveniente da acumulação de algas (principalmente de fácies lacustres-Botryococcus, tasmanitídeos marinhos, e de cianobactérias), ou do intenso retrabalhamento microbial de vários tipos de matéria orgânica, que preserva a fração lipídica original e o lipídio microbial, gerando matéria orgânica amorfa, que é geralmente, dominante (Tissot, 1977). O Índice de Hidrogênio (IH) deve estar entre 700 - 900 mg HC/g COT e Índice de Oxigênio (IO < 1,5 mg CO₂/g COT).

Tipo II – A matéria orgânica é encontrada, usualmente, em sedimentos marinhos redutores (com teores de enxofre médio a alto), provenientes de matéria orgânica cujos precursores derivam da mistura de fitoplânctons, zooplânctons e bactérias. Dentre o querogênio Tipo II encontra-se o denominado Tipo II-S (Orr, 1986; Hunt & Hennes, 1992). O querogênio Tipo II-S gera óleos pesados com quantidades substanciais de enxofre (4 - 14%), sendo a razão enxofre/carbono maior que 0,04. O enxofre se encontra na forma de compostos cíclicos e provavelmente como sulfetos. O querogênio Tipo II-S aparentemente gera uma maior quantidade de óleo com exposição a baixos níveis de maturação que o querogênio Tipo II (Jones & Demaison, 1982). O IH varia entre 150 – 700 mg HC/g COT e o IO < 22 (mg CO₂/g COT).

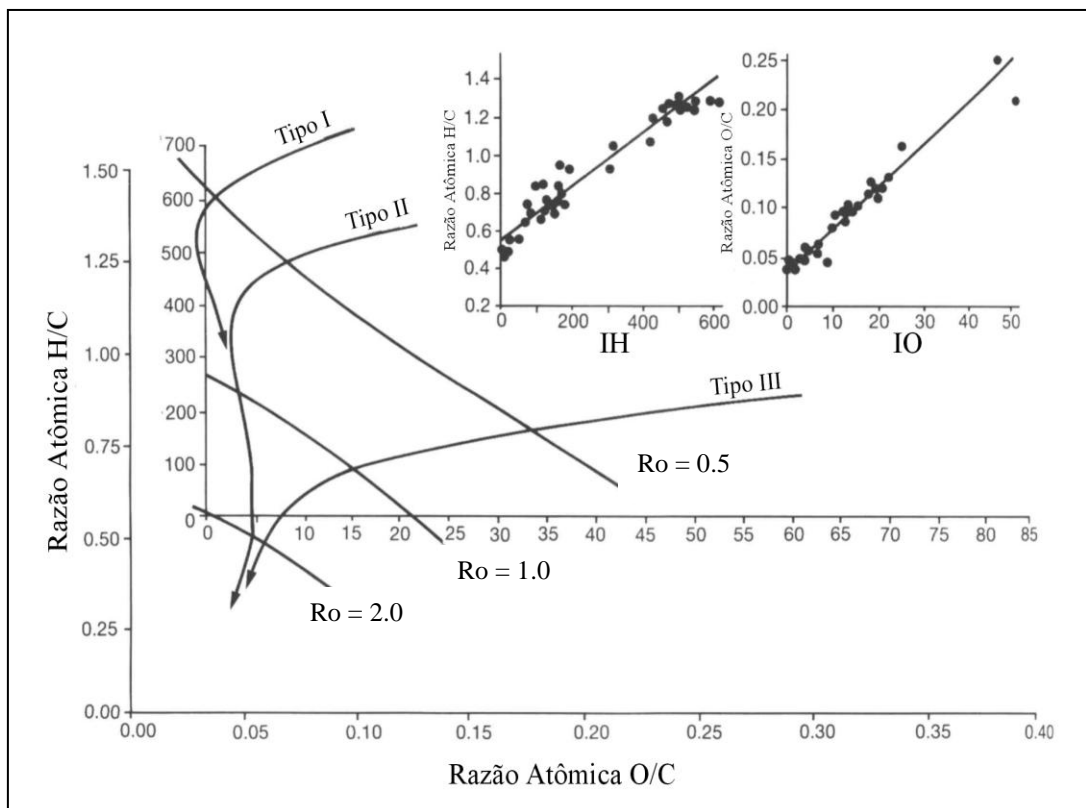


Figura 4.5 – Diagrama atômico de Van Krevelen H/C versus O/C com superimposição do diagrama modificado de Van Krevelen baseado na correlação de índice de hidrogênio H/C e índice de oxigênio O/C. A seta mostra o aumento da maturidade.

Tipo III – Este tipo de querogênio contém maior número de anéis aromáticos e naftênicos. A razão H/C é baixa (< 1,0) e é alta a razão O/C (> 0,24). A razão H/C e o potencial de geração de óleo e gás são mais baixos. A matéria orgânica deriva, essencialmente, de plantas terrestres macrófitas, compostas principalmente de fitoclastos. Este tipo de querogênio é encontrado em fácies deltáicas e fácies marinhas óxicas,

apresentando matéria orgânica amorfa degradada na assembléia de constituintes e em ambientes com carvão. O IH varia entre 25 – 250 mg HC / g COT e o IO é maior que 40 mg CO₂ / g COT.

A composição do querogênio imaturo depende da natureza da matéria orgânica incorporada ao sedimento e da extensão da degradação microbiana. A composição do querogênio, particularmente em relação ao hidrogênio (cadeias alifáticas) e ao oxigênio (grupos funcionais), determina o potencial genético de um sedimento, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos que podem ser gerados durante o soterramento.

A rocha geradora mais clássica, contendo matéria orgânica marinha depositada em um ambiente redutor, corresponde ao tipo II e tem um alto potencial genético. Contrariamente, a matéria orgânica continental que é depositada em ambientes onde a biodegradação é limitada pelo soterramento rápido, corresponde ao tipo III e tem baixo potencial de geração do petróleo, se comparada ao Tipo I e II para geração de óleo. O tipo I é muito menos freqüente e refere-se a uma matéria orgânica seletivamente biodegradada, enriquecida em lipídios, ou a matéria orgânica constituídas quase inteiramente por alginitas.

Segundo Katz (1983), o IO apresenta uma correlação negativa com o COT, e positiva com o aumento do grau de oxidação e do intemperismo (Fig. 4.6). Para valores de IO >200, o COT é, geralmente, inferior a 2%. Adicionalmente, as condições redutoras levam ao aumento do conteúdo de carbono orgânico total, inibindo as modificações oxidantes do querogênio, durante a diagênese inicial (Tyson, 1995).

Por outro lado a presença de alto conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos é, freqüentemente, considerada como indicativo de condições de baixa oxigenação ambiental, embora exista a polêmica de se estes valores serem a causa ou a conseqüência da anóxia de fundo (Pedersen & Calvert, 1990).

Evidências geológicas comprovam a correlação entre a qualidade da matéria orgânica, sua abundância e os paleoambientes disóxico-anóxico. O que permanece controverso é a extensão do controle desta relação pela bioprodutividade primária (Tyson, 1995).

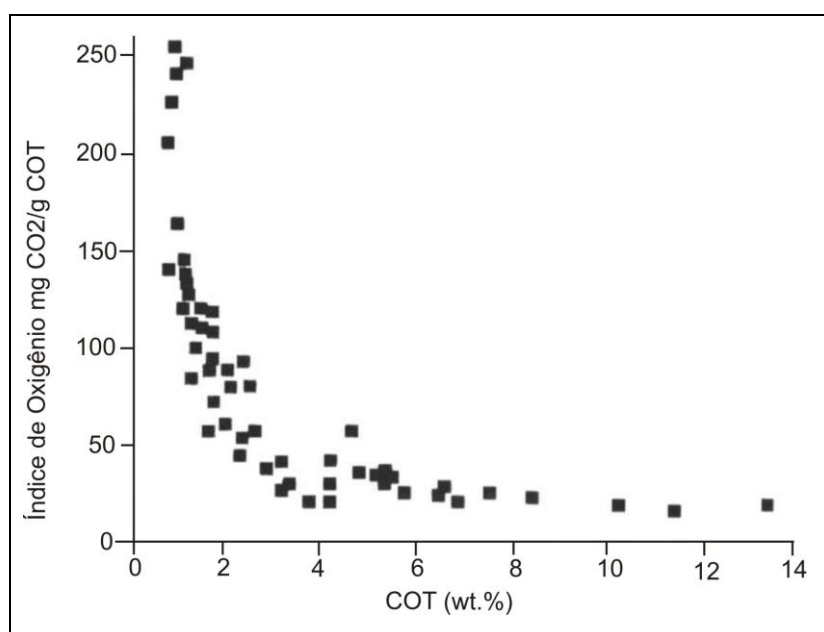


Figura 4.6 - Índice de oxigênio *versus* COT (Katz, 1983).

Segundo Tyson (1995) a quantidade de carbono orgânico total nos sedimentos é controlada por muitas variáveis que determinam o fluxo de matéria orgânica e sua diluição por siliciclásticos. As variáveis mais importantes, enumeradas no controle do COT em sedimentos marinhos, são, por exemplo: produtividade primária, profundidade da água, tipos de plânctons (mineralizado ou orgânico), suprimento de matéria orgânica alóctone (terrestre ou marinha), tamanho do grão sedimentar, taxa de acumulação do sedimento, conteúdo de oxigênio dissolvido no fundo aquoso. Além disso, outras variáveis interagem com as citadas anteriormente, tais como: o clima, a circulação da massa de água, a topografia do assoalho oceânico, a distância do suprimento flúvio-deltaico e o regime tectônico.

4.4.4 - Preservação da matéria orgânica

Em ambientes sedimentares antigos, o efeito da preservação (anoxia) é refletido no aumento do índice de hidrogênio (ou de S₂), devido a que decresce o nível de bioturbação (paleoxigenação) o sedimento se torna mais finamente laminado e com coloração mais escura (Jones, 1984; Magoon & Patton, 1984; Tyson, 1995). O aumento da bioturbação, aparentemente, aumenta a frequência, a duração e a intensidade da exposição da matéria

orgânica à degradação óxica. O efeito da bioturbação no tipo de matéria orgânica, assim como a relação entre o potencial gerador de hidrocarbonetos, grau de bioturbação e a cor dos sedimentos é mostrado nas figuras 4.7 e 4.8.

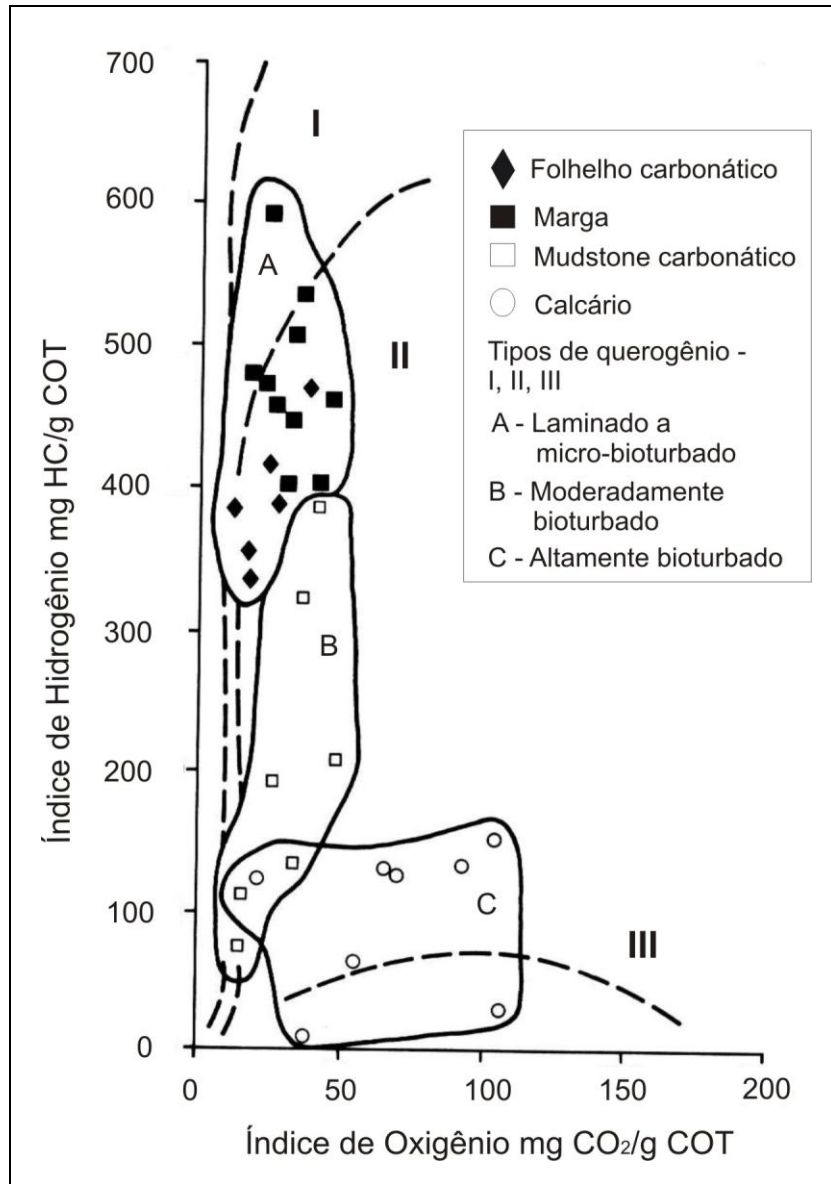


Figura 4.7 – Diagrama modificado de Van Krevelen, mostrando o efeito da bioturbação no tipo do querogênio (Pratt, 1984).
 HC = Hidrocarbonetos; COT = Carbono Orgânico Total

O aumento da preservação do material lipoidal, rico em hidrogênio, em condições disóxica-anóxica, é refletido na estimativa de que 80 até $\geq 90\%$ do petróleo do mundo foi gerado a partir de rochas geradoras de fácies anóxicas (Jones & Demaison, 1982). Utilizando os dados de Klemme & Ulmishek (1991), Demaison (1993) estimou que 89% das

reservas mundiais de petróleo derivam de fácies disóxica-anóxica (78% de bacias marinhas, 8% em áreas de ressurgência e 3% em bacias lacustrinas).

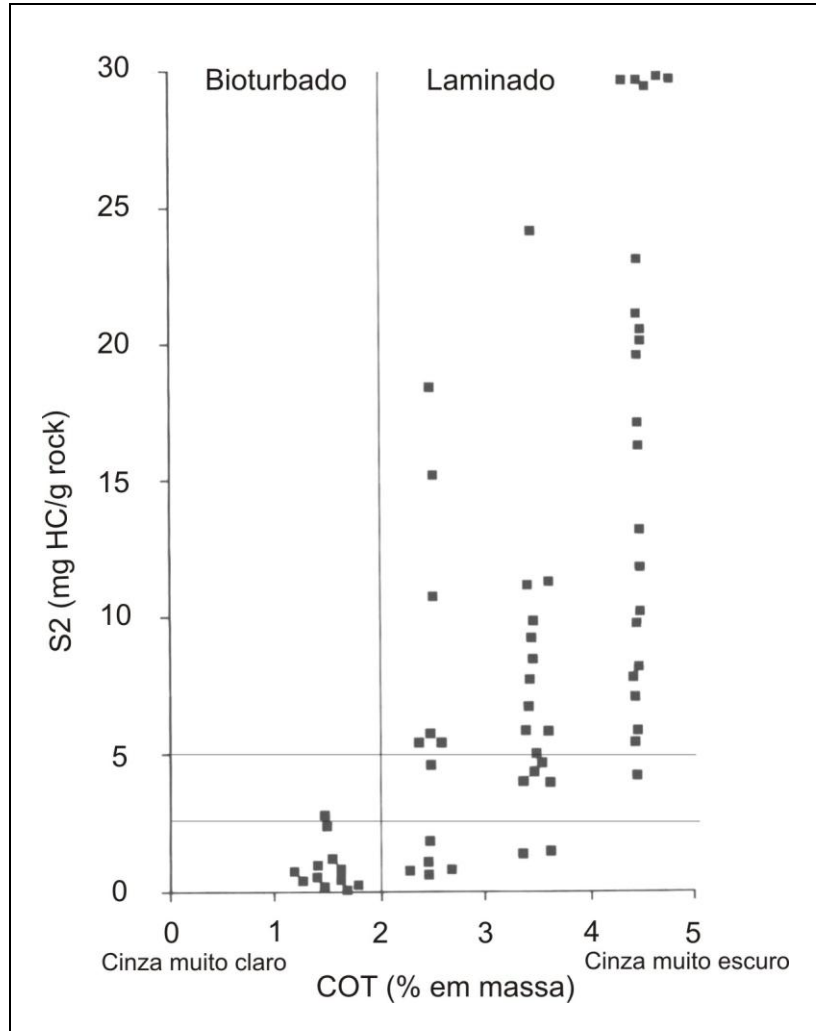


Figura 4.8 – Relação entre o potencial gerador de hidrocarbonetos (S2), grau de bioturbação e cor dos sedimentos cretáceos (DSDP, Golfo do México; Magoon & Patton, 1984).

HC = Hidrocarbonetos; COT = Carbono Orgânico Total

Somente os processos diagenéticos disóxicos-óxicos ($> 0,2$ ml/l O_2 na coluna de água) produzem uma grande redução nos valores dos índices de hidrogênio da matéria orgânica rica neste elemento. Isto se deve ao fato de a degradação aeróbica não ser limitada pelo suprimento de oxigênio (até condições subóxicas: $< 0,2$ ml/l O_2), permanecendo afetada pela bioturbação para níveis de oxigênio $> 0,2$ ml/l O_2 .

Geralmente, o índice de hidrogênio tende a estar correlacionado positivamente com o COT para valores acima de 1% em massa, sendo a linearidade claramente estabelecida para COT acima de 2% em massa e IH maior que 200 mg HC/g COT. Valores de COT

inferiores a 0,5 % em massa em rochas siliciclásticas, apresentam os valores de IH subestimado em 300%, devido ao efeito de adsorção da matriz da rocha (Peters, 1986). Na fácies marinha siliciclástica, a correlação ocorre para valores de COT entre 3 e 6 % em massa, usualmente para valores de IH de 250 a 600 mg HC/g COT (Dean *et al.*, 1986; Summerhayes, 1987). Um padrão similar aos verificados nas fácies marinhas também tem sido encontrado em fácies lacustrina, à exceção de fácies deltáica óxica, embora o IH aumente das camadas superiores, pobres em COT, para as camadas inferiores, ricas em carbono orgânico (Waples, 1985).

Uma vez que o nível de oxigênio dissolvido tenha sido suficientemente reduzido para evitar a degradação anaeróbica dos lipóides presentes na matéria orgânica, resultando na estabilização do IH, qualquer variação dos valores de COT deve estar relacionada a outros fatores não preservacionais, como a diluição sedimentar ou a variação na granulometria (Tyson, 1995). Considerando um aporte constante de matéria orgânica, a estabilização do IH indica que são alcançadas condições ótimas de preservação, para um determinado espectro de parâmetros deposicionais, que caracteriza um dado ambiente durante certo intervalo de tempo.

Também é observado que quando a matéria orgânica terrestre diminui, o COT geralmente aumenta devido à diluição causada pela matéria orgânica amorfa preservada (principalmente para COT > 3%). Sendo assim, baixos valores de IH associados a COT baixos, refletem, potencialmente, uma maior abundância relativa de material terrestre pobre em hidrogênio, bem como pobre preservação de matéria orgânica fito-planctônica (Hofmann *et al.* 1993). A importância relativa do exposto anteriormente pode ser verificada no microscópio. Além disso, mudança no tipo do plâncton implicará em variação no IH, mesmo que as condições de preservação e suprimento terrestre se mantenham alteradas.

Na fácies oceânica profunda, mesmo em ambiente disóxico-anóxico, os valores de IH são da ordem 300 mg HC/g COT ou menor, sendo raramente maior que 500 (Herbin & Deroo, *apud* Tyson, 1995). Estes valores contrastam com sedimentos de fácies plataformais, com mesmo nível de oxigenação, onde o IH, normalmente maior que 500 mg HC/g COT (Fig. 4.9). Esta tendência indica que a oxidação dentro de um corpo de água mais espesso (óxico-disóxico) reduz os componentes ricos em hidrogênio, durante o trânsito até o assoalho oceânico. Nestas condições, pode ser mais fácil acumular o carbono do que preservar a fração rica em hidrogênio e conseqüentemente os valores de IH podem, às vezes, estabilizarem-se em níveis de COT maiores que aqueles da fácies de plataforma (Dean *et al.*, 1986).

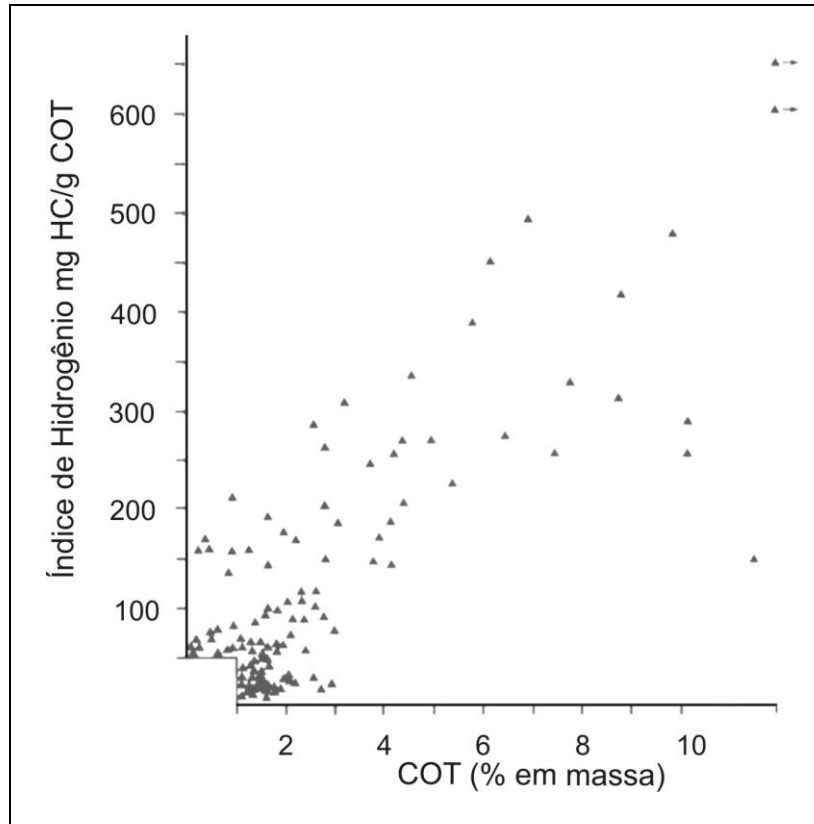


Figura 4.9 – Índice de hidrogênio *versus* COT de sedimentos Cretáceos (DSDP, Atlântico Norte; Summerhayes, 1987).

HC = Hidrocarbonetos; COT = Carbono Orgânico Total

Por outro lado, quando os sedimentos de água profunda apresentam um IH mais alto que o usual, indica que uma maior proporção da coluna de água é anóxica, resultando em uma melhora na preservação da matéria orgânica durante a deposição.

Anderson & Devol (1987) ao estudarem 24 bacias marinhas anóxicas, constataram que a espessura da coluna da água variava entre 33% e 93%. Também Kendrick *et al.* (1978) analisaram duas amostras da matéria orgânica de águas profundas do Mar Negro, que apresenta a coluna anóxica mais espessa entre as 24 bacias investigadas, constatando valores de IH entre 500 e 600 mg HC/g COT, sugerindo, claramente, um significativo grau de preservação da matéria orgânica amorfa (75%), durante o trânsito através da coluna de água anóxica.

A alteração do fluxo original lipoidal, devido às mudanças no grupo planctônico dominante, afeta substancialmente a preservação em fácies disóxica - anóxica.

Na figura 4.10 observa-se que a ocorrência de rochas carbonáticas marinhas com COT na ordem de 1,5 % em massa e índice de hidrogênio entre 500 e 600 mg HC/g COT, afastam-se da tendência geral observada nas rochas siliciclásticas. Este comportamento

pode ser explicado pelo maior percentual de querogênio marinho em relação à origem terrestre e pela maior frequência do querogênio tipo II nesta fácies (Espitalié *et al.*, 1986).

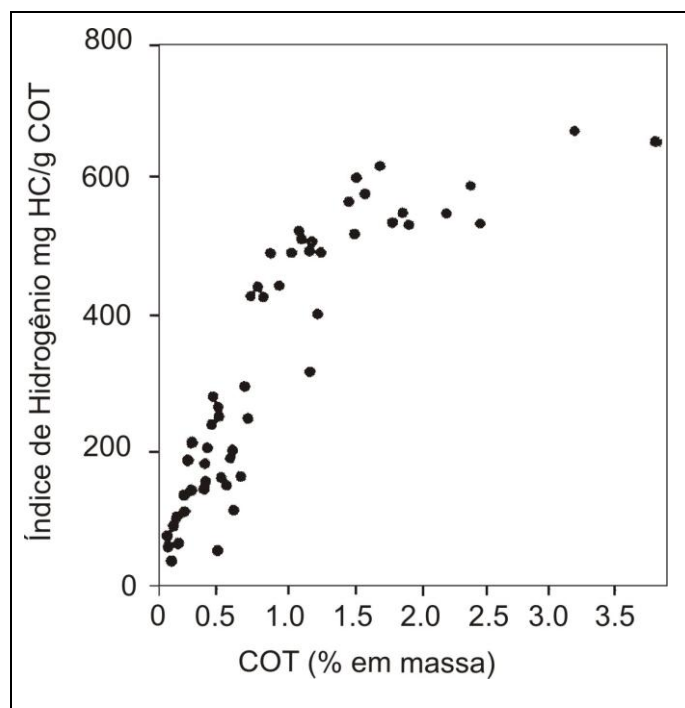


Figura 4.10 – Índice de hidrogênio *versus* COT dos carbonatos do Jurássico Superior da França (Espitalié *et al.*, 1986).
HC = Hidrocarbonetos; COT = Carbono Orgânico Total

Devido à correlação positiva entre a razão atômica de H/C com o índice de hidrogênio (S2/COT) e a razão atômica de O/C com o índice de oxigênio (S3/COT), algumas representações gráficas têm sido propostas neste doutorado para caracterizar a fração orgânica insolúvel em solventes orgânicos ou querogênio (ver Capítulo V). Além do diagrama de Van Krevelen (Tissot, 1984; Delvaux, 1990) se sugere que os campos composicionais da matéria orgânica sejam discriminados através da inter-relação entre a Tmax e o IH, evitando-se as incertezas do IO. O índice de oxigênio é considerado um parâmetro que encerra certo grau de dúvida, principalmente para teores de carbono orgânico inferior a 2%, na medida em que o pico de S3 tende a ser afetado pelo dióxido de carbono, oriundo da ação térmica sobre a fração carbonática presente na rocha (Katz, 1983). O índice de hidrogênio, por sua vez, sofre severas restrições quando a rocha é pobre em carbono orgânico, inferior a 0,5% (Lallier-Vergès, 1993), devido à adsorção pela matriz mineral, as argilas, dos hidrocarbonetos liberados na pirólise.

Para mensurar o efeito da adsorção mineral, Langford & Blanc-Valleron (1990) propõem que os campos composicionais da matéria orgânica sejam discriminados pela

relação COT vs S2. Embora este método propicie uma melhor separação entre os tipos de querogênio (Tyson, 1995), é necessário fazer a avaliação da qualidade da matéria orgânica marinha preservada, quando os índices de hidrogênio são relativamente baixos (média de 360 mg HC / g COT). Neste nível de preservação, pequenas quantidades de hidrocarbonetos adsorvidos levam à diminuição do índice de hidrogênio, mascarando a condição redox ou da bioprodutividade (Ganeshram, 1999).

Embora os tipos de querogênios tenham sido definidos para diferenciar três grupos composicionais, no diagrama de Van Krevelen, discriminam-se, na verdade, assembléias mistas de querogênio (Tipo I, II, III; Tissot & Welte, 1984). A passagem transicional entre os domínios composicionais resulta da mistura dos tipos de querogênio, da variação do suprimento dos componentes individuais, do estado de preservação sindeposicional e diagenético, do nível de maturação e do efeito do intemperismo (Tyson, 1995). A análise visual da matéria orgânica, em luz branca e fluorescente, possibilita determinar incertezas advindas das inter-relações dos fatores que alteram os campos composicionais.

4.5 – CROMATOGRÁFIA

Após a pulverização da rocha e obtenção do extrato orgânico utilizando-se de solventes orgânicos, o mesmo foi analisado através das técnicas de cromatografia líquida e gasosa, com o objetivo de obter informações sobre a biomassa original, grau de maturação térmica da matéria orgânica e grau de degradação e interpretação paleoambiente deposicional.

A cromatografia líquida permite separar os componentes do extrato em três grandes grupos de compostos: saturados (normais + isso + ciclo), compostos aromáticos e resinas (compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados) e asfaltenos. O presente estudo serviu essencialmente para a obtenção da fração dos saturados, para estudo dos biomarcadores esteranos e terpanos através da análise de cromatografia gasosa e de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Nesta abordagem, utiliza-se apenas os biomarcadores dos extratos orgânicos derivados de saturados, especificamente da família dos *n*-alcanos e isoprenóides, analisados por cromatografia gasosa, e dos triterpanos e esteranos, obtidos por cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas, cujos compostos apresentam a característica de que se fragmentam com razão *m/z* de 191 e 217 u.m, respectivamente.

A fração de hidrocarbonetos saturados é sempre utilizada nas análises de rotina posteriores, pois, além de ser freqüentemente a mais abundante, é a mais estudada e,

portanto, melhor conhecida. Primeiramente, essa fração foi submetida à análise de cromatografia gasosa obtendo-se um perfil de distribuição dos compostos.

A interpretação de diagramas ternários das frações de hidrocarbonetos saturados (lineares, ramificados e cíclicos), aromáticos e de compostos altamente polares (fração dos asfaltenos e resinas, ou fração de compostos ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio), permite determinar o grau de maturação da matéria orgânica (Fig. 4.11). Com o avanço da maturação dos óleos nos reservatórios, por efeito de craqueamento térmico, são formadas grandes quantidades de hidrocarbonetos saturados. Assim, os óleos mais evoluídos termicamente possuem maiores quantidades de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e compostos altamente polares (NOS).

O diagrama da figura 4.11 mostra compostos ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio (Blanco 2002).

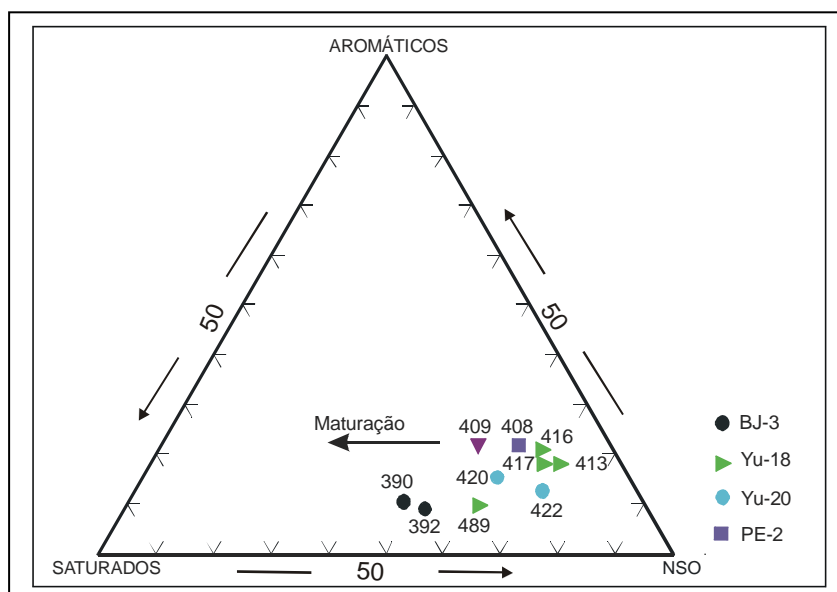


Figura 4.11– Diagrama ternário mostrando o perfil de maturação de extratos (betumes) ou óleos em função dos percentuais (%) das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e dos compostos altamente polares. Yacimentos: BJ – Boca de Jaruco; Yu- Yumuri; PE- Puerto Escondido (Blanco 2002).

4.6 – INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES

O termo fósil químico foi usado primeiramente por Eglinton (1969) para descrever compostos orgânicos na geosfera cujos esqueletos carbônicos sugeririam uma ligação direta com um precursor natural conhecido.

Em 1969, Speers & Whitehead introduziram o termo marcador biológico, assim como, Calvin, (1969) chamou tais compostos de fósseis moleculares. Seifert & Moldowan, (1981) usaram o termo biomarcadores, e atualmente é o mais usado.

Os biomarcadores como componentes traços da biomassa, têm sido utilizados na interpretação ambiental com base na premissa de que o esqueleto orgânico básico dos precursores biológicos pode ser reconhecido, mesmo após ter sido submetido aos processos de diagênese e de maturação térmica. Deve ser salientado que a evolução térmica e a biodegradação tendem a alterar significativamente as proporções relativas destes compostos, podendo comprometer as inferências ambientais. Eles são encontrados nos óleos e betumem da rocha e mostram pouca ou nenhuma mudança na estrutura, em relação às moléculas originais encontradas nos organismos vivos (Peters & Moldowan, 1993)

Os biomarcadores podem ser hidrocarbonetos (saturados, insaturados ou aromáticos) ou outros grupos de compostos como: álcoois, ácidos, cetonas, ésteres, etc. Também podem conter outros hetero-átomos (N e S). Durante o aumento da profundidade de soterramento, reações diagenéticas tendem a converter os biomarcadores com grupos funcionais e insaturados para hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Os biomarcadores como indicadores de ambientes geológicos desempenham um papel importante na determinação da quantidade e taxa pelo qual a matéria orgânica acumula em uma bacia. A capacidade para reconhecer mudanças no ambiente deposicional através de diferentes horizontes estratigráficos é altamente importante na avaliação de uma bacia com respeito à exploração de petróleo. Se uma série específica de parâmetros de biomarcadores pode ser determinada para um ambiente claramente definido, esta série permitirá o reconhecimento deste tipo de ambiente em outras regiões menos exploradas.

A presença de um biomarcador em particular pode ser atribuída a um organismo específico que irá desenvolver somente em condições peculiares a um ambiente deposicional particular, como por exemplo, hipersalino, redutor de água doce, etc. Por tanto, os biomarcadores preservam a estrutura molecular dos compostos sintetizados por seus organismos precursores. Também refletem as condições físico-químicas e biológicas do ambiente deposicional em que se desenvolvem. Já as características biológicas incluem o tipo de matéria orgânica derivada dos organismos presentes dentro da coluna de água (planctônicos), na interface água-sedimento (bentônicos) e as comunidades bacterianas dentro dos sedimentos. Assim a matéria orgânica transportada até o sítio de sedimentação é parte também deste conjunto orgânico.

As características originais dos biomarcadores dependem principalmente da estrutura da molécula biogênica original. Moléculas relativamente inertes, como *n*-alcanos, sofrem pequena alteração química, e suas abundâncias relativas são afetadas especialmente pela diluição, quando novos *n*-alcanos são gerados durante a catagênese. Em contraposição, ácidos, álcoois, cetonas, etc. Podem sofrer severas alterações, dependendo das condições diagenéticas e catagenéticas, como a perda de grupos funcionais, reações de alquilação, desalquilação, redução, aromatização, etc.

Embora representem apenas uma pequena fração do petróleo e da matéria orgânica presente nos sedimentos, os marcadores biológicos são de grande importância na caracterização das rochas geradoras de hidrocarbonetos.

Uma comparação entre molécula biogênica original e a molécula encontrada na rocha geradora ou petróleo pode dar informações valiosas sobre os tipos de organismos contribuintes da matéria orgânica incorporada nos sedimentos. Os biomarcadores podem ser usados para:

- *Correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora;*
- *Grau de evolução térmica;*
- Reconstrução do ambiente deposicional;
- Detecção de material estranho, contaminante em sedimentos marinhos e de água doce recente;
- Elucidação da transformação química durante a diagênese e catagênese.

A informação deduzida da ocorrência de moléculas fósseis é também uma função da distribuição do precursor no organismo vivo. Por um lado, moléculas biogénicas, típicas para certos organismos ou para uma classe de organismos, fornecem informação da associação biológica fóssil. Por exemplo, *n*-alcanos de alta massa molecular com cadeias de carbono de número ímpar (C25, C27, C29, C31) encontrados em sedimentos e óleos são produtos derivados de plantas terrestres superiores.

Os compostos acíclicos, *n*-alcanos com número átomos de C15, C17 e isoprenóides, são constituídos por biomarcadores derivados de organismos eucarióticos (algas), procarióticos (bactérias, arqueobactérias) e de vegetais superiores (Brooks *et al.*, 1969; Volkman & Maxwell, 1986). Os biomarcadores da família dos triterpenóides, presentes em organismos procarióticos, e os esteranos associados aos esteróis, encontrados na

maioria dos fitoplânctons (algas) e plantas superiores, porém ausentes em microorganismos procarióticos (Mackenzie *et al.*, 1982; De Leeuw *et al.*, 1989).

4.7 – PRINCIPAIS GRUPOS DE BIOMARCADORES

4.7.1 – Alcanos normais (*n*-alcanos)

Os alcanos normais são hidrocarbonetos acíclicos que formam uma série homologa conforme a fórmula geral $C_n H_{2n+2}$, sendo o metano (CH₄) o primeiro hidrocarboneto da série.

A distribuição dos *n*-alcanos pode ser um importante parâmetro ambiental, uma vez que eles podem fornecer indícios sobre sua origem biológica mostrando, geralmente, uma distribuição de cadeias de baixo, até alta massa molecular.

A figura 4.12 mostra a distribuição dos homólogos *n*-alcanos e o tipo de matéria orgânica relacionada. Sendo que, os alcanos originam-se de plantas terrestres superiores, organismos fitoplanctônicos e bactérias. Geralmente mostram uma distribuição variando de cadeias de baixa a alta massa molecular (número de átomos de carbono), freqüentemente com um número preferencial de carbono específico par ou ímpar (Fig. 4.12)

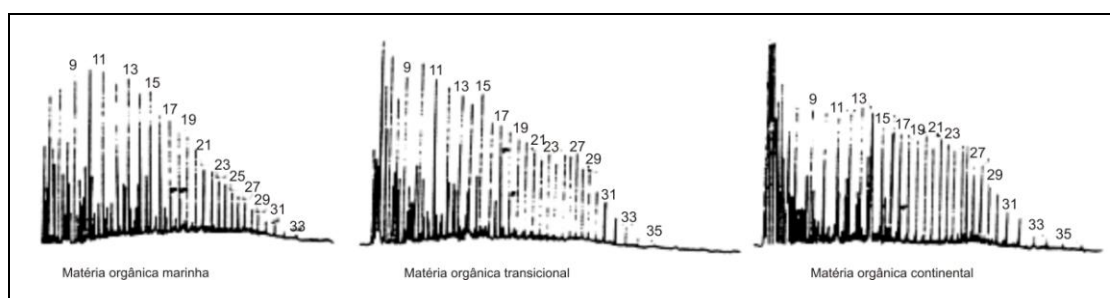


Figura 4.12 – Perfil de distribuição dos homólogos *n*-alcanos e o tipo de matéria orgânica relacionada (modificado de Hunt, 1995).

Freqüentemente, extratos de sedimentos relacionados aos ambientes deposicionais lacustres (água doce, água salobre, salino e hipersalino) e marinhos deltaicos tende a ter distribuições com uma predominância ou alta abundância relativa de componentes de cadeia longa (C₂₂-C₂₅) com preferência de número de carbono ímpar sobre par, isto se a preferência não tiver sido removida pelo efeito da maturação térmica. Estas frações geoquímicas indicam um maior aporte de lipídios de cadeias longas de plantas terrestres superiores (ceras de folhas) e algas de água doce (*Botryococcus*). O ambiente marinho

aberto, marinho hipersalino e marinho carbonático, tende a resultar em extratos de sedimentos e petróleos com distribuições ímpares e/ou par de átomos de carbono na fração de massa molecular média (C12–C20) com uma freqüente predominância de componentes C15-C17 (Fig. 4.12).

Sendo que, uma predominância dos *n*-alcanos de baixa massa molecular reflete um aporte de fitoplâncton marinho, a distribuição de *n*-alcanos de derivação bacteriana geralmente apresenta um pico na variação *n*-C15 a *n*-C17, mas também podem ocorrer como componentes C24-C35. Os *n*-alcanos de número par de átomos de carbono predominam em amostras de sedimentos e petróleos de ambientes marinho carbonáticos e hipersalinos (evaporítico). A origem destas feições ainda não está completamente entendida, sugere-se que é o resultado de uma redução de precursores, tipo algas marinhas dentro de condições anóxicas (Fig. 4.12). Parece existir uma ligação entre a salinidade em ambientes marinhos e os *n*-alcanos de predominância par.

Segundo Tissot & Welte (1984), em sedimentos recentes, os *n*-alcanos de massa molecular média (C15 – C17) são indicadores de matéria orgânica marinha. No entanto, deve-se tomar cuidado, com o aumento da temperatura, ocorreria à quebra de hidrocarbonetos de alta massa molecular, aumentando a abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa C15–C17. A presença de material terrestre nos sedimentos, mesmo em pequenas proporções ($\pm 10\%$ C29, C31, C33), define a distribuição dos alcanos normais (Tissot & Welte, 1984), não sendo sempre conveniente classificar a dominância de matéria orgânica terrestre baseada unicamente na distribuição dos *n*-alcanos. Mckirdy et al. (1986) mostrou que os *n*-alcanos de alta massa molecular poderiam estar relacionados às algas *Botryococcus*.

4.7.2 – Isoprenóides acíclicos

Este grupo compreende os alcanos ramificados, formados de várias ramificações decorrentes da ligação de unidade isopreno C5 (2 metil, 1, 3, butadieno), resultando nos isoprenóides regulares, com combinação *head to tail* e isoprenóides, com ligação do tipo *head to head*.

Os isoprenóides regulares, especialmente C19 (pristano) e C20 (fitano), C25 pentametilicosano e o C30 (esquelano) são indicadores paleoambientais.

O pristano (C19) e fitano (C20) são os mais conhecidos e geralmente mais abundantes em sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos.

Risatti *et al.*, (1984) sugerem que em sedimentos muito imaturos, poderiam ser encontradas diferenças em dependência dos aportes relativos dos diferentes organismos.

De acordo com Brooks *et al.*, (1969) pristano é preferencialmente formado da cadeia lateral (fitol) da molécula de clorofila em um ambiente oxidante, enquanto que fitano tem sua origem no mesmo precursor, em um ambiente redutor como uma extensão. A razão pristano/fitano tem sido proposta como indicador de redox, com base no pressuposto que ambos os compostos derivam, primariamente da cadeia lateral fitol da clorofila (Powel & McKirdy, 1973; Dydik *et al.*, 1978) podendo ser considerados um marcador de algas, na medida em que os fitoplâncton produzem grande quantidade deste pigmento (Brassell *et al.*, 1987).

Na presença de oxigênio, a oxidação do fitol resultaria no ácido fitênico, produzindo pristano após a descarboxilação. Em contrapartida, na ausência de oxigênio, ocorreria desidratação do fitol, com transformação para fitadieno, e finalmente, para fitano, após hidrogenação (Waples, 1991, Araújo, 2001; Didyk *et al.*, 1978) propuseram que ambientes oxidantes se caracterizariam por alta razão pristano/fitano (>1) e os redutores por baixa razão (<1). Em virtude de esta razão ser afetada pela maturidade térmica, covariando positivamente e pela variação litológica (Connan, 1974; Volkman & Maxwell, 1986; Hugnes *et al.*, 1995), recomenda-se que para valores da relação pristano/fitano entre 0,8 e 2,5 devam ser empregados outros parâmetros adicionais que corroborem a variação do potencial redox paleoambiental (Peters & Moldowan, 1993). Em estudos recentes, em ambientes estratificados, relacionaram a composição isotópica de ambos compostos à precursores fitoplânctonicos (Santos Neto *et al.* 1998).

A razão pristano/fitano é considerada como o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que variações na concentração dos isoprenóides poderiam indicar flutuações do potencial redox (Eh) dos ambientes, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, sendo utilizadas para diferenciar ambientes óxidos de anóxidos. As altas razões indicariam um ambiente oxidante, derivado de matéria orgânica de fontes terrestres, e as baixas, um ambiente mais redutor com matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas.

Razão pristano/fitano >1 : indica óleo ou extrato de ambiente deposicional óxido.

Razão pristano/fitano <1 : indica óleo ou extrato de ambiente deposicional anóxido ou redutor.

A relação entre a concentração dos n-alcenos C17 e C18 em relação aos isoprenóides pristano (C19) e fitano (C20), fornece informações importantes em relação ao grau de maturação da matéria orgânica, uma vez que os processos de craqueamento térmico da matéria orgânica proporcionam um aumento na abundância dos n-alcenos.

Goossens *et al.*, (1984) evidenciou que o pristano poderia ser gerado de *tocopherols* em sedimentos mais maduros, com fitano ainda podendo se originar de lipídeos de Archaeobactérias halofílica, metanogênicas e termogênicas, de cianobactérias e de bactérias anoxigênicas, como bactérias oxidantes de H₂S (Risatti *et al.* 1984), sugerindo que estes microorganismos também sejam precursores do fitano e pristano. Em estudos recentes, verificou-se grande quantidade de fitano e pristano na fração de alta massa molecular (polar, asfaltano), oriunda de precursores ainda desconhecidos, seqüestrados provavelmente, durante o processo de sulfurização do fitol, posteriormente sendo liberados pelo rompimento das ligações mais fracas do carbono-enxofre (C-S), durante a degradação térmica, causando aumento da razão pristano/fitano, provavelmente, devido à maior quantidade de precursores do pristano em relação ao fitano (Koopmans *et al.* 1999).

Segundo Albrecht *et al.*, (1976), em ambientes hipersalinos, atribui-se o decréscimo da razão pristano/fitano à expressiva presença de bactérias haloterantes, contendo elevada abundância de lipídio fitanil. Neste caso, o domínio do fitano pode refletir somente o grau de salinidade (hipersalinidade: pristano/fitano < 0,1), desvinculando-se da correlação às condições redox (De Leeuw & Sinninghe Damsté, 1990), quando for alta a taxa de crescimento bacteriano.

4.7.3 – Hopanos

Os hopanos são os terpenóides cíclicos mais comuns presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleo, sendo encontrados em bactérias e cianobactérias. Os hopanos ocorrem principalmente nas configurações 17 α (H), 21 β (H) de cadeias C27 a C35, exceto para C28 (terpanos tricíclicos) com os epímeros 22S e 22R para o C31 e homólogos superiores (Fig. 4.13). Os compostos de C29 a C35 de configurações 17 α (H), 21 β (H) são comumente referidos como moretanos.

Hopanóides oriundos de organismos vivos e de sedimentos imaturos geralmente exibem a estereoquímica 17 α (H), 21 β (H) com somente a configuração 22R estando presente nos homólogos superiores a C31. Durante a diagênese, esta configuração isomeriza para as mais estáveis configurações 17 β (H), 21 α (H) (moretanos) e 17 α (H), 21 β

(H) (hopanos), com o predomínio dos hopanos. Com o aumento da maturidade, os $\beta\alpha$ moretanos isomeriza para os $\alpha\beta$ hopanos como mostrado por Seifert & Moldowan (1980), em experimentos de pirólise de querogênio.

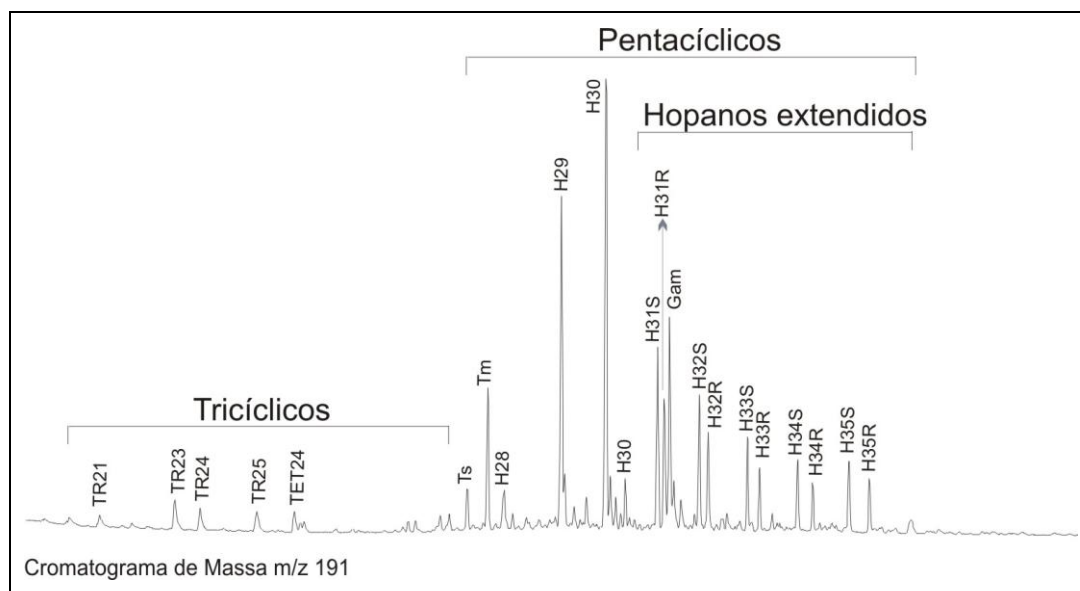


Figura 4.13 - Fragmentogramas m/z 191

4.8 – BIOMARCADORES DO GRUPO DOS ESTERANOS

4.8.1 – Esteranos Regulares (C27- C29)

As estruturas dos esteranos compreendem os esteranos regulares, os esteranos rearranjados ou diasteranos e os 4-metil-esteranos. Os biomarcadores herdados diretamente de plantas superiores, animais e algas são os epímeros 20R de configuração $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ dos C27, C28, C29 esteranos (Fig. 3.14). Os esteranos mais comuns em rochas sedimentares e petróleos são os componentes C27-C29.

Esteranos e outros hidrocarbonetos esteróides (esterenos, diasterenos) são derivados de esteróis, ou cetonas esteroidais, sendo originados de plantas terrestres superiores e algas. É assumido que os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariotes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Seifert & Moldowan, 1986). De um modo geral, as distribuições em sedimentos e óleos são usualmente muito similares, assim o significado destes marcadores biológicos na determinação paleoambiental reside mais em sua abundância do que em seu padrão de distribuição.

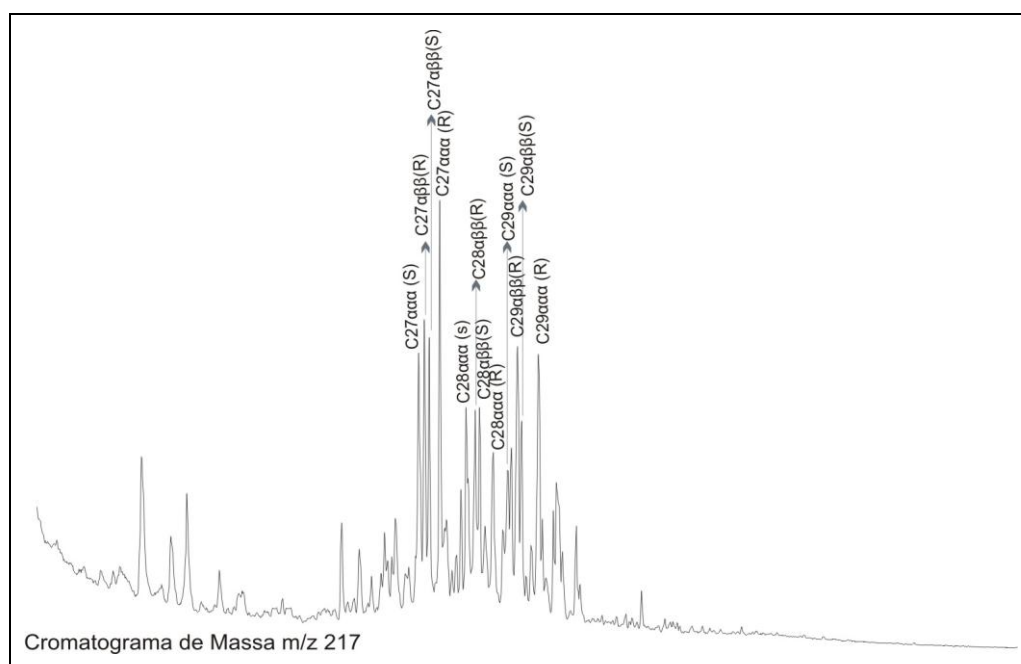


Figura 3.14 - Fragmentogramas m/z 217

As relações entre C27/C29 aaa esteranos e C28/29 aaa esteranos, expressam em percentagem uma medida das proporções de cada homólogo, refletem a contribuição relativa de seus respectivos precursores biológicos. Os C27/C29 esteranos seriam derivados principalmente de esteróides produzidos pela fotossíntese dos fitoplâncton, enquanto o C29 seria proveniente presumivelmente de plantas superiores (Huang & Meinschein, 1979; Moldowan *et al.*, 1985). A partir do Jurássico o desenvolvimento das diatomáceas como uma fonte adicional passou a existir, uma vez que estes organismos são produtores de grandes quantidades de C29 esteróis (Nichols *et al.*, 1990).

4.8.2 – Parâmetros Moleculares de maturação

Os parâmetros moleculares obtidos por análise de cromatográfica com detetor de massa têm sido utilizados como indicadores de maturidade por diversos autores, tais como: Moldowan, 1985; Seifert & Moldowan, 1975, 1980, 1981; Mackenzie *et al.*, 1980, etc.

Os parâmetros de maturação dos biomarcadores respondem a diferentes estágios de maturação. Correlações entre estágios de isomerização em relação à refletância da vitrinita (Fig.3.15) podem ser relacionadas à janela de geração de óleos. Vários parâmetros de maturação térmica dos biomarcadores dependem principalmente da temperatura e do tempo (Mackenzie *et al.*, 1984). Estudos realizados por Mackenzie *et al.*, 1982, sugerem que

tais correlações para algumas bacias sedimentares são incorretas. O mais adequado é efetuar as medidas em intervalos geoquimicamente homogêneos ou em óleos da mesma origem, pois cada bacia tem uma história térmica diferente.

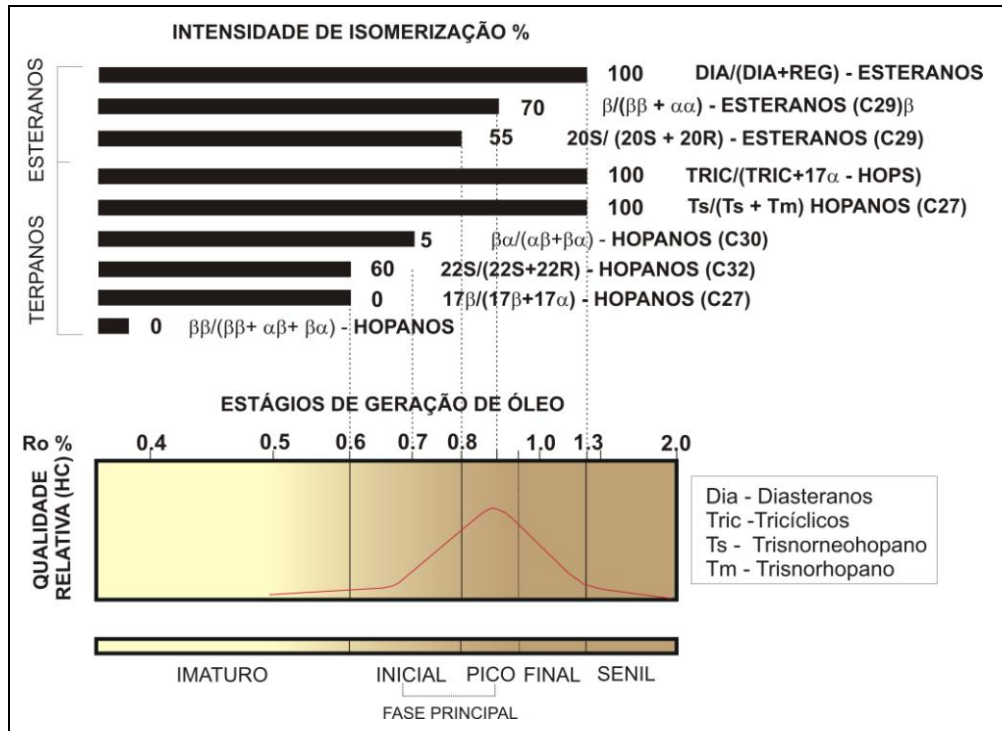


Figura 3.15 – Relação entre os parâmetros de evolução térmica dos biomarcadores e os valores de refletância da vitrinite (Ro %), modificado de Peters & Moldowan, 1993).

4.8.3 – Isomerização em C-20 5 α (H), 14 α (H) em C27, C28 e C29 esteranos

Entre os esteranos, o aumento da evolução térmica produz um decréscimo da configuração (20R), termicamente menos estável em relação ao seu isômero (20S). Esta medida é efetuada sobre os C29 esteranos, onde os problemas de co-eluição com outros compostos é menor.

Segundo Mackenzie *et al.*, (1984), o valor máximo da relação 20S/(20S+20R) é alcançado quando a razão está em redor de 50-55% da intensidade de isomerização e em nível de evolução térmica próxima de 0,9 % de refletância de vitrinite. Mackenzie *et al.* (1980) também consideram que o início da geração de óleo é atingido quando esse valor alcança 40 %. Peters *et al.*, (1990, 2000) também mostraram que esta razão de isomerização depende parcialmente dos tipos de rochas geradoras (litologia) e pode decrescer em níveis de maturação muito elevados.

4.8.4 – Isomerização em C-14 e C-17 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) esteranos

Segundo Mackenzie & Maxwell, (1981); Tissot & Welte, (1984), o valor máximo de essa relação $\alpha\beta\beta$ (S+R)/ $\alpha\beta\beta$ (S+R) + $\alpha\alpha\alpha$ (S+R) (65-75%) é alcançado em torno da refletância da vitrinita, correspondente a 1,0 %. Em trabalhos mais recentes, Mello (1988) propõe um valor máximo em torno de 55% e não 75%.

Rodrigues (1989) constatou que valores ligeiramente superiores a 35 % na relação $\alpha\beta\beta$ (S+R)/ $\alpha\beta\beta$ (S+R) + $\alpha\alpha\alpha$ (S+R) de óleos termicamente pouco evoluídos da Bacia Portuguesa, possibilitam a utilização deste valor como um referencial para o início da geração de hidrocarbonetos.

De acordo com Seifert & Moldowan (1986), estas razões $\alpha\beta\beta$ (S+R)/ $\alpha\beta\beta$ (S+R) + $\alpha\alpha\alpha$ (S+R) possivelmente devem refletir os organismos contribuintes (plâncton e vegetais superiores) como indicadores paleoambientais, sugerindo que tal diagrama seria melhor aplicado como um parâmetro de maturidade.

4.8.5 – Isomerização em C-22 17 5 α (H), 21 β (H) C31 hopanos

A isomerização na posição C22 dos C31 hopanos ocorre em nível de evolução térmica mais baixa do que em muitas outras reações utilizadas na medida de maturação térmica.

De acordo com Mackenzie et al, (1982), a isomerização na posição C22 pode ser medida em cada número de carbono dos hopanos em C31-C35.

Com a evolução térmica ocorre uma perda da configuração (22R), termicamente menos estável, em relação à configuração geológica (22S), termicamente mais estável. A relação 22S/(22R + 22S), medida nos fragmentogramas m/z 191, alcança seu valor mais elevado, entre 55-60 %, antes de atingir o pico máximo de geração de óleo (Moldowan, 1980; Mackenzie *et al.*, 1980).

Mackenzie & Maxwell, (1980) concluíram que essa isomerização é normalmente completada antes do início da intensa geração de hidrocarbonetos, não sendo adequada, portanto, para o estudo da evolução térmica de óleos. Para Peters & Moldowan (1993), valores entre 50 % e 54 % significariam que apenas foi atingida a fase muito inicial de geração, enquanto aqueles entre 57 % e 62 %, indicariam que foi alcançada ou ultrapassada a fase principal de geração.

4.9 - EFEITO DA BIODEGRADAÇÃO SOBRE OS BIOMARCADORES

O petróleo pode passar por transformações consideráveis em sua composição original, após a expulsão da rocha geradora. A biodegradação é um dos processos mais importantes de alteração do petróleo.

A biodegradação de óleos é efetuada por bactérias introduzidas na rocha reservatório pela circulação de águas subterrâneas. Consiste na degradação selectiva de determinados compostos orgânicos por ação dos microorganismos (bactérias aeróbicas e/ou anaeróbicas) presentes no reservatório. O processo de degradação tem início com a remoção dos hidrocarbonetos mais leves seguidos por outros progressivamente mais pesados na seguinte ordem: n-parafinas, hopanos, esteranos, diasteranos, esteróides aromáticos e porfirinas (Moldowan *et. al.*, 1992; Peters & Moldowan, 1993).

Segundo Peters & Moldowan, (1993) a presença dos 17 α (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 α (H)-hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C27-C32>C33>C35 hopanos seguidos por $\alpha\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta\beta$ 20S e C27>C28>C29>C30 esteranos. Este mesmo autor reporta que em óleos biodegradados, a ausência dos 17 α (H)-25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos 17 α (H)-hopanos na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R (C27-C29) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S (C28)> $\alpha\alpha\alpha$ (C29) \geq $\alpha\beta\beta$ (20S +20R)(C27-C29) seguido por C35>C34>C33>C32>C31>C30>C29>C27 22R>22S.

Peters & Moldowan (1993) observaram que diversos parâmetros geoquímicos podem refletir alterações frente o aumento do grau de biodegradação em óleos: parâmetros globais (grau API, teor de enxofre, acidez e viscosidade), hidrocarbonetos saturados (n-alcanos e isoprenóides) e razões de biomarcadores. Essas alterações prejudicam a qualidade do petróleo, reduzindo seu valor econômico.

A análise regional de indicadores de biodegradação permite determinar o local de penetração de microorganismos na bacia. Esta informação possibilita conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetadas pel biodegradação e, conseqüentemente, mais rica em hidrocarbonetos de boa qualidade.

A seguir são mostradas algumas razões de biomarcadores para parâmetros de biodegradação, visto que, os parâmetros globais não são escopo deste trabalho e que foi verificado a ausência de n-alcanos e isoprenóides na maioria dos extratos orgânicos analisados neste estudo.

4.9.1 - Razão Dia/Est

A biodegradação dos esteranos geralmente ocorre logo após a degradação total dos n-alcenos e isoprenóides. Entretanto, frente a biodegradação severa, a degradação dos esteranos pode tomar duas rotas distintas: (1) após a degradação dos hopanos, (2) anteriormente ao início da degradação dos hopanos. De modo geral, a degradação preferencial dos esteranos se dá na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R > $\alpha\alpha\alpha$ 20S > $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\beta\beta$ 20S diasteranos (Peters & Moldowan, 1993, 2005).

A razão Dia/Est regulares é utilizada principalmente para distinção entre petróleos de origem carbonática e de origem sisliciclástica (Mello *et al.*, 1988). Entretanto, em óleos biodegradados a razão Dia/Est regulares apresenta valores elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos diasteranos (Connan, 1984; Peters & Moldowan, 1993; Seifert & Moldowan, 1979).

4.9.2 - Razão 25-NH/17 α -Hop

Estudos realizados por alguns autores (Peters & Moldowan, 1993; Volkman *et al.*, 1983 b; Seifert *et al.*, 1984), sugerem que o processo de biodegradação (severa) pode apresentar dois caminhos distintos frente à degradação preferencial com relação aos hopanos e esteranos.

A primeira rota de biodegradação consiste no início da formação dos 17 α (H)-25-norhopanos anterior à degradação dos esteranos (Alberdi *et al.*, 2001; Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 1996). Em outras palavras, a presença dos 17 17 α (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 α (H)- hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C27-C32 > C33 > C35 hopanos seguidos por $\alpha\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta\beta$ 20S e C27 > C28 > C29 > C30 esteranos (Peters & Moldowan, 1993). Neste caso, a razão Hop/Est apresenta baixos valores devido à degradação preferencial dos hopanos em relação aos esteranos. Como a abundância relativa dos 17 α (H)-25-norhopanos está diretamente relacionada ao grau de biodegradação, a razão 25-NH/17 α -Hop é normalmente utilizada como parâmetros de biodegradação.

A segunda rota consiste na degradação preferencial dos esteranos regulares anterior à conversão dos 17 α (H)- hopanos em 17 α (H)-25-norhopanos (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 1996). Em outras palavras, em óleos biodegradados, a ausência dos 17 α (H)-25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos 17 α (H)- hopanos na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R (C27-C29) > $\alpha\alpha\alpha$

20S (C27) > $\alpha\alpha$ 20S (C28) > $\alpha\alpha$ 20S (C29) > $\alpha\beta\beta$ (20S+20R) (C27-C29) seguido por C35 > C34 > C33 > C32 > C31 > C30 > C29 > C27 22R > 22R (Peters & Moldowan, 1993). Neste caso a razão Hop/Est apresenta comportamento inverso do que foi observado no caso anterior, ou seja, apresenta valores mais elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos hopanos.

A razão 25-NH/17 α -Hop também apresenta comportamento inverso do que foi observado anteriormente, ou seja, apresenta baixos valores devido à preservação dos hopanos.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – GEOQUÍMICA ORGÂNICA

5.1.1 – Carbono Orgânico Total (COT) nas Formações Cifuentes e Constancia.

Para a análise de COT das amostras selecionadas foram consideradas as variações litológicas, o tipo de matéria orgânica e as tendências de preservação. Os resultados das análises de COT efetuadas para todas as amostras estão presentes na Tabela 5.1 (Anexo do Capítulo V). A variação na concentração relativa deste parâmetro reflete sua susceptibilidade às mudanças ambientais, que ocorreram a partir da dinâmica de preenchimento sedimentar mista do sistema deposicional siliciclástico-carbonático e carbonático.

Preliminarmente, foram investigadas as flutuações químico-estratigráficas do carbono orgânico total e do resíduo insolúvel. Subsequentemente amplia-se a correlação com os dados de pirólise, refinando-se as inferências acerca do processo de preservação do carbono orgânico, da composição da matéria orgânica e do grau de oxigenação do substrato deposicional.

As variações do resíduo insolúvel, fração siliciclástica remanescente da digestão ácida para eliminação de carbonato total (calcita e dolomita), durante os procedimentos analíticos do carbono, refletem o grau de interação composicional da sedimentação siliciclástica e carbonáticas, bem como, sugerem oscilações nos níveis de concentrações de minerais autigênicos, precipitados pela atividade microbial no processo de degradação da matéria orgânica.

As amostras dos poços das três áreas referenciadas (Boca de Jaruco-Via Blanca; Puerto Escondido-Yumuri e Varadero), distribuídos preferencialmente na Província Gaso-Petrolífera Norte de Cuba, registram significativas variações na assinatura estratigráfica do teor de carbono orgânico, tanto na vertical quanto na horizontal.

5.1.2 - Formação Cifuentes

Nas amostras em estudo da Formação Cifuentes os valores de COT oscilam entre 0,5 – 2 % em massa, sendo que em alguns intervalos alcançam valores entre 3,2 - 9,91 % em massa. Em estudos realizados pelo Centro de Pesquisa do Petróleo, em Cuba, foram encontrados intervalos com valores de COT de 14,0 % em massa. Os poços VB-102, VB-

103 e VB-104 apresentam os maiores valores individuais de COT, 4,32 a 9,91 % em massa respectivamente. Os menores valores individuais são verificados no poço BJ-500 (0,2-0,5 % em massa; Anexo Fig. 5.1; Tabela. 5.1).

5.1.3 - Formação Constancia

Os teores de carbono orgânico das amostras analisadas na Formação Constancia apresentam um predomínio de matéria orgânica vegetal com COT entre 2,57 e 4,37 % em massa. Os valores de carbono orgânico mais freqüentes na formação oscilam entre 1,12 - 1,65 % em massa sendo que 45% das amostras na Formação apresentam valores inferiores a 1 % em massa (Anexo Capítulo V; Tabela. 5.1).

Comparando-se os resultados de carbono orgânico do total das amostras de rochas das áreas estudadas com aquelas efetuadas em inúmeras amostras obtidas em poços perfurados na Bacia marginal Cubana (López, 1994, 1995), verifica-se que os carbonatos da Formação Cifuentes apresentam os teores mais elevados de COT do Jurássico Superior da Bacia cubana. Os teores de COT mais expressivos estão localizados na área dos poços Via Blanca (VB) -103, VB -104, Boca de Jaruco (BJ) 321-5,7 e BJ-238A - 6,7 na área de exploração Via Blanca-Boca de Jaruco (Tabela 5.1), variando de 3,27 até 9,91 wt.%. Além desta riqueza do carbono orgânico total na formação, está presente a maior amplitude do COT. Nela foram encontradas o maior e o menor teor de COT, respectivamente, 9,91 e 0,13 % em massa (Tabela 5.1). Já dentre os arenitos da Formação Constancia, os teores de COT são menores, variando de 0,28 a 4,37 % em massa.

Com o objetivo de apresentar uma análise mais exaustiva dos parâmetros geoquímicos, a Tabela. 5.2 mostra a distribuição do número total de amostras com os valores de índice de hidrogênio, COT, litologia e idade das amostras analisadas para os campos petrolíferos Via Blanca (VB)-Boca de Jaruco (BJ); Yumuri (YU)-Puerto Escondido (PE) e Varadero.

5.2 – RESULTADOS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL

A caracterização do tipo de matéria orgânica contida nas formações Cifuentes e Constancia foi efetuada utilizando-se de parâmetros químicos fornecidos pela Pirólise Rock-Eval, como por exemplo, os índices de hidrogênio e oxigênio, S1 e S2, correlacionando os mesmos com os resultados obtidos pela petrografia orgânica através de luz transmitida, refletida e da fluorescência.

Os parâmetros fornecidos pela Pirólise Rock-Eval, devem ser utilizadas considerando-se a influência que os mesmos sofrem devido à maturação

A análise de Pirólise *Rock-Eval* foi realizada em amostras que apresentaram teores de COT superiores a 0,5 % em massa. Os resultados de Pirólise *Rock-Eval*, (Tabela 6.1) mostram que os valores de S1 (pico que indica a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na amostra) variam entre 0,05 e 16,33 mg HC / g rocha, sendo que os valores mais elevados correspondem às amostras organicamente mais ricas e que apresentam estágios pouco desenvolvidos de evolução térmica. Tais amostras são representadas pelos carbonatos (COT entre 4,3 a 9,9 % em massa). Os menores valores correspondem às amostras que se apresentam organicamente mais empobrecidas, representadas pelas rochas carbonáticas (COT entre 0,5 a 2,0 % em massa).

O pico S2, que representa a quantidade de hidrocarbonetos que seria gerada em função do aumento da temperatura, mostra-se variável, com valores entre 0,34 a 83,37 mg HC/g rocha.

5.2.1 - Formação Cifuentes

O pico S2 na Formação Cifuentes apresenta valores de 0,34 a 8,15 mg HC/g rocha para amostras pobres em carbono orgânico total. Nas rochas carbonatadas dos poços VB-102, VB-103 e VB-104 da Formação Cifuentes foram encontradas as amostras organicamente mais ricas e imaturas, sendo que os valores mais elevados são da ordem de 83,37 mg HC/g rocha, caracterizando uma rocha com excelentes condições de geração de hidrocarbonetos (Tabela 5.1).

A correlação entre COT *versus* IH tem sido classicamente utilizada, principalmente para inferências relativas às condições de redox e às modificações composicionais da matéria orgânica (Tyson, 1996, 1995), podendo também refletir indiretamente a produtividade primária.

Os índices de hidrogênio (IH), que representam a razão entre o pico S2 e o COT, dependem tanto da qualidade como do estágio de evolução térmica da matéria orgânica, alcançando valores de 40 até 929 mg HC / g COT, para as amostras da Formação Cifuentes, e entre 36 até 525 mg HC / g COT, para as amostras da Formação Constancia.

Na Figura 5.1 os valores de carbono orgânico total foram correlacionados com os valores de índice de hidrogênio, sendo que os menores valores (50 mg HC / g COT) foram

observados para os carbonatos de Varadero, e os valores mais elevados (998 mg HC/ g COT) foram observados para os carbonatos de Via Blanca-Boca de Jaruco (VB-BJ). A relação entre COT/IH mostra uma maior dispersão para valores de COT acima de 3 % em massa e IH maior que 400 mg HC / g TOC para as amostras de Yumuri-Puerto Escondido (YU-PE). Já para as amostras de VB-BJ o aumento da dispersão é maior após valores de COT acima de 2 % em massa, mostrando uma tendência positiva e IH maior que 700 mg HC / g COT (Fig. 5.1). A extrapolação desta tendência indica uma ótima preservação e um mínimo conteúdo de fitoclastos para valores acima de 400 mg HC/g COT, o qual é típico para querogênio Tipo I e II.

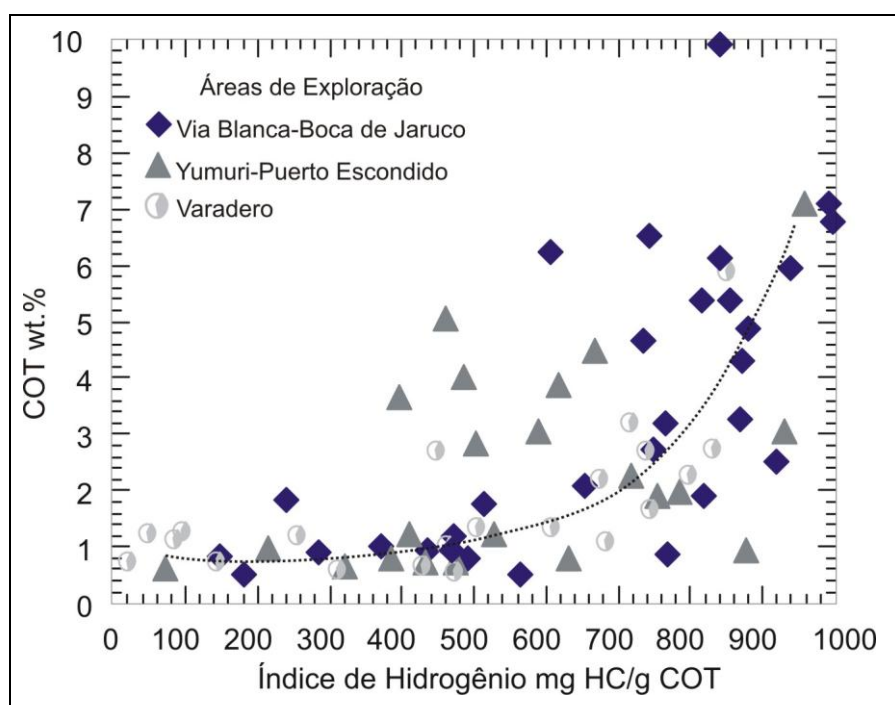


Figura 5.1 – Diagrama COT *versus* IH para as amostras da Formação Cifuentes nas áreas de exploração VB-BJ; YU-PE e Varadero.

Nas amostras dos poços das áreas de Via Blanca-Boca de Jaruco e Yumuri-Puerto Escondido (Fig. 5.1), a tendência da curva de distribuição dos valores de COT *versus* IH da figura 5.1 coincide com os valores dos índices de hidrogênio entre 400 e 450 até 800 mg HC/g COT (Fig. 5.1), respectivamente, a partir dos quais o domínio da matéria orgânica amorfa (MOA) é superior a 80%.

Estes limites estão relacionados com teores de carbono orgânico total entre 1 e 4 % em massa, sendo aproximadamente equivalentes aos valores alcançados pela correlação direta entre COT *versus* o teor de matéria orgânica amorfa. Nestas amostras, quando os teores de carbono orgânico total excedem 1%, os índices de hidrogênio alcançam, em geral,

valores superiores a 350 mg HC/g COT, sugerindo melhor potencial de preservação da matéria orgânica amorfa (> 80%). Se analisarmos o predomínio de matéria orgânica amorfa entre 80 a 100%, observa-se que, à medida que cresce o teor de carbono orgânico total (até 9,91%) nos poços VB-103, VB-104, BJ-318 e BJ-321, os valores do índice de hidrogênio oscilam entre 400 e 998 mg HC/g COT, evidenciando uma tendência geral de aumento da preservação da fração reativa, com o crescimento do aporte de matéria orgânica no ambiente deposicional. Porém, para um mesmo nível de concentração orgânica, a variação nos valores do índice de hidrogênio, em torno de 400 mg HC/g COT, sugere a existência de flutuações no grau de preservação da fração orgânica mais metabolizável. As amostras com valores mais elevados do índice de hidrogênio contêm, concomitantemente, valores mais baixos de índice de oxigênio.

As oscilações na qualidade do querogênio estão associadas à alta taxa de preservação orgânica, descartando-se a alteração da concentração de oxigênio no substrato deposicional. Entretanto, não pode ser descartada a hipótese de que as oscilações no índice de hidrogênio, para a mesma concentração de carbono orgânico total, possam estar relacionadas às variações no suprimento lipoidal, causada pela mudança na diversidade das espécies fitoplanctônicas (Tyson, 1995). Ainda, parece mais plausível, que estas mudanças no índice de hidrogênio decorram da variação na espessura da zona anóxica da coluna de água.

A correlação do COT *versus* índice de hidrogênio na área de Varadero para a Formação Cifuentes (Fig. 5.1, Tabela. 5.1), difere das observadas para as áreas de BJ-VB e PE-YU, principalmente por observar-se um maior grau de variação do IH e do COT. Analisando a correlações realizada com os dados de palinofácies (Item 5.6), o predomínio da matéria orgânica amorfa (> 70 %) ocorre, em geral, a partir de índices de hidrogênio de 300 mg HC/g COT e carbono orgânico ao redor de 1% em massa. Uma vez estabelecido o domínio da matéria orgânica autóctone, observa-se que o IH varia num intervalo entre 300 e 897 mg HC/g COT, para teores de carbono orgânico total entre 1 e 5,84 % em massa.

Este padrão complexo pode ser atribuído à interação provocada pela sedimentação mista siliciclástica-carbonática, que altera as condições ambientais, em função da dinâmica de preenchimento da bacia. Além disso, durante o domínio da sedimentação carbonática, a dispersão da covariação deriva do desenvolvimento de dois níveis distintos de preservação orgânica, um moderadamente baixo e outro regular. No primeiro, o índice de hidrogênio se mantém estável em torno de 300 mg HC/g COT, para teores de carbono orgânico, acima de 0,5 e 2% em massa evidenciando um moderado suprimento de carbono no fundo deposicional, sugerida pelo baixo conteúdo de COT e da

condição redox pouco eficiente da coluna de água (óxica-disóxica), inferida pela manutenção do índice de hidrogênio em níveis relativamente baixos. No segundo, o índice de hidrogênio praticamente duplica (>600 mg HC/g COT), enquanto o teor de carbono orgânico oscila entre 2 e 5,84%, denunciando o efeito da diluição sedimentar para os menores teores de carbono orgânico, devido à alta taxa de deposição carbonática e possíveis flutuações na bioprodutividade, que pode ser inferida pelo aumento de COT.

Adicionalmente, as amostras de Varadero com carbono orgânico total baixo (Tabela 5.1) apresentam IH inferiores a 300 mg HC/g COT. Isto confirma os contrastes das condições de redox entre as litofácies, assim como a queda na preservação seletiva da matéria orgânica amorfa em relação à matéria orgânica alóctone, que tende a predominar nas litofácies carbonáticas, quando o IH decresce a valores inferiores a 300 mg HC / g COT. Estes resultados sugerem que, além do aumento generalizado do nível de oxigênio no corpo aquoso, o substrato deposicional tende a um regime disóxico-anóxico. Nas litofácies siliciclásticas, o nível de maior preservação, qualitativa e quantitativa, da matéria orgânica, pode ser interpretado como decorrente dos restabelecimentos cíclicos da anoxia de fundo, com redução do oxigênio dissolvido na coluna de água, possivelmente induzido pelo aumento da bioprodutividade no substrato deposicional (Fig. 5.1).

Na correlação COT *versus* IH mostrada no diagrama da figura 5.1, pode-se observar que as rochas carbonáticas marinhas com COT da ordem de 1,5 % em massa e IH entre 500 e 600 mg HC/g COT, afastam-se da tendência geral observada nas rochas siliciclásticas, que pode ser explicado pelo maior percentual de querogênio marinho em relação ao querogênio de origem terrestre e pela maior frequência do querogênio Tipo I e II nestas fácies. Estas características são observadas, principalmente na Formação Cifuentes para o Tithoniano e suas fácies, assim como para o Kimmeridgiano nas fácies IV-V (ver Tabela 2.2, Capítulo II).

As fácies mais profundas apresentam um IH mais alto que o usual, o qual implica que uma maior proporção da coluna de água é anóxica, resultando em uma melhora na preservação da matéria orgânica, durante a deposição (ver Tabela 2.2, Capítulo II).

5.2.2 - Formação Constancia

Na Figura 5.2 os valores de carbono orgânico total são correlacionáveis com os valores de índice de hidrogênio, observando-se valores menores de 40 mg HC/g COT, para os arenitos de Constancia, e atingindo valores médios (525 mg HC / g COT) nos pelitos carbonáticos da formação na Área de Varadero. A extrapolação desta tendência indica uma

preservação média e um conteúdo máximo de fitoclastos presente nas amostras de Constança, típico dos querogênios Tipo II-III. Nas fácies marinhas com componentes siliciclásticos, os valores para o IH foram, no geral, baixos a médio devido provavelmente, à natureza predominantemente terrestre dos componentes da matéria orgânica. Na Figura 5.2 observa-se que a maior concentração de amostras está no intervalo de IH de 0 a 200 mg HC/g TOC, principalmente na faixa dos 100 mg HC / g TOC. Estas características são observadas na Formação Constança, para a fácies do Oxfordiano que constitui a base ou parte inferior desta formação.

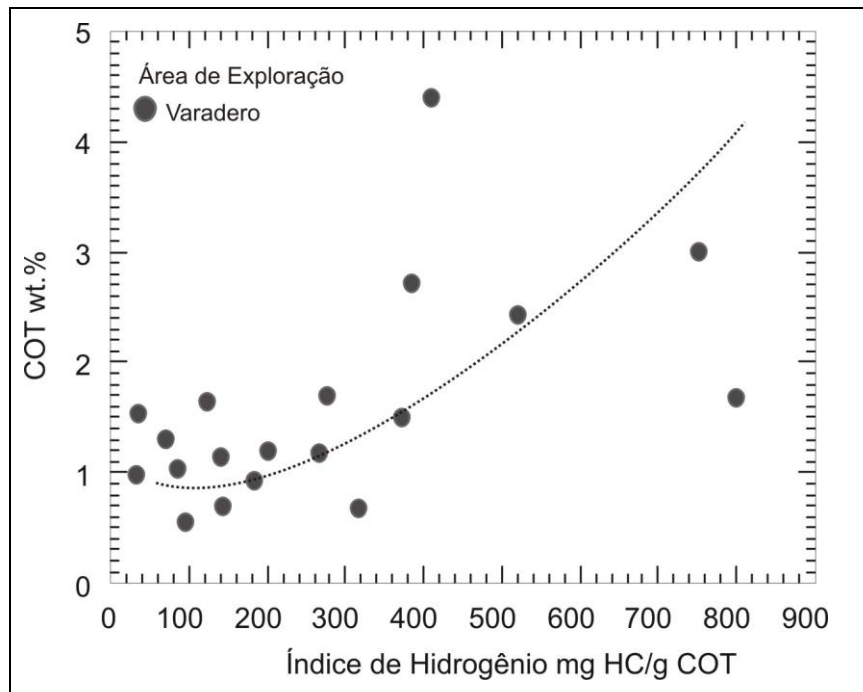


Figura 5.2– Diagrama COT versus IH para a Formação Constança na área de exploração Varadero.

Na fácies marinha siliciclásticas o querogênio apresenta um comportamento do Tipo II e a correlação ocorre para valores de COT entre 2,42 - 4,37 % em massa, e usualmente para valores de IH de 322 a 525 mg HC/g TOC. Estas características são observadas na parte superior da Formação Constança, que correspondem com intercalações carbonáticas dentro das rochas siliciclásticas turbidíticas, numa zona denominada de transicional do Kimmeridgiano. A seqüência torna-se cada vez mais terrígena na parte inferior, predominando arenitos e argilas (ver Quadro 2.2, Capítulo II).

5.3 – TIPOLOGIA DA MATÉRIA ORGÂNICA COM BASE NOS ÍNDICES IH VERSUS IO

Os dados da pirólise foram analisados visando a classificação tipológica da matéria orgânica encontrada nas amostras. Esta classificação é facilitada, quando os dados são plotados no diagrama índice de hidrogênio *versus* índice de oxigênio (Espitalié *et al.*, 1977).

5.3.1 – Área de Exploração Via Blanca – Boca de Jaruco

A Figura 5.3 mostra o diagrama tipo Van Krevelen para as amostras da Formação Cifuentes na área de exploração Via Blanca-Boca de Jaruco. Como se pode observar há diferença entre os índices de oxigênio (IO) e os índices de hidrogênio, sugerindo uma significativa variação na matéria orgânica, suprimimento e preservação, assim como no potencial de geração de hidrocarbonetos.

O diagrama IH *versus* IO (Fig. 5.3, Tabela 5.1) mostra que quase todas as amostras dos poços VB101, VB102, VB103, VB104 e BJ-238 têm comportamentos atribuíveis ao querogênio do Tipo I, caracterizado por matéria orgânica amorfa. Isto sugere uma maior preservação da matéria orgânica na seção, presumivelmente induzida por um aumento relativo da taxa de produtividade primária e da anoxia da coluna da água. Os poços BJ-321, BJ-500, PE-2, BJ-2, BJ-3 e as amostras BJ-321-5, BJ-238-3, apresentam comportamento característico do querogênio Tipo II. As amostras dos poços BJ-101-9; BJ-3-101 apresentam querogênio do tipo II-III, sendo que, geralmente é observado através dos valores dos IH e IO uma mistura dos componentes orgânicos terrestres (fitoclastos, esporos), assim como a preservação dos componentes marinhos amorfos.

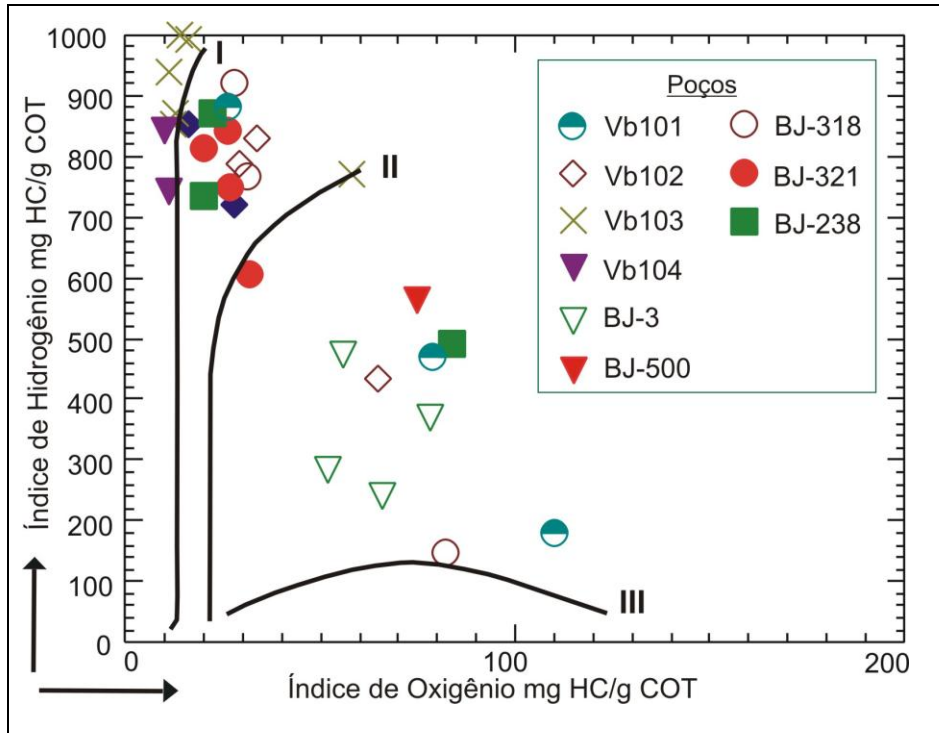


Figura 5.3 – Diagramas tipo Van Krevelen das amostras da Formação Cifuentes na área de Via Blanca-Boca de Jaruco (VB-BJ) nos poços Via Blanca 101, 102, 103 e 104; Boca de Jaruco 318, 321 e 238. A localização da área de exploração está na Figura 1.1, Capítulo I.

5.3.2 – Área de Exploração Yumuri - Puerto Escondido

Na área de Yumuri-Puerto Escondido (Fig. 5.4, Tabela 5.1) as amostras dos poços PE-4, PE-3, PE-2-34, Yu-18-31, Yu-20-9, Yu-20-14a, Yu-20-27 e Yu-20-38 apresentam valores de IH que variam entre 717 e 957 mg HC/g COT, indicando origem marinha para o querogênio (Tipo I). As demais amostras dos poços YE-2, Yu-18, Yu-20 têm valores de índice de hidrogênio entre 386 – 662 mg HC/g COT, indicando a origem marinha para o querogênio (Tipo II). Por outro lado, os valores de índice de hidrogênio das amostras do poço Yu-20-45a situam-se entre 73 e 216 mg HC/g COT, indicando querogênio Tipo II-III, observando-se uma mistura de matéria orgânica amorfa marinha com menor preservação e matéria orgânica continental, comprovada pela análise microscópica. Já para a amostra Yu-20-45b, observa-se uma matéria orgânica amorfa marinha com menor preservação.

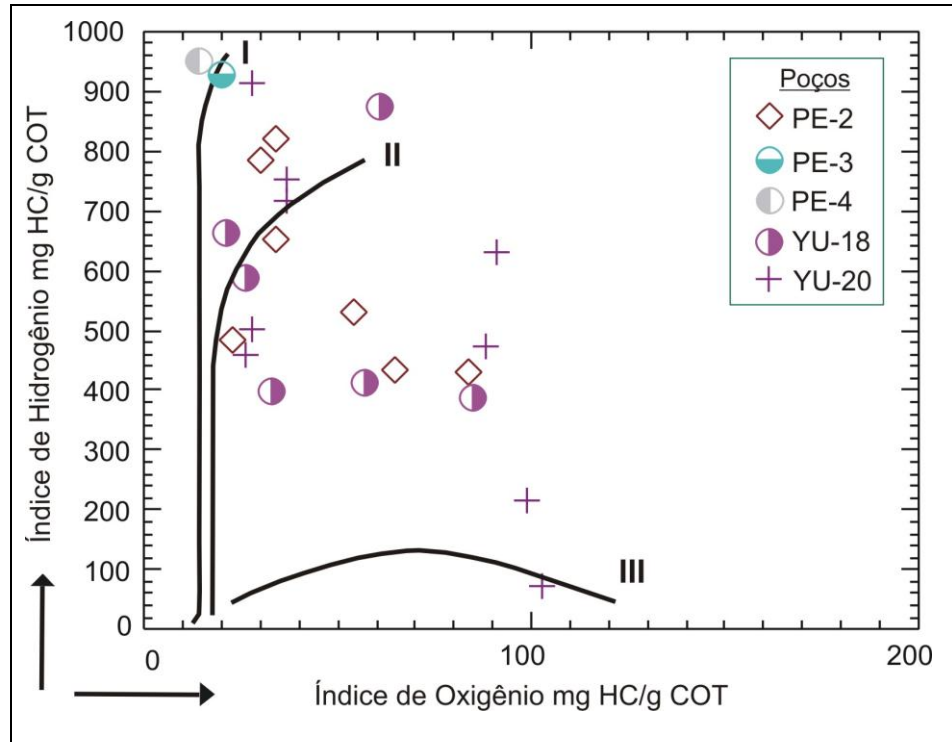


Figura 5.4 – Diagramas tipo Van Krevelen das amostras da Formação Cifuentes na área de Yumuri-Puerto Escondido nos poços Puerto Escondido 2, 3 e 4, Yumuri 18 e Yumuri 20. A localização da área de exploração está na Figura 1.1, Capítulo I.

5.3.3 – Área de Exploração Varadero

Na figura 5.5 para as amostras dos poços Lit-3-10, Mar-2-3 (a, b, c), Mar-2-5 e Mar-2-1 foram obtidos valores de IH entre 720 e 954 mg HC/g COT (Tabela. 6.1) na área de Varadero, indicando origem marinha para o querogênio Tipo I. As amostras dos poços LP-21, Lit-3-8 e Lit-3-9, Mar-33-4, Mj-21 e Cpy IX-31 apresentam valores entre 259-687 mg HC / g COT, indicando origem marinha para o querogênio Tipo II com diferentes grãos de preservação. No caso das amostras dos poços LP-21-8, LPN-1-3 e Lit-1-15 foram obtidos valores que variam entre 24-148 mg HC/g COT (Tabela 5.1), com comportamentos atribuíveis ao querogênio do Tipo III.

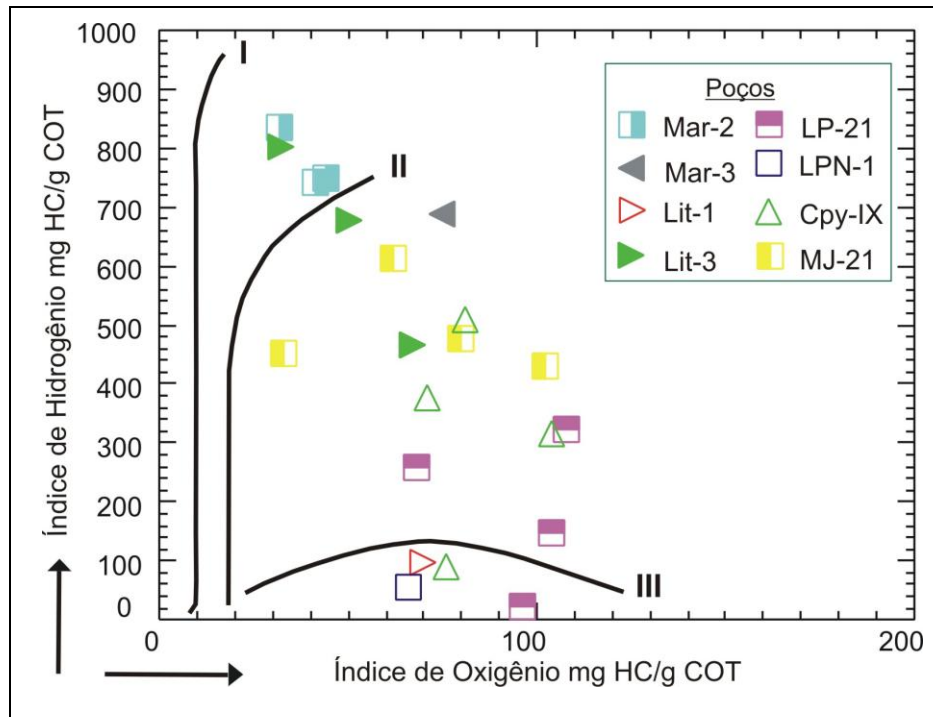


Figura 5.5 – Diagramas tipo Van Krevelen das amostras da Formação Cifuentes na área de Varadero nos poços Marbella 2, Marbella 3, Litoral 1, Litoral 3, Litoral Pedraplen 21, Litoral Pedraplen Norte 1, Cupey –IX e Majaquillar 21. A localização da área de exploração está na Figura 1.1, Capítulo I.

5.3.4 – Formação Constancia, Área de Exploração Varadero

A Formação Constancia, na área de Varadero está presente nos poços MM-1,2, LT-1, LPC-1, LPN-1, LP-21, V-201, V-101, V-515. Na área de Boca de Jaruco (BJ) sua ocorrência é ainda duvidosa, existindo evidências das suas fácies mais distais apenas no poço BJ-3.

No diagrama obtido relacionando o IH *versus* IO, para a Formação Constancia na área de Varadero (Fig. 5.6), amostras dos poços LP-21-6a; V101-7, 8,9; V-31-11; MM-2-5 e CpyIX-31 têm valores de IH que variam entre 272 e 525 mg HC/g COT (Tabela 5.1). Para as amostras dos poços LP-21-6a, V201-5,6; V101-12,13; V-31-13,14; MM-1-3b, MM-1-4; e MM-2-4 observa-se valores de IH que variam entre 36 - 206 mg HC/g COT. Neste caso, pode-se observar um decréscimo do índice de hidrogênio deslocando o domínio composicional da matéria orgânica em direção aos tipos II/III (matéria orgânica marinho-terrestre, matéria orgânica terrestre e matéria orgânica terrestre oxidada, respectivamente). Para as amostras analisadas, a matéria orgânica tem comportamento do tipo III–II, predominando os restos vegetais de plantas superiores. A Formação Constancia apresenta na sua parte superior matéria orgânica de tipo II, onde começam as intercalações de rochas carbonáticas. A

presença de palinóforos marinhos, tais como, acritarcas e dinoflagelados confirmam a deposição de matéria orgânica continental em um ambiente marinho (proximal?).

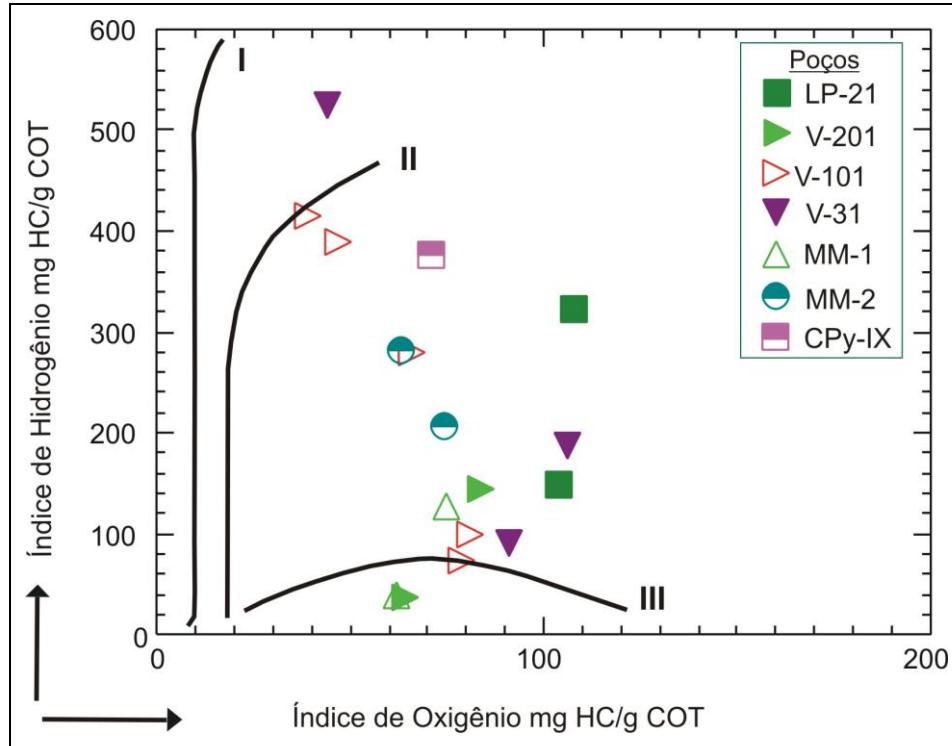


Figura 5.6 – Diagramas tipo Van Krevelen das amostras da Formação Constancia na área de Varadero, nos poços Litoral Pedraplen -21; Varadero 201, 101 e 31; Marbella Mar 1 e 2; Cupey-IX. A localização da área de exploração está na Figura 1.1, Capítulo I.

5.4 – TIPOLOGIA DO QUEROGÊNIO BASEADA NA CORRELAÇÃO ENTRE S₂/COT E COT/TMAX

A correlação entre COT e o S₂ (hidrocarbonetos gerados durante a Pirólise *Rock-Eval*), proposta por Langford, 1990, possibilita que as amostras com composição orgânica similar sejam agrupadas segundo um padrão coerente, que se estabelece por alto coeficiente de correlação entre estes parâmetros (Arthur, 1998). Além disso, fornece uma medida da adsorção dos hidrocarbonetos liberados pela pirólise, que é fundamental para a correção do índice de hidrogênio, particularmente quando os componentes orgânicos são constituídos por querogênios do Tipo I e II (Langford, 1990).

5.4.1 - Formação Cifuentes

Para as amostras da Formação Cifuentes obteve-se uma boa definição dos grupos de querogênio entre os poços. Nas seções dos poços VB-102, VB-103, VB-104, VB-100-4, BJ-318, os valores de S₂ indicam que os componentes orgânicos são mais reativos (10 - 73 mg HC / g rocha), sendo que para estes valores de S₂ corresponde, teores de carbono

orgânico total de 2 a 9,91 % em massa (Fig. 5.7 A; Tabela. 5.1). A maior reatividade relativa da matéria orgânica, das amostras dos poços anteriormente mencionados, é evidenciada pelo maior desvio das amostras ao campo do querogênio Tipo I, em contraposição à população do resto das amostras da área de Boca de Jaruco-Via Blanca. As amostras dos Poços BJ-3-66, BJ-321-6 e VB-101-9, apresentam índices de hidrogênio inferiores a 300 mg HC g CO, onde existem proporções significativas de componentes refratários (fitoclastos) no querogênio. Apesar da análise dos componentes de palinofácies (Item 5.6) indicarem que para teores de carbono orgânico total 0,5 wt.% existe pelo menos entre 19 - 29% de matéria orgânica não refratária, a variação composicional ocorreu a partir de precursores similares ricos em componentes reativos (algas e tecido microbial), variando relativamente em direção a precursores comuns alóctones.

Na área de Yumuri-Puerto Escondido (YU-PE) a correlação S2 vs COT (Fig. 5.8 B) os resultados indicam maior linearidade das amostras no campo do querogênio Tipo I-II. Já para área de Varadero, foi indicado querogênio do Tipo I e próximo ao limite I/II e III (Fig. 5.9 C).

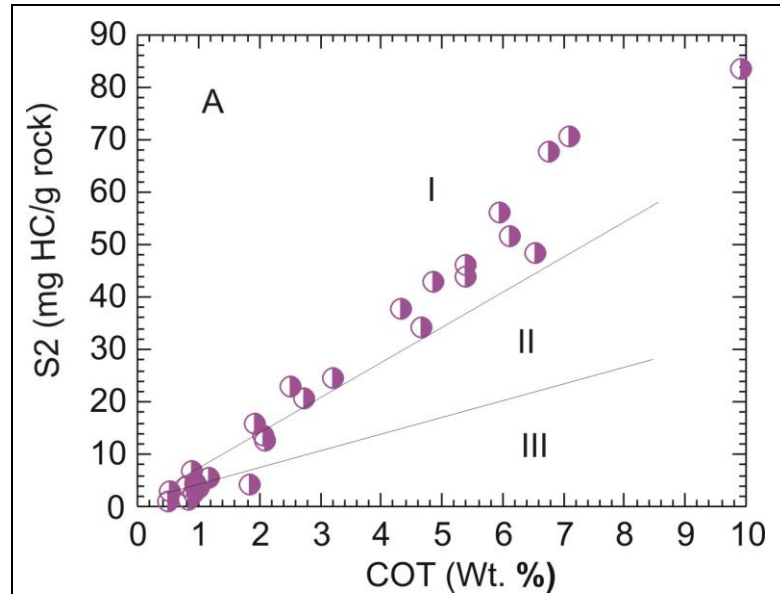


Figura 5.7A – Diagramas definindo os tipos de querogênio pela plotagem dos resultados de pirólise (S₂) versus COT, para as amostras da Formação Cifuentes. A - Área Boca de Jaruco-Via Blanca; B – Área Yumuri-Puerto Escondido.

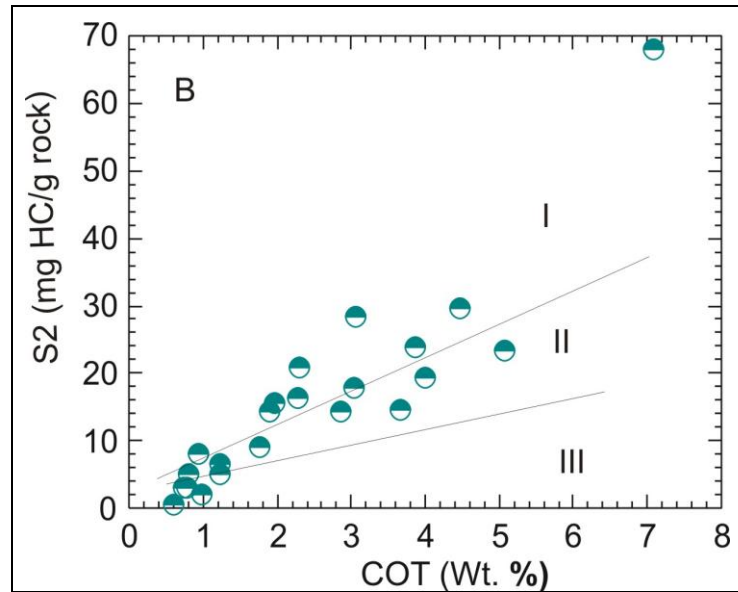


Figura 5.8B – Diagramas definindo os tipos de querogênio pela plotagem dos resultados de pirólise (S₂) versus COT, para as amostras da Formação Cifuentes. A - Área Boca de Jaruco-Via Blanca; B – Área Yumuri-Puerto Escondido.

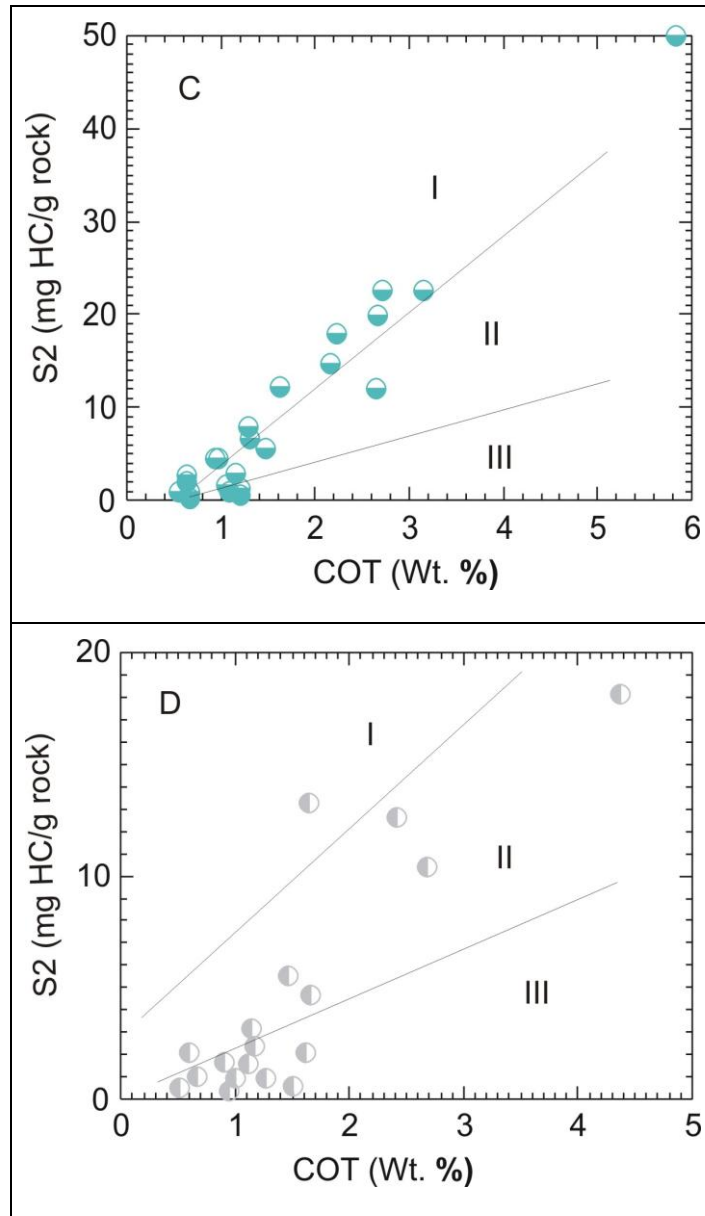


Figura 5.9 C e D – Diagramas definindo os tipos de querogênio pela plotagem dos resultados de pirólise S2 versus COT para as amostras de: Área Varadero, Formación Cinfuentes (C); Área de Varadero, Formación Constanca (D).

Para as amostras da Formação Cifuentes o valor mais alto obtido para a temperatura máxima de pirólise (Tmax) foi de 430 °C, situando a formação em um estágio de transição imaturo/maturo da janela de geração de óleos (Fig. 5.10). A temperatura

máxima de pirólise (Tmax) obtida para as amostras da Formação Constancia a situa em um estagio imaturo de geração, com valores máximos de 429 °C (Fig. 5.11).

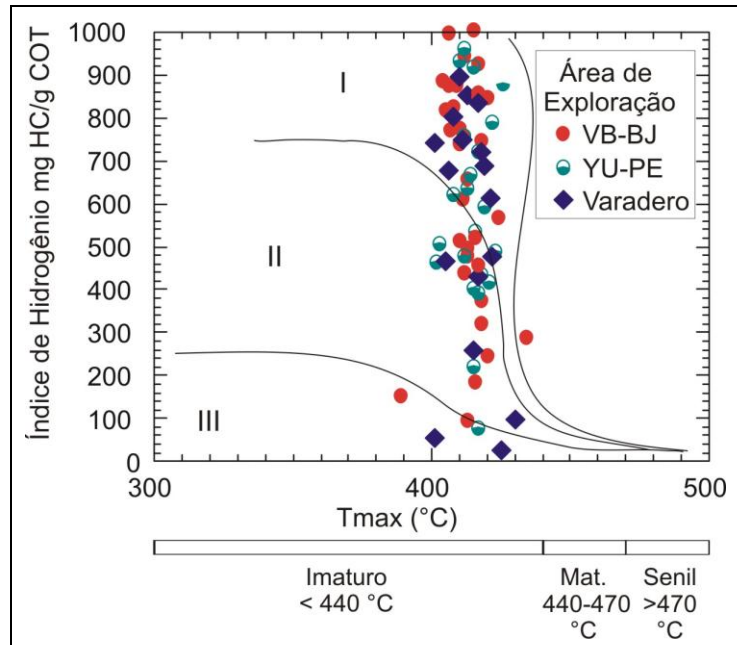


Figura 5.10 – Valores de Temperatura máxima de pirólise para as amostras da Formação Cifuentes na área de VB-BJ; YU-PE e Varadero.

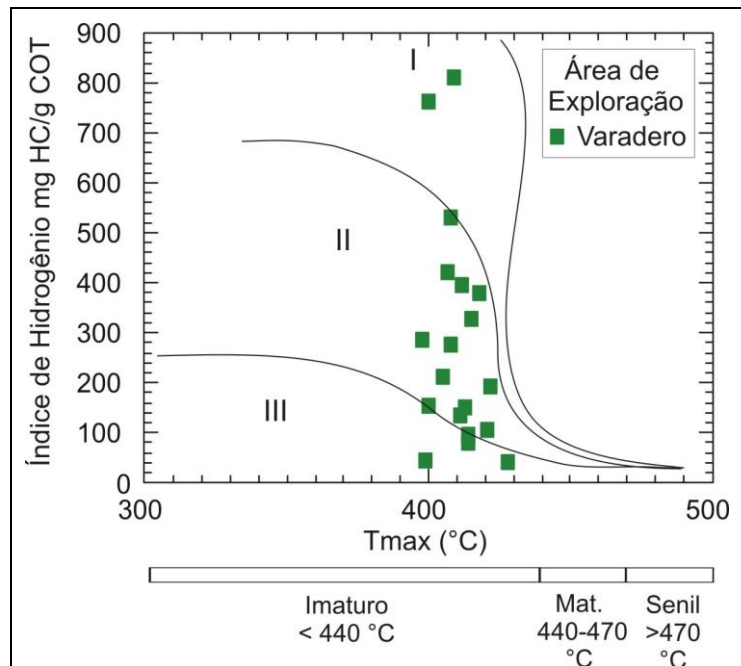


Figura 5.11 – Valores de Temperatura máxima de pirólise para as amostras da Formação Constancia na área de exploração Varadero.

5.4.3 – Evolução Térmica

Através dos valores de Tmax combinado com os valores de percentagem de reflectância da vitrinita (%) e índice de coloração de esporos é possível estimar o grau de evolução térmica da rocha geradora, sendo esses valores dependentes de outros fatores como tipo de matéria orgânica.

Quanto ao estágio de evolução térmica, determinado pela associação entre a Tmax de pirólise e o Índice de Coloração de Esporos (ICE), as amostras das três áreas apresentam Tmax Entre 390 e 439 °C (Tab. 5.3 até 5.5). Relacionando-se estes valores aos valores do ICE, encontrados nestas amostras, verifica-se uma correlação positiva. As amostras apresentam ICE na faixa de 2,0 a 4,0, que é condizente com os valores da reflectância da vitrinita de 0,40 a 0,60 %. Sendo que, as amostras da Formação Cifuentes apresentou-se na zona de matéria orgânica avaliada termicamente pouco evoluída a inicio da janela de geração.

Para a Formação Constancia apresenta valores de Tmax de 399 até 429 °C (Tabela 5.6). As amostras apresentam valores de ICE de 3.0 até 5.0, com a reflectância da vitrinita de 0,30 a 0,50, situando as amostras como imaturas a inicio da janela de geração.

5.5 – PARÂMETROS DE PIRÓLISE ROCK-EVAL E O POTENCIAL DE GERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NAS UNIDADES ESTUDADAS.

5.5.1 – Formação Cifuentes

Com o objetivo de complementar e estabelecer uma melhor classificação dos petróleos e rochas geradoras cubanas, nesta tese foram interpretados dados geoquímicos realizados no Centro de Pesquisa do petróleo em Cuba (López *et al.*, 1996; Navarrete & Lafargue, 1996; López *et al.*, 1997; López *et al.*, 1999; Pascual *et al.*, 2001; CEINPET). Através dos dados de Pirólise *Rock-Eval* pré-existent, e dos realizados nesta tese, foram construídos perfis para uma melhor elucidação de cada parâmetro geoquímico para as formações Cifuentes e Constancia (Anexos do Capítulo V; Figs. 5.12, 5.13 e 5.14).

Na Formação Cifuentes os valores obtidos do potencial de hidrocarbonetos livres (S1), variam de pobres a excelentes indicando, em parte, essa unidade como um potencial gerador de hidrocarbonetos. Para as amostras pobres os valores de S1 variam entre 0,11 e 1 mg HC / g rocha (Figura 5.15 A,B e C). O intervalo de bom a muito bom do potencial gerador, se apresenta entre 2 e 4,22 mg HC / g rocha. Para as amostras com excelente potencial gerador são encontrados valores de 7,12 mg HC / g rocha (Figura 5.15 A,B e C;

Tabela 5.1). Os resultados de hidrocarbonetos liberados durante o craqueamento (S2), caracterizam rochas com um potencial de hidrocarbonetos de bom a excelente, com valores entre 5,57 e 29,57 mg HC / g rocha (Tabela. 6.1).

A Tabela 5.1 mostra resultados de Índice de Produção (IP), que situam as amostras na etapa imatura da janela de geração. A comparação dos parâmetros geoquímicos descrevendo o nível de evolução térmica do querogênio, também posiciona ambas as formações no estágio termal imaturo.

5.5.2 – Formação Constancia

Na Formação Constancia os valores obtidos de S1 situam essa unidade em um potencial de hidrocarbonetos livres como pobre, exceto no poço MM2-5 onde o valor obtido na análise mostra que é um bom potencial gerador de hidrocarbonetos, com valor de 2,82 mg HC / g rocha. Os hidrocarbonetos liberados durante o craqueamento (S2) caracteriza rochas com um potencial de hidrocarbonetos de bom a excelente, com valores que variam de 10 a 22 mg HC/g rocha (Figura 5.15 D; Tabela. 5.1).

Os resultados de índice de produção (IP) também situam a maioria das amostras em estágio termal imaturo (ver Tabela. 5.1). A Formação Constancia apresenta vários intervalos dentro do pico de geração. Esses intervalos apresentam contradições com os valores obtidos de temperatura máxima que situa os intervalos em estágios imaturos. Essa diferença na correlação entre os parâmetros de Tmax e IP poderia ser explicada pela presença de hidrocarbonetos migrados em algumas amostras.

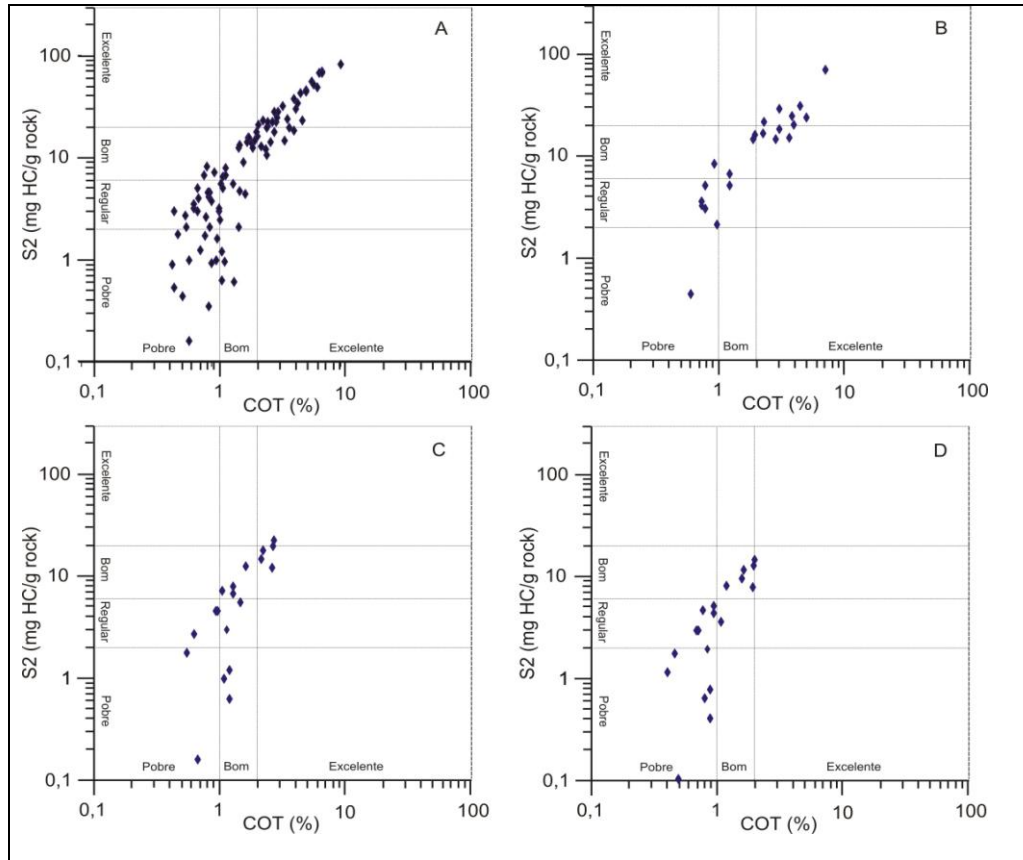


Figura 5.15 - Diagramas estimando o potencial de geração de hidrocarbonetos pela plotagem dos resultados de pirólise rock-eval S2 versus COT para as amostras: A - Área Via Blanca-Boca de Jaruco, B- Puerto Escondido-Yumuri, C-Varadero; Formação Cifuentes e D - Área Varadero; Formação Constancia.

5.6 – RESULTADOS DA PALINOFÁCIES

5.6.1- Representação dos resultados das Formações Cifuentes e Constancia

As concentrações relativas dos três grupos que compõem o querogênio (fitoclastos, palinóforos e matéria orgânica amorfa) constituem os parâmetros primários da análise de palinofácies. A MOA se correlaciona diretamente à condição anóxica do substrato deposicional e à elevada produtividade, devido à exaustão do oxigênio na interface água-sedimento, decorrente do elevado aporte de fitoplânctons), ou ainda à interação entre produtividade e anoxia (Calvert, 1992; Tyson, 1993;1996). A concentração e intensidade da fluorescência da matéria orgânica amorfa foram parâmetros úteis para a avaliação das condições desóxicas-anóxicas e óxicas. Por outro lado, a preservação dos componentes ricos em hidrogênio se relaciona diretamente à intensidade da fluorescência, quando expostos à luz azul. Sendo assim, o que faz inferir que a variação da fluorescência reflete as condições de redox do substrato deposicional e também da coluna de água (Hollander,

1990), sendo necessário conhecer o potencial redox do fundo, através do grau de preservação da fábrica sedimentar, para que se possa deduzir a interferência da magnitude oxidativa no corpo aquoso.

A tendência de predomínio da matéria orgânica amorfa no querogênio da Formação Cifuentes e Constancia, promove a diluição dos demais constituintes, e restringe a obtenção de índices envolvendo fitoclastos e palinomorfos, os quais, em geral traduzem uma resposta estratigráfica e ambiental mais consistente. Assim, dentro dos limites impostos pela representatividade dos constituintes do querogênio geralmente encontrados na sedimentação de ambas as formações abordam-se, com brevidade, os preceitos que regem a aplicação de alguns parâmetros de palinofácies que foram empregados.

Os dados percentuais da assembléia de querogênio (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa), para as amostras analisadas das Formações Cifuentes e Constancia são apresentados sob a forma de tabelas e diagramas ternários.

A percentagem de fitoclastos derivados da flora terrestre reflete o suprimento da fonte continental, que é mais eficaz durante o rebaixamento do nível relativo do mar. A preservação seletiva destes constituintes orgânicos é devido à natureza resistente dos componentes refratários, e o grau de transporte das partículas, cuja equivalência hidrodinâmica se assemelha à dos clastos tamanho areia (Tyson, 1993). Algumas razões têm sido propostas para os fitoclastos, como o índice de degradação dos fitoclastos (Hart, 1986) e o índice de preservação dos fitoclastos, os quais não foram utilizados nesta tese; o primeiro, devido à baixa representatividade dos fitoclastos na sedimentação da Formação Cifuentes, e o segundo, inviabilizado em decorrência da baixa representatividade das amostras na vertical para a Formação Cifuentes, assim como para a Formação Constancia. Além do que, a Bacia Marginal Cubana apresenta uma alta complexidade tectônica (ver Capítulo II).

Os parâmetros de palinomorfos são provavelmente os que tendem a fornecer maior quantidade de informações, devido à grande diversidade de plânctons, zoomorfos e de esporomorfos. Entretanto, nesta tese, a baixa diversidade de fitoplânctons, restrita a ocorrência de acritarcas e dinoflagelados proximais e de grãos de polens de pequeno tamanho, associada à baixa concentração destes constituintes, advinda do elevado conteúdo de matéria orgânica amorfa, restringiram significativamente o emprego de tais parâmetros.

Seguindo a recomendação de Tyson (1995) que alerta para a perda de confiança do método, quando são utilizados dados de populações com baixa frequência para o cálculo das razões ou mesmo como medida relativa, sugere a contagem específica, principalmente no caso dos palinomorfos, devendo ser contados separadamente os esporomorfos e o plâncton, utilizaram-se a baixa frequência relativa destes últimos como registro de fatores ambientais intervenientes no ambiente das Formações Cifuentes e Constancia. Paralelamente, como parâmetro indicador da variação proximal-distal através da inter-relação com outros constituintes do grupo dos palinomorfos (esporos e algas).

Três tipos de diagramas foram utilizados para sumarizar os diferentes aspectos os dados de contagem, obtidos para os componentes do querogênio, das amostras estudadas;

- Histogramas de frequência; Fig. 5.16
- Análise de agrupamento *modo-Q*, *modo-R*; Fig.5.17, 5.18;
- Os componentes do querogênio evidenciando os três grupos principais (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa); Fig. 5.19 e 5.20.

5.6.2 – Resultados da distribuição dos grupos da matéria orgânica particulada

Os resultados da distribuição quantitativa e da caracterização dos grupos da matéria orgânica particulada nas amostras estudadas são mostrados na Tabela. 5.7, (anexos do Capítulo V).

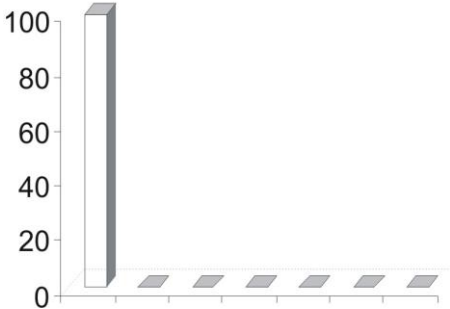
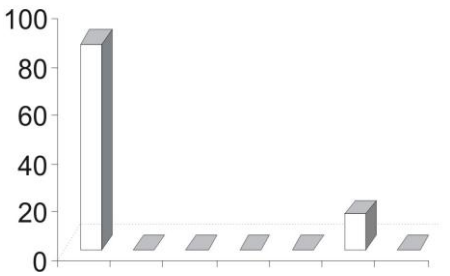
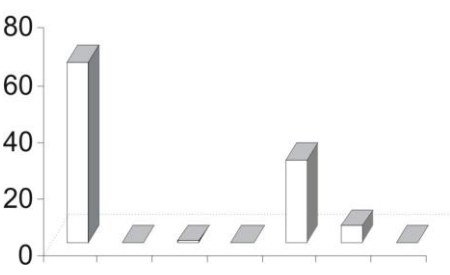
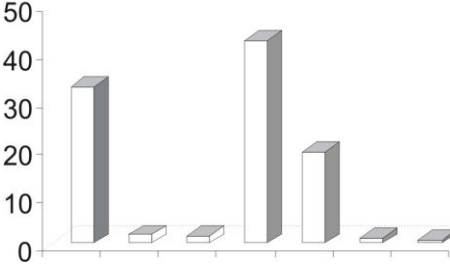
Com o objetivo de ajudar a determinar as diferentes palinofácies, foram utilizados gráficos simples para estabelecer uma relação entre os componentes e as amostras. Histogramas foram feitos para cada amostra a fim de se demonstrar a percentagem em cada tipo de fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa. A comparação com histogramas provou ser um método simples para determinar a importância dos fitoclastos, palinomorfos e MOA, além de determinar o grau de importância dos componentes em uma amostra, porém não significativa em outras.

Os histogramas produzem um padrão repetitivo o qual pode ser designado como agrupamento. As amostras representativas são ilustradas e descritas na figura 5.16.

Os fatores estratigráficos foram examinados para determinar se o padrão dos constituintes orgânicos pode ser computado ou calculado unicamente pelos fatores estratigráficos, confirmando que a idade estratigráfica não é o único fator determinante do conteúdo dos componentes orgânicos das amostras, já que rochas de diferentes idades

contem agrupamentos orgânicos semelhantes. Por exemplo, amostras do Tithoniano e do Kimmeridgiano são dominadas por MOA (associação 1), e amostras da mesma idade apresentam diferentes tipos de constituintes orgânicos.

Nas amostras da Formação Cifuentes que foram analisadas, predomina a sedimentação carbonática e, ainda, consolida-se o domínio da MOA, sendo geralmente superior a 90 % dos constituintes do querogênio. Os componentes alóctones dos grupos dos fitoclastos, substancialmente diluídos apresentam proporções aproximadamente similares, inferiores a 5 %, concomitantemente ao crescimento do grupo das amorfas. Porém em cinco amostras da formação foram quantificadas percentagens de fitoclastos translúcidos que podem alcançar até 42,4 % (amostra Yu20-45 a; associação 4; Fig. 5.16). Dentre os fitoclastos não-opacos, a frequência de fitoclastos não-opacos não bioestruturados foi maior em relação às cutículas e fitoclastos não-opacos bioestruturados. Os fitoclastos não-opacos não apresentam fluorescência, enquanto as cutículas mostram fluorescência amarela-clara - média. O registro de MOA é significativo durante o Tithoniano-kimmeridgiano na Formação Cifuentes, diminuindo principalmente durante o Oxfordiano na Formação Constancia (associação 6; Fig. 5.16). A MOA tem fluorescência variável ao longo da seqüência sedimentar, correspondente aos níveis 3,4 e 5, de acordo com a escala de Tyson (1995). O nível 6 da escala foi observado em poucas amostras da Formação Cifuentes (Tabela 5.4; Anexos do Capítulo V).

 <p>A 3D bar chart with a vertical axis from 0 to 100. A single bar reaches the 100 mark, while all other bars are at 0.</p>	<p>Associação 1</p> <p>Amostra n°. 401: BJ-238A-6</p> <p>Dominado por Matéria Orgânica Amorfa (MOA) >90</p>
 <p>A 3D bar chart with a vertical axis from 0 to 100. One bar reaches 85, and another bar reaches 17. All other bars are at 0.</p>	<p>Associação 2</p> <p>Amostra n°. 359: VB104-5</p> <p>Dominado por MOA (85 %)</p> <p>Palinomorfos continentais até 17 %</p> <p>Continua</p>
 <p>A 3D bar chart with a vertical axis from 0 to 80. Three bars are shown: one at 64, one at 29, and one at 6. All other bars are at 0.</p>	<p>Associação 3</p> <p>Amostra n°. 398: BJ -321</p> <p>Dominado por MOA (64 %)</p> <p>palinomorfos continentais até 29 %</p> <p>Palinomorfos marinhos até 6 %</p>
 <p>A 3D bar chart with a vertical axis from 0 to 50. Three bars are shown: one at 32.6, one at 42.4, and one at 19. All other bars are at 0.</p>	<p>Associação 4</p> <p>Amostra n°. 427a: Yu-20-45a</p> <p>MOA (32,6%)</p> <p>Fitoclastos não opacos até 42,4 %</p> <p>Palinomorfos continentais até 19 %</p> <p>Palinomorfos marinhos até 1 %</p>
<p>Continua</p>	

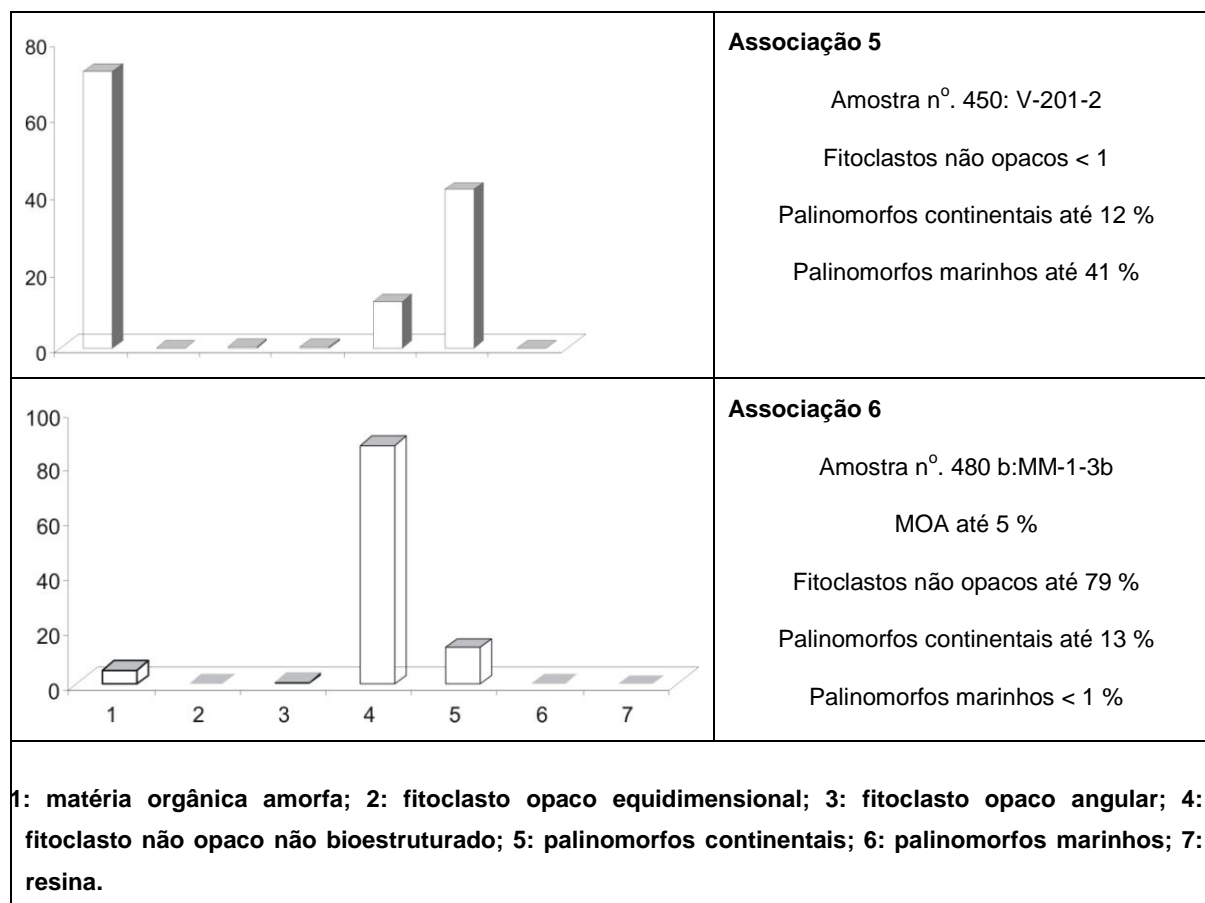


Figura 5.16 – Histogramas representativos dos constituintes orgânicos para seis grupos de amostras (associação 1-6). Os valores são em percentagem.

Os palinomorfos de origem terrestre, esporos e grãos de pólen apresentam a menor distribuição durante o Tithoniano. Os grãos de pólen do tipo monossacados, principalmente do gênero *Classopollis classoides*, de pequeno tamanho, lisos, apresentam uma fluorescência amarelo-intenso a laranja-claro. Já na Formação Constancia, os percentuais de esporos triletes ornamentados no conjunto dos palinomorfos indicam o desenvolvimento de vegetação pteridofítica, condições úmidas na área fonte e transporte em meio aquoso. Os grãos de pólen encontrados são mais diversificados, encontrando grãos de pólen monocolpados e saccados. Estas características foram observadas, principalmente, durante o Oxfordiano. Os esporos e grãos de pólen apresentam fluorescência amarela intensa.

Na Bacia Marginal Cubana com sedimentação, principalmente carbonática a influencia marinha é identificada por marcadores palinológicos, tais como cistos de dinoflagelados, acritarcas e presença de palinoforaminíferos. Dentro dos cistos de dinoflagelados não existe uma grande variabilidade de espécies, predominando os dinoflagelados proximais. Dentro das acritarcas, predominam os do gênero *Michrhystridium*, de pequeno tamanho formando parte da matriz da matéria orgânica amorfa.

5.7 – ANÁLISES DE AGRUPAMENTO

O tratamento estatístico consistiu em análises de agrupamentos *modo-Q* e *modo-R*, realizadas pelo Software SPSS 11.0, a partir dos percentuais relativos dos componentes da matéria orgânica particulada. Ambos os métodos contemplam a reunião, em agrupamentos, de os diferentes tipos de componentes da matéria orgânica particulada que, nas amostras analisadas, apresentassem padrão de distribuição equivalente (Oboh-Ikuenobe *et al.*, 2003; Meyer *et al.*, 2005; Mendonça, 2006).

Através do agrupamento Modo-Q, pode-se observar:

- O grau de similaridade entre as amostras para a determinação de intervalos;
- A proximidade de dois grupos é baseada nos dois elementos menos similares destes grupos;

Através do Agrupamento Modo-R pode-se observar:

- Observar o grau de similaridade entre os componentes orgânicos;
- O Coeficiente de Correlação linear r-Pearson, que permite quantificar a dependência linear entre os elementos e, assim, determinar a matriz de correlação e identificar a relação entre os componentes orgânicos;
 - Expressa a associação linear entre duas variáveis

O coeficiente r-Pearson é adimensional e expressa exclusivamente a intensidade linear entre as variáveis. Tal coeficiente varia, em valor absoluto, entre 0 (nenhuma relação linear) e 1 (relação linear perfeita, seja direta para $r = +1$, seja inversa para $r = -1$).

A análise do *cluster* foi utilizada para identificar agrupamentos entre os componentes orgânicos nas três áreas de exploração (Via Blanca-Boca de Jaruco; Puerto Escondido-Yumuri e Varadero) na Formação Cifuentes, assim como na área de Varadero para a Formação Constancia.

Os resultados das análises de agrupamento são representados em dendogramas, os quais são diagramas ramificados que contêm entidades reunidas por determinado critério. O dendograma obtido das análises de agrupamento *modo-R* (Figs. 5.17 e 5.18 permitiram a separação de dois agrupamentos formados pelos diferentes componentes da

matéria orgânica particulada. Esses agrupamentos apontam correlações entre os componentes que dizem respeito à equivalência hidrodinâmica. Dessa forma, MOA e palinóforos marinhos constituem o agrupamento 1. O agrupamento 2 é formado por fitoclastos opacos equidimensionais, fitoclastos opacos alongados, fitoclastos não-opacos não bioestruturados e palinóforos terrestres; estes dois últimos agrupamentos caracterizam a Formação Cifuentes e apresentam características similares com o da Formação Constancia. Tais dados requerem estudos mais detalhados, de forma a evidenciar a relação entre os componentes apontados na análise de agrupamento de modo-R.

O dendograma produzido a partir da análise de agrupamento *modo-Q* para a Formação Cifuentes (Fig. 5.17) mostra cinco agrupamentos, baseados nos dados de frequência relativa dos componentes da matéria orgânica. Os agrupamentos 1, 2, 4 e 5 mostram maior grau de similaridade, os agrupamentos 3 e 5b mostram similaridade sendo observada maior influência continental.

A partir da análise da média percentual dos diferentes componentes da matéria orgânica particulada (Tabela 5.7 e 5.9), foram identificados os parâmetros de palinofácies significativos na caracterização das condições ambientais e do potencial das rochas geradoras indicadas pelas amostras de cada um dos agrupamentos. Os parâmetros analisados foram: influxo continental (média percentual de fitoclastos opacos, fitoclastos não-opacos e palióforos), condições redutoras e tendência desóxica-anóxica (média percentual de MOA) e influência marinha (média percentual de cistos de dinoflagelados e acritarcas). Cada agrupamento é o resultado das características comuns dos diferentes constituintes orgânicos das palinofácies estudadas.

5.7.1 - Análises de Agrupamento da Formação Cifuentes

Agrupamento 1: caracterizado pelo predomínio de matéria orgânica amorfa (96,7 %), formando grumos de cor laranja-marrom e finamente disseminada; em algumas amostras apresentam MOA ainda com forma angular, bem preservada, com forte fluorescência; observam-se células esféricas de cianobactérias de aproximadamente 4 μm , dispersas entre a matriz da matéria orgânica amorfa. MOA tem fluorescência variável, correspondente aos níveis 4 e 5 de acordo com a escala de Tyson (1995); o nível 6 da escala foi observado em poucas amostras da Formação Cifuentes (Anexo III, Lâmina 8; Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental é de 3,27%. A influência marinha é observada em apenas 12 das amostras do grupo (355, 357(2), 398, 394, 396, 397, 414, 392, 403, 408, 419, 359; Tabela 5.7), predominando os dinoflagelados proximais e acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.* (amostra 419; 5 % de acritarcas). Nas amostras 408 e 414 há presença de *Leiosphaeridia sp* e acritarcas. Os dinoflagelados proximais alcançam de 0,6 % até 14,4 % (só na amostra 392-99); normalmente apresentam baixa abundância e diversidade. Os esporomorfos alcançam 29 % apenas na amostra 398, caracterizados por grãos de pólen de pequeno tamanho e parede delgada, do gênero *Classopollis*. A média dos esporomorfos é de 1,50 %. Esse agrupamento caracteriza-se pelo fato de a maioria das amostras apresentarem elevados teores de carbono orgânico total, até 9,91 wt %. Só as amostras 360 e 363 apresentam teores inferiores a 0,5 wt.% (Anexo III, Lâmina 8;Tabela 5.8).

Agrupamento 2: caracterizado pelo predomínio de matéria orgânica amorfa (89,8 %) finamente disseminada e em grumos (amostra 390-99) com fluorescência laranja-marrom heterogenia. Algumas amostras apresentam material preto finamente dividido, possivelmente sulfetos, (Tabela 5.7). Na amostra 400-99 observam-se células esféricas de cianobactérias de aproximadamente 4 µm dispersas entre a matriz da matéria orgânica amorfa. Esse agrupamento caracteriza-se por apresentar um baixo teor de carbono orgânico total, a maioria inferior a 1 wt %, exceto na amostra 390-99. A MOA tem fluorescência variável, correspondente aos níveis 3, 4 e 5 da escala (Anexo III, Lâmina 9; Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental é de 2,97%. A influência de palinomorfos marinhos é observada em apenas 2 das amostras de um grupo de seis (361-99 e 400-99;Tabela 5.7), nas quais predominam dinoflagelados proximais, acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.*, com uma média muito baixa, denotando apenas presença de fitoplâncton marinho. Os esporomorfos alcançam uma média de 9,8 %; os grãos de polens, do gênero *Classopollis*, apresentam pequeno tamanho e parede delgada.

Agrupamento 3: Este grupo é constituído de 3 amostras (Fig. 5.17), as quais são caracterizadas por uma média de matéria orgânica amorfa de 30,9 %, finamente disseminada com fluorescência marrom, e apresentam betume com fluorescência marrom. A MOA têm fluorescência variável, correspondente aos níveis 2 e 3 da escala (Anexo III, Lâmina 10; Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 68,56 %, constituídos por fitoclastos translúcidos bioestruturados (45,66 %) de cor marrom. Os fitoclastos opacos apresentam uma média de 7,4 % (predominantemente equidimensionais, de pequenas dimensões).

A influencia marinha é mínima; há somente presença de acritarcas (0,13 %; Tabela 5.7). Os esporomorfos alcançam 27 % apenas na amostra 432, e estão caracterizados por grãos de pólen de pequeno tamanho e parede delgada. Os esporos presentes são de parede simples. A média dos esporomorfos é de 13,9%. E eles apresentam uma fluorescência amarela.

Agrupamento 4: Este grupo é constituído de 4 amostras (Fig. 5.17) e é caracterizado pelo predomínio de matéria orgânica amorfa (media 78,7 %), formando grumos de cor laranja-marrom; também se observa MOA hialina e pelicular com impressões dos grãos de carbonatos, com fluorescência marrom (Anexo III, Lâmina 11; Tabela 5.8). A MOA tem fluorescência variável, correspondente aos níveis 3 da escala (Tyson, 1995).

A média dos elementos indicativos de influxo continental é de 6,5%. A influência marinha é observada em todas as amostras do grupo (438-99, 473-99, 476-99, 489b-99, Tabela 5.7). Tal influência alcança uma média de 14,7 %, predominando os acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.* Nas amostras 473-99 e 476-99 há presença de *Leiosphaeridia sp* e acritarcas. Os esporomorfos apresentam uma média de 2,7 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Da Formação Cifuentes, dentre os seis agrupamentos analisados, este é o que apresenta maior percentagem de fitoplâncton. Além disso, este agrupamento caracteriza-se por um baixo teor de carbono orgânico total, a maioria inferior a 1 wt. %, exceto na amostra 489b-99 (1,76 % em peso; Tabela 5.8).

Agrupamento 5: Este grupo é constituído de 3 amostras (Fig. 5.17), e é caracterizado pelo predomínio de matéria orgânica amorfa (65 %), a qual forma grumos e é finamente disseminada; também está presente matéria orgânica laminada, denominada pela petrografia orgânica como lamalginita (Anexo III, Lâmina 12; Tabela 5.7). A MOA tem fluorescência variável, heterogenia de cor laranja e marrom, correspondente aos níveis 4 e 5 (Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental é de 8,56 %, constituídos por fitoclastos translúcidos (15,2 %) de cor marrom. Os fitoclastos opacos apresentam uma média de 4, %. A influência marinha alcança uma média de 3,66 %, com presença de

Leiosphaeridia sp (Tabela 5.7). Nos palinomorfos observa-se a presença de grãos de pólen (1,8 %), caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Este agrupamento caracteriza-se pela maioria das amostras apresentarem teores de carbono orgânico total, variando de 1,28 até 2,07 wt % (Tabela 5.8).

Agrupamento 5b: Este grupo é constituído de 5 amostras (Fig. 5.17, Tabela 5.7) e é caracterizado por uma média de matéria orgânica amorfa de 60,04 %, finamente disseminada, com grumos de cor marrom. A MOA tem fluorescência heterogênea, correspondente aos níveis 2 e 3 da escala (Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 37,84 %, constituídos por fitoclastos translúcidos bioestruturados, traqueídos sem *pits* e cutículas (fluorescência amarela), com média de 12,96 %, de cor marrom. Observam-se cutículas piritizadas (Anexo III, Lâmina 13). Os fitoclastos opacos apresentam uma média de 1,96 % (predominantemente equidimensionais, de pequenas dimensões).

A influência marinha é mínima, há somente a presença de acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.*, do gênero *Veryachium sp.* e alguns dinoflagelados proximais (1,6 %) Tabela 5.7). Na amostra 398-99 observam-se cianobactérias. Os palinomorfos continentais alcançam uma média de 22,92 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Os esporos presentes são de parede simples, apresentando fluorescência amarelo-laranja claro.

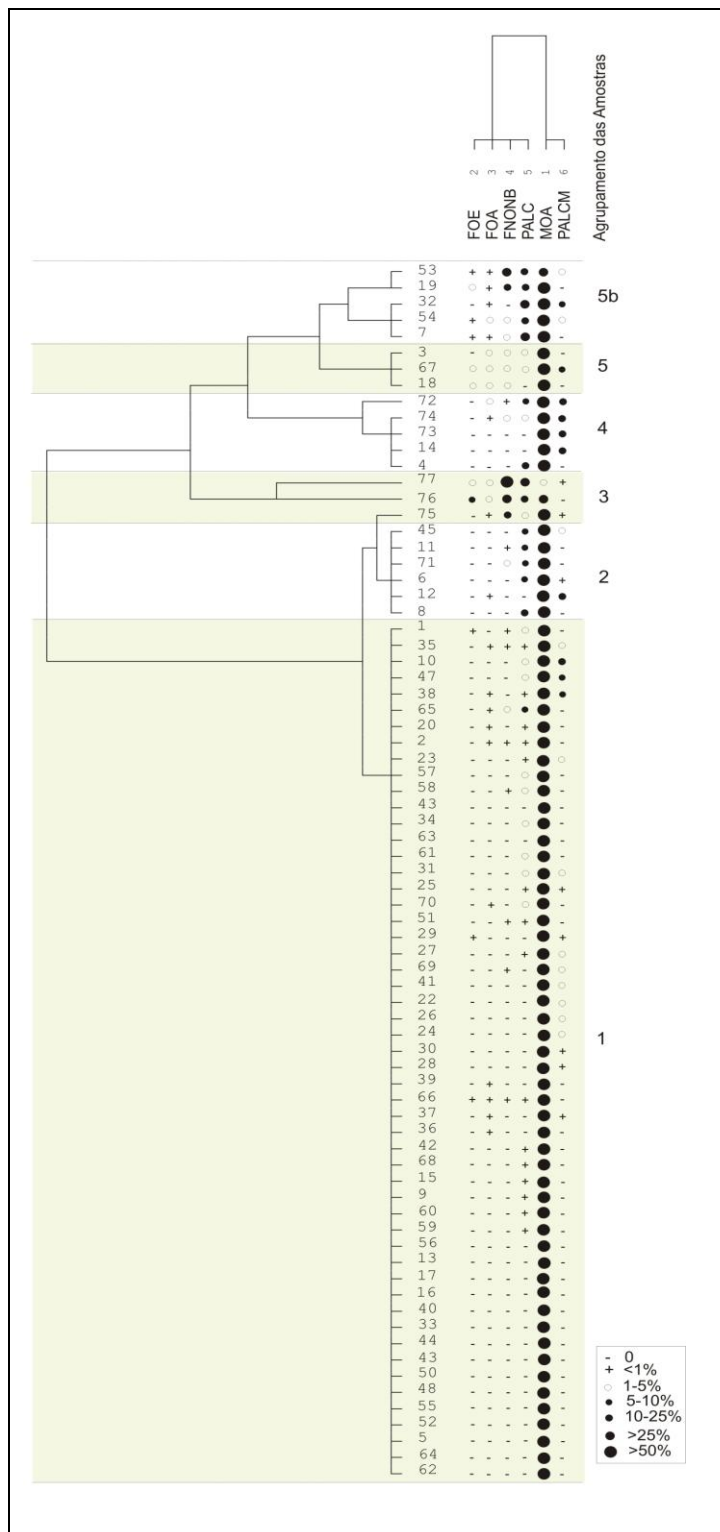


Figura 5.17 – Dendrograma obtido da análise de agrupamento *modo-R*, *modo-Q* para os componentes da matéria orgânica particulada da Formação Cifuentes. MOA: matéria orgânica amorfa; FOE: fitoclasto opaco equidimensional; FOA: fitoclasto opaco angular; FNONB: fitoclasto não opaco não bioestruturado; PALC: palinómorfos continentais; PALCM: palinómorfos marinhos.

5.7.2 - Análises de Agrupamento da Formação Constancia

Agrupamento 1: Este grupo é constituído de 5 amostras (Fig. 5.18) e é caracterizado por uma média de matéria orgânica amorfa de 95 %, em grumos de cor marrom (Anexo III, Lâmina 14; Tabela 5.7 e 5.9). A MOA tem fluorescência heterogênea, de coloração laranja-marrom, com muito detrito de material mais fluorescente dentro da matriz amorfa; também se observa MOA não fluorescente, podendo estar relacionada a efeitos de oxidação e também à composição de certas partículas de MOA, que são formadas por diferentes componentes orgânicos, a qual se degrada muito facilmente, sendo o indicador mais sensível de condições redox, correspondendo ao índice 3 e 4 da escala (Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 4,8 %, constituídos por traqueídos sem *pits*, com média de 2 %, de cor marrom. Os fitoclastos opacos apresentam uma média de 0,6 %.

A influência marinha é mínima (2 %), há somente presença de dinoflagelados proximais (Tabela 5.7) na amostra 484-99. Os esporomorfos alcançam uma média de 2,8 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Os palinomorfos apresentam fluorescência amarelo-laranja esmaecida, em luz transmitida observa-se oxidação. Só na amostra 484-99 os esporomorfos apresentam uma coloração laranja médio-escuro, correspondente a um índice de coloração de 5.5-6.0 (Tabela 5.8).

Agrupamento 2: Este grupo é constituído de 4 amostras (Fig. 5.18 Tabela 5.7). Caracterizado por uma média de matéria orgânica amorfa de 79,75 %, em grumos de cor marrom e MOA granular. A MOA têm fluorescência heterogênea, laranja-marrom com detrito de material mais fluorescente dentro da matriz amorfa, estão presentes pequenas esferas muito fluorescentes, parecidas com cianobactérias, correspondendo ao índice 5 da escala. A amostra 451-99 apresenta índice 3 na escala, sendo que a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência fraca. A amostra 456 exibe coloração muito forte e mais homogênea, brilho amarelo como os esporomorfos com índice 6 na escala (Tabela 5.8). Está presente lamalginita na amostra 457-99, possivelmente, produto de algas marinhas (Anexo III, Lâmina 15).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 18,15 %, constituído por traqueídos sem *pits*, cutículas e material pseudoamorfo sem fluorescência (12 %), de cor marrom. Os fitoclastos opacos apresentam uma percentagem de 1,55 %.

A influência marinha é mínima (1,25 %), há somente presença de acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.* e alguns dinoflagelados proximais (Tabela 5.7). A amostra 458-99 exhibe a presença de *Leiosphaeridia sp.* Os palinomorfos alcançam uma média de 22,92 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Os esporos presentes são de parede simples, apresentando fluorescência amarelo-laranja claro.

Agrupamento 3: Este grupo é constituído de 2 amostras (Fig. 5.18) e é caracterizado por uma média de matéria orgânica amorfa de 66 %, em grumos de cor marrom e MOA granular (Anexo III, Lâmina 16; Tabela 5.7). A MOA tem fluorescência heterogênea, laranja escuro-marrom claro, correspondendo aos índices 4 e 5 da escala (Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 19,6 %, constituído por traqueídos sem pits e materiais gelificados. Os esporomorfos alcançam uma média de 6 %, caracterizado por grãos de pólen de pequeno tamanho e parede delgada, apresentando fluorescência amarelo-laranja claro, do gênero *Classopollis*.

A influencia marinha é caracterizada pela presença de acritarcas de pequeno tamanho, espinhos curtos do gênero *Micrhystridium sp.* e dinoflagelados proximais; a média alcança 16,2 %, com fluorescência amarela intensa (Tabelas 5.7 e 5.8). Foram identificados dois gêneros, *Gonyaulacysta longicornis* e *Gonyaulacysta sp.* Segundo Downie *et al.*, 1966, 1971 assembléias da ordem dos *gonyaulacoides* são características de mar aberto. Na amostra 450-99 é observada a presença de dinoflagelados proximais com pouca preservação.

Agrupamento 4: Este grupo é constituído de 5 amostras e é caracterizado por uma baixa percentagem de matéria orgânica amorfa, com média de 8,64 %, indicando condições de fundo mais oxigenadas (Anexo III, Lâmina 17; Fig. 5.18; Tabela 5.7). A MOA está presente em forma de grumos de cor marrom. Na amostra 466-99, a matéria orgânica amorfa não apresenta fluorescência. A amostra 485 apresenta baixa percentagem de MOA e há fluorescência laranja-marrom. De acordo com a escala de fluorescência de Tyson (1995), os dados de coloração de fluorescência da matéria orgânica correspondem aos índices 1 e 2. O índice de coloração de esporos varia de 5.0-5.5 (Tabela 5.6).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 90,96 %, constituído por traqueídos sem *pits*, cutículas e resinas. Este agrupamento de amostras tem como característica principal o pequeno tamanho das partículas dos fitoclastos, exceto na amostra

460-99, a qual apresenta uma mistura de partículas pequenas e partículas maiores. Os esporomorfos alcançam uma média de 11,96 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada, apresentando fluorescência laranja claro-médio, do gênero *Classopollis*.

A influência marinha (0,2 %) é mínima, apenas presença de dinoflagelados proximais, com fluorescência amarela intensa (Tabelas 5.7 e 5.8). Foi identificado o gênero *Gonyaulacysta longicornis*.

Agrupamento 5: Este grupo é constituído de 3 amostras (Fig. 5.18), caracterizado por uma baixa percentagem de matéria orgânica amorfa, com média de 17,33 %. A matéria orgânica, possivelmente de origem continental, não apresenta fluorescência. De acordo com a Escala de Fluorescência de Tyson (1995), os dados de coloração de fluorescência da matéria orgânica correspondem ao índice 1 (Tabela 5.8).

A média dos elementos indicativos de influxo continental foi de 77,28 %, constituídos por traqueídeos sem *pits*, cutículas e resinas (42,26 %). As cutículas apresentam fluorescência amarela. Os fitoclastos opacos apresentam uma percentagem de 13,13 % (predominantemente equidimensionais, de pequenas dimensões). Os esporomorfos alcançam uma média de 21,86 %, caracterizados pelo pequeno tamanho e parede delgada. Também estão presentes esporos com parede externa espessa ou complexa. Os esporomorfos apresentam fluorescência laranja- clara – médio (Anexo III, Lâmina 18).

A influência marinha é mínima, a média alcança 1,06 % apenas com presença de dinoflagelados proximais; (Tabela 5.7), com presença de acritarcas de pequeno tamanho e espinhos curtos do gênero *Michrystidium sp.*, com fluorescência amarela intensa (Tabela 5.8). Foi identificado o gênero *Gonyaulacysta longicornis*.

A inter-relação entre vários fatores afeta o tipo de matéria orgânica amorfa, de fitoclastos e de palinomorfos em sedimentos modernos e fósseis. Semelhantes fatores incluem o clima e a vegetação em seu ambiente natural, o modo e amplitude da transportação dentro duma bacia, as condições dentro do ambiente de deposição, o soterramento, e as mudanças pós-soterramento, assim como o tectonismo (Batten, 1996a, Oboh-Ikuenobe, 1999).

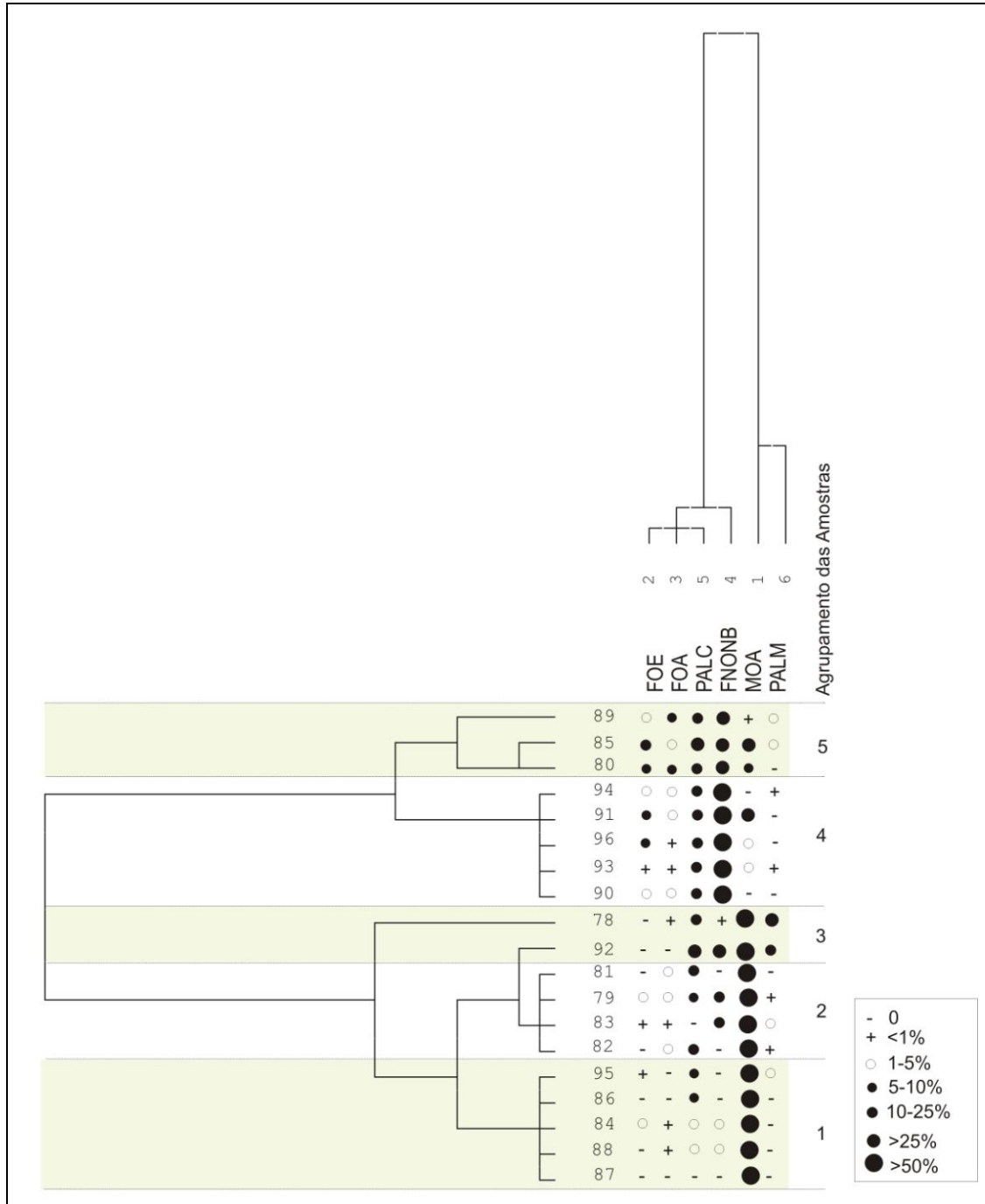


Figura 5.18 – Dendrograma obtido da análise de agrupamento *modo-R*, *modo-Q* para os componentes da matéria orgânica particulada da Formação Constancia. MOA: matéria orgânica amorfa; FOE: fitoclasto opaco equidimensional; FOA: fitoclasto opaco angular; FNONB: fitoclasto não opaco não bioestruturado; PALC: palinórfos continentais; PALCM: palinórfos marinhos.

5.7.3– Interpretação da Palinofácies

Com o objetivo de caracterizar e interpretar as palinofácies, foi usado o diagrama triangular com as porcentagens relativas à abundância de matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinórfos (Tyson, 1995), para caracterizar as assembléias do querogênio de

fácies marinhas, discriminado-se os campos com características bem definidas em termos de relações de proximidade relativa da área fonte da matéria orgânica terrestre e do grau de redox dos subambientes deposicionais, que controlaram a preservação da matéria orgânica amorfa.

Nos diagramas ternários, o total dos três componentes plotados foi normalizado a 100 %. De acordo com a proposta de Tyson (1993, 1995), todos os diagramas são orientados de forma que os componentes indicadores de maior proximidade terrestre são colocados no ápice dos diagramas. No vértice inferior esquerdo do diagrama, são colocados os componentes que apresentam uma associação positiva com ambientes distais ou redutores. Esse procedimento permite uma visão geral da natureza dos resultados, sua variabilidade e a presença das principais tendências apresentadas pelos grupos de dados obtidos.

O percentual médio para o grupo de palinórfos encontra seu valor mais elevado na Formação Cifuentes, no agrupamento 5b, sendo que, destes, o percentual de esporórfos é mais elevado, chegando quase a 100 % do total de palinórfos presentes nas amostras. O plâncton marinho, aqui representado quase que exclusivamente por acritarcas e dinoflagelados proximais, apresenta valores médios e individuais mais elevados, por amostra, na Formação Cifuentes (Tabela 5.7). Dentre os componentes esporórfos, ocorre o predomínio de grãos de pólen nas duas formações, representados pela associação dominante de Cheirolepidiaceae. A Formação Constancia apresenta o conteúdo médio mais elevado de esporos, o que indica sua maior proximidade com as fontes ativas desses componentes.

Considerando os principais parâmetros do querogênio, a maioria dos paleoambientes e categorias de paleosalinidade para a Formação Cifuentes são similares, sendo dominadas por matéria orgânica amorfa, porém com contribuições significativas de palinórfos e, em alguns casos, de fitoclastos (Figs 5.19 e 5.20).

No gráfico ternário da figura 5.19 mostra-se a distribuição da análise de agrupamentos nos diferentes campos composicionais das palinofácies marinhas com base na frequência numérica relativa dos constituintes orgânicos para a Formação Cifuentes. As definições dos campos composicionais mostrados no digrama ternário encontram-se caracterizados na tabela 4.2 do Capítulo IV (Tyson, 1989; 1993).

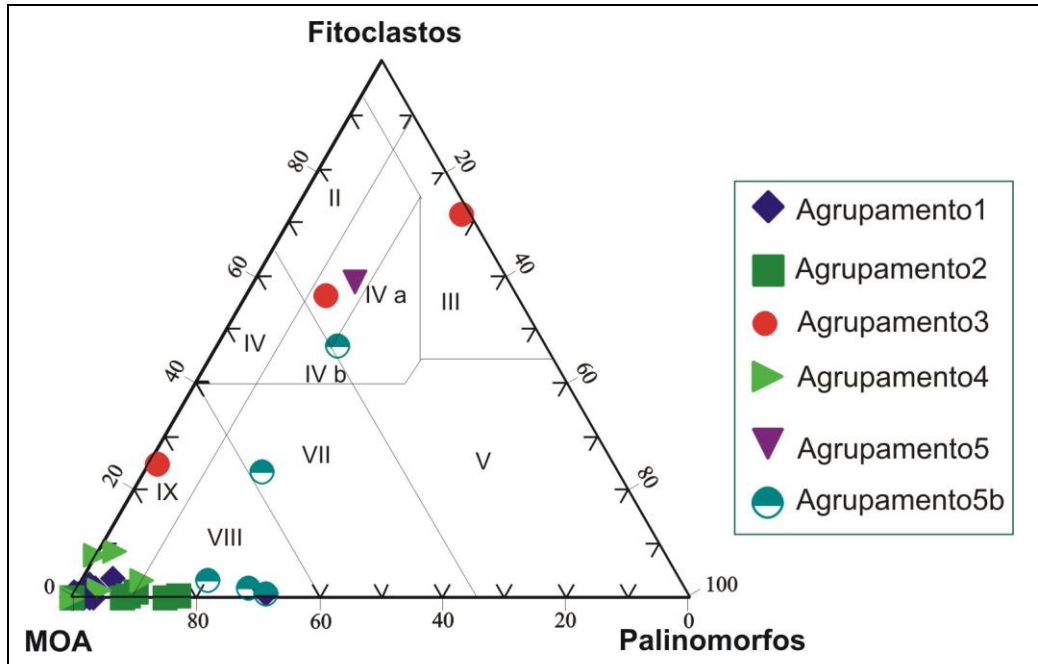


Figura 5.19 – Diagrama ternário contendo dados da matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinomorfos (baseado na frequência numérica relativa dos constituintes), para os cinco agrupamentos de palinofácies da Formação Cifuentes.

Na Fig. 5.19 observa-se que os agrupamentos 1, 2, 4, três amostras do agrupamento 5b e uma amostra do agrupamento 3 encontram-se no campo VIII e IX do diagrama ternário, com dominância de matéria orgânica amorfa, correspondendo a ambientes de fácies de plataforma distal disóxica-óxica e bacia distal subóxica-anóxica/marinho restrito (Mendoça, 2006), com excelente preservação. A presença dos palinomorfos é de baixa a moderada, devido ao mascaramento, além de ser rico em alginita, com percentagem baixa a moderada do microplâncton.

Nos agrupamento 3, 5 e 5b as características orgânicas das palinofácies situam-se no campo III e IV, correspondendo a fácies de plataforma óxica heterolítica e fácies de transição plataforma-bacia com percentagem baixa a moderada de matéria orgânica amorfa. Em tais agrupamentos, foram observados abundância de fitoclastos, oxidação e retrabalhamento, além de baixa percentagem de microplâncton. Uma das amostras do agrupamento 5b (398-99) situa-se no campo VII, correspondente à fácies de plataforma distal disóxica-anóxica, com moderada preservação da matéria orgânica amorfa e baixa percentagem de microplâncton, principalmente acritarcas.

O diagrama ternário para a Formação Constancia (Fig. 5.20) mostra que o agrupamento 1 e 3 encontram-se no campo VIII e IX do diagrama ternário com dominância de matéria orgânica amorfa, correspondendo a ambientes de fácies de plataforma distal

disóxica-óxica e bacia distal subóxica-anóxica/marinho restrito, com preservação boa a moderada, além de apresentar presença baixa a moderada de dinoflagelados proximais. Nas amostras do agrupamento 4, quatro das amostras situam-se no campo III do diagrama ternário, com matéria orgânica amorfa diluída pelo alto impulso de fitoclastos, correspondendo à fácies de plataforma óxica heterolítica ou plataforma proximal, uma das amostras situa-se no campo IV, correspondendo à fácies de plataforma proximal subóxica-anóxica.

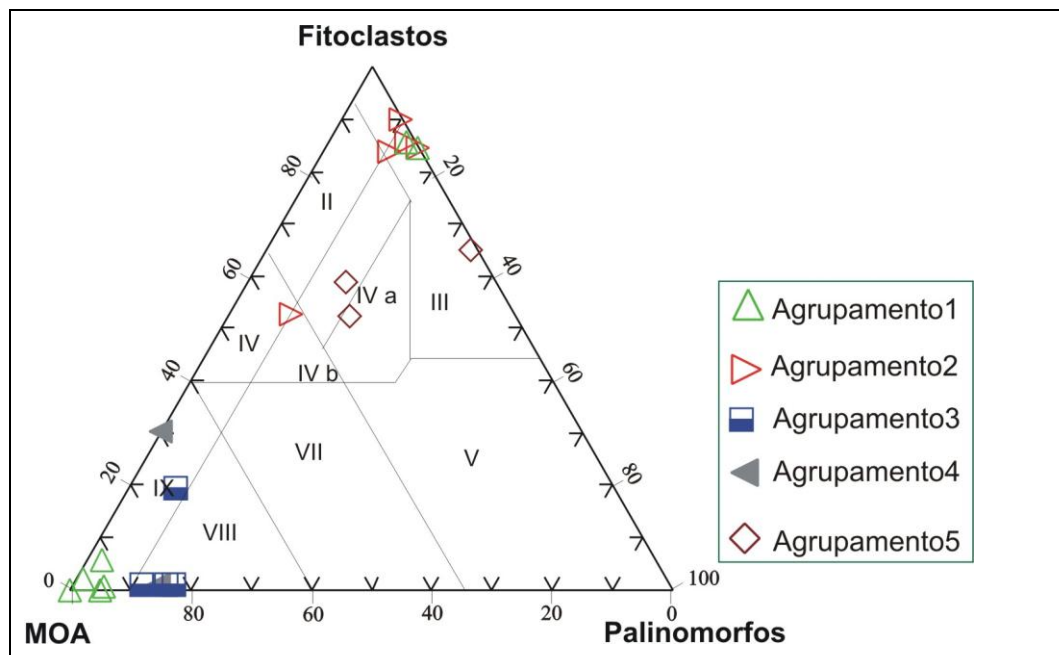


Figura 5.20 – Diagrama ternário contendo dados da matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinomorfos (baseado na frequência numérica relativa dos constituintes), para os cinco agrupamentos de palinofácies da Formação Constancia.

No agrupamento 5, duas das três amostras situam-se no campo IVa, correspondentes à fácies de transição plataforma-bacia com abundância de fitoclastos, baixa percentagem de matéria orgânica e microplâncton, indicando um ambiente com condições disóxicas-subóxicas.

5.8 – ANÁLISES DE CROMATOGRÁFIA DE GÁS

5.8.1 – Resultados da Fração Orgânica

Conforme visto nos itens precedentes (Pirólise Rock-Eval e Palinofácies), a quantidade e qualidade da matéria orgânica, contida nas litofácies carbonáticas e carbonáticas-siliciclásticas, guardam uma relação de dependência com as alterações

paleoambientais do potencial redox, estratificação da coluna de água, bioprodutividade (aporte autóctone-alóctone) e com a disposição espacial das litofácies acomodadas no arcabouço estratigráfico das formações Cifuentes e Constancia. Por isso, espera-se que as variações dos marcadores biológicos dos compostos orgânicos reflitam as prováveis alterações da biomassa e das condições ambientais específicas que regularam o suprimento e a preservação da matéria orgânica (Brassell *et al.* 1981; Palacas *et al.*, 1984; Risatti *et al.*, 1884, Connam *et al.*, 1986; Fu Jiamo *et al.*, 1986; Mello *et al.*, 1988, 1995; Peter & Moldowan, 1993).

5.8.2 – Resultados do Extrato Orgânico Total

O aumento da temperatura e o conseqüente craqueamento do querogênio, produzem modificações na composição do extrato, entre elas o aumento da proporção de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos e, paralelamente, a diminuição de não hidrocarbonetos (asfaltenos e resinas). A proporção dos não hidrocarbonetos volta novamente a crescer nos estágios mais avançados de evolução térmica, uma vez que durante a fase de geração de gás os hidrocarbonetos mais leves são liberados isoladamente e não são recuperados nas amostras submetidas à análise de extrato. A quantidade relativa destes componentes é dependente do tipo de óleo, estágio de evolução térmica e estágio de biodegradação.

A Tabela 5.10 mostra os resultados do fracionamento por Cromatografia Líquida preparativa do Extrato Orgânico Total somente para 18 amostras da Formação Cifuentes, de todas as amostras analisadas. As amostras 390-99 e 392-99 apresentam os valores mais elevados de Extrato Orgânico Total, isto é 5478 e 5704 ppm, respectivamente. Estes resultados indicam início de geração da matéria orgânica, a baixos estágios de evolução térmica.

Tabela 5.10 – Resultados da massa de extratos orgânicos, % dos Saturados, Aromáticos, e compostos NSO.

Amostra	Poço	Formação	Ext. Total (ppm)	Saturados %	Aromáticos %	Comp. NSO %
367-99*	BJ-3	Cifuentes	4617	-	-	-
390-99	BJ-3	Cifuentes	5478	41	10	48
392-99	BJ-3	Cifuentes	5704	39	9	53
407-99*	PE-2	Cifuentes	4717	-	-	-
408-99	PE-2	Cifuentes	4702	16	22	63
409-99	PE-3	Cifuentes	5134	23	22	55
413-99*	Yu-18	Cifuentes	5184	-	-	-
415-99	Yu-18	Cifuentes	5166	10	18	72
416-99	Yu-18	Cifuentes	5013	12	21	67
417-99	Yu-18	Cifuentes	4684	13	19	68
489-99	Yu-18	Cifuentes	4580	29	10	62
420-99	Yu-20	Cifuentes	5048	30	19,6	50
421-99*	Yu-20	Cifuentes	4557	-	-	-
422-99	Yu-20	Cifuentes	4993	19	14,3	81
423-99*	Yu-20	Cifuentes	4829	-	-	-
427b-99*	Yu-20	Cifuentes	4679	-	-	-
427 a-99*	Yu20	Cifuentes	4446	-	-	-
428-99*	LP-21	Cifuentes	44921	-	-	-

Nas amostras assinaladas com (*) não foram realizadas análises de fracionamento por não apresentarem suficiente quantidade de extrato. BJ-Boca de Jaruco; PE-Puerto Escondido; Yu-Yumuri; LP-Litoral Pedraplen.

5.9 – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Observando a Tabela 5.10, verificou-se que, os percentuais de saturados variam de 10,39 até 41,4 %. Os hidrocarbonetos aromáticos situam-se entre 8,56 e 21,7 %. Os compostos de maior massa e polaridade heteroatômica (NSO), variam de 41,1 a 81,4%.

Na Figura 5.21 estão representadas as frações dos hidrocarbonetos da Formação Cifuentes. O gráfico mostra que a fração NSO é o mais abundante em todas às amostras da Formação Cifuentes.

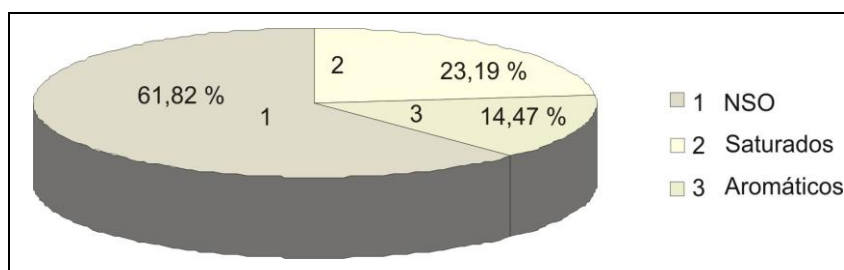


Figura 5.21 – Representação do % médio, em massa, das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NOS) dos extratos das amostras da Formação Cifuentes.

De acordo com Tissot e Welte (1984), as concentrações das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e componentes NSO podem indicar o estágio de

evolução térmica dos sedimentos, ocorrendo um aumento nesta razão com o aumento da maturação.

O diagrama ternário (% de saturados, aromáticos e NSO), mostrados na figura 5.22, é usado para observar as variações na composição química dos extratos orgânicos. O diagrama ternário dos extratos dos carbonatos da formação Cifuentes, foi realizado com os valores do % das frações saturadas, aromáticas e heterocompostos (NSO) reportadas na tabela 5.10.

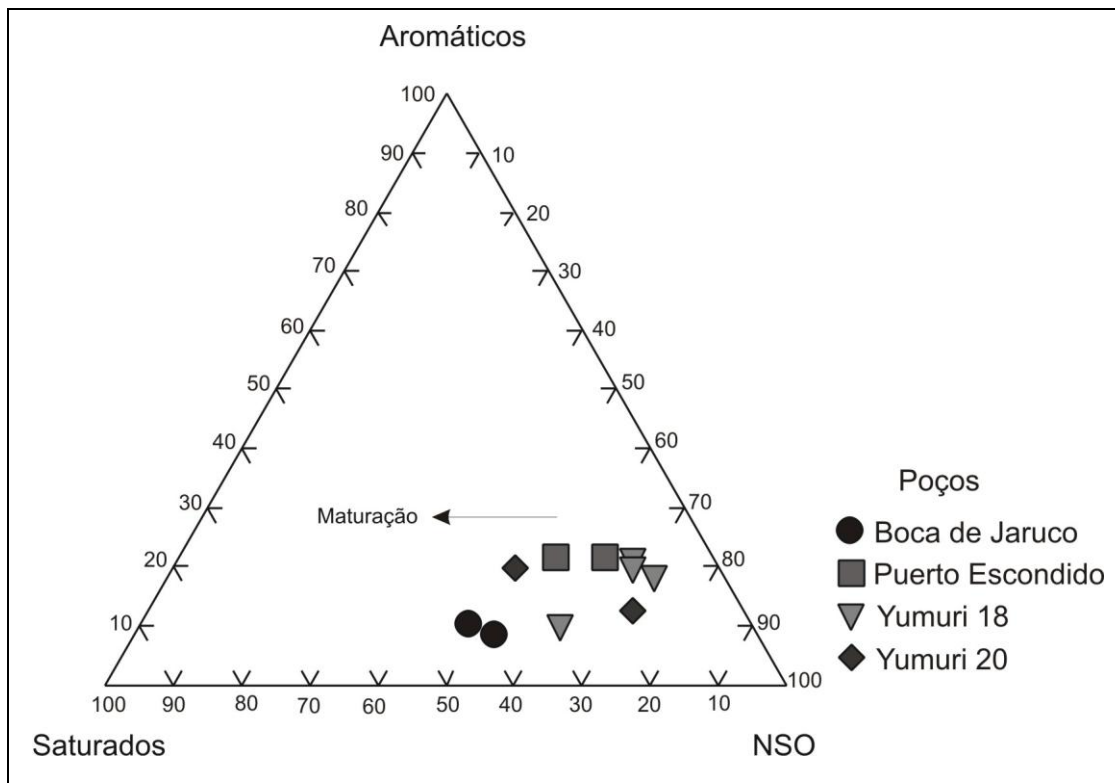


Figura 5.22 – Diagrama ternário da composição em % das frações de hidrocarboneto saturados, aromáticos e compostos NSO do extrato das amostras da Formação Cifuentes.

Como se pode observar na composição química dos extratos, das amostras analisadas, há predominância dos heterocompostos (NSO). Nas amostras 390-99, 392-99, 489-99 e 420-99 (Tabela 5.10) observou-se um enriquecimento relativo da fração saturada em função do decréscimo da fração mais pesada (NSO).

5.10 – GEOQUÍMICA DOS ÓLEOS

5.10.1 - Índice Preferencial de Carbono (IPC)

Com o processo de subsidência e o conseqüente aumento da temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada.

A relação da abundância relativa dos hidrocarbonetos ímpares sobre os pares conhecida como índice preferencial de carbono, é usado para estimar o nível de maturação térmica de amostras de óleo e betume (Tissot e Welte, 1984). De forma geral, com o aumento da maturação, o índice preferencial de carbono mostra uma tendência a diminuir, aproximando-se da unidade.

Os cromatogramas obtidos nas amostras das formações Cifuentes e Constancia apresentam diferentes comportamentos, indicando que os extratos orgânicos das rochas de origem marinha da Bacia Marginal Cubana, com ênfase na região gaso-petrolífera Norte cubana se encontram em diferentes estágios de transformação da matéria orgânica e preservação (Anexo II: 1 – 44).

5.10.2 - Razões dos Isoprenóides Pristano/n-17 (pr/n-c17) e Fitano/ n-18 (ph/n-18)

A cromatografia gasosa do óleo extraído das rochas Jurássicas em estudo mostrou diferenças na origem e no grau de alteração das amostras coletadas na área de estudo. Um primeiro grupo de amostras apresentou um padrão cromatográfico dominado pelos n-alcanos de n-C12 a n-C21 átomos de carbono, cujas principais fontes são precursores de origem marinha (Fig. 5.23 A). O segundo grupo de amostras apresentou um padrão cromatográfico bi-modal, com a primeira modal na faixa dos alcanos n-C13- n-C23 e a segunda entre os alcanos n-C27 – n-C34 (Fig. 5.23 B). Alcanos com número de átomos de carbono próximos a C27 são relacionados com plantas superiores (Peters e Moldowan, 1993, Peters, 2005). Um terceiro grupo de amostras tem como características gerais alterações na linha base da cromatografia gasosa e abundante presença de compostos não resolvidos (UCM), assim como ausência das parafinas mais leves (Fig. 5.23 C), indicativo de degradação da amostra.

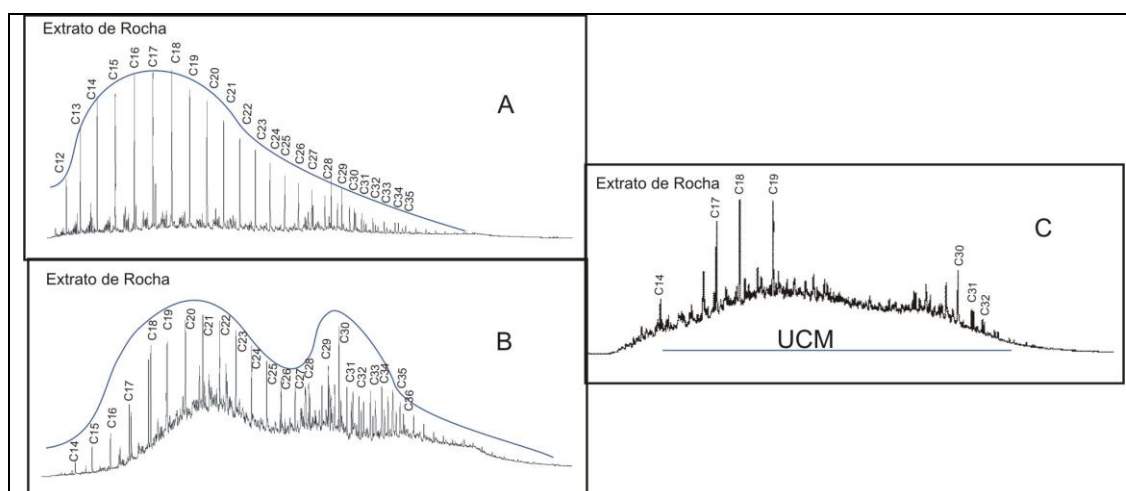


Figura 5.23- Comparação dos perfis cromatográficos nos três tipos de extratos orgânicos. (a) extratos de origem marinha; (b) extratos marinhos e continental; (c) extratos alterados apresentando marcas UCM's e perda das parafinas.

As razões dos isoprenóides pristano e fitano sobre os *n*-alcanos C17 e C18, respectivamente, são usadas freqüentemente para estimar o nível de maturação da matéria orgânica em amostras de óleo e betume, uma vez que as mesmas são afetadas pelo processo de maturação, encontrando-se uma diminuição destas razões com o aumento do nível de maturação da matéria orgânica, causado pelo craqueamento térmico dos isoprenóides aumentando a concentração dos *n*-alcanos (Peters e Moldowan, 1993).

A seguir estão apresentados a comparação do comportamento dos biomarcadores obtidos por análise cromatográfica (razões pristano/fitano) nas formações Constancia e Cifuentes com relação ao conteúdo de COT, IH e matéria orgânica.

Os isoprenóides pristanos (i-C17) e fitano (i-C18), observados nos cromatogramas, são componentes conspícuos entre os biomarcadores, com tendência de serem os compostos mais abundantes, em algumas das seções de referência (Anexo II: 3, 11, 13,14, 18, 22, 23, 29; Cromatogramas 355-99, 392-99, 399-991, 401-99, 409-99, 413-99, 420-99, 489^a-99, 428-99) especialmente quando predomina a matéria orgânica amorfa.

As razões pristano/ *n*-C17 e fitano /*n*-C18 oscilam respectivamente, de 0,18 a 12,72 e de 0,30 a 22,28 (Tabela 5.11; Fig. 5.24). O padrão de variação de ambas as razões, parece refletir a sobrepujança da fonte precursora destes isoprenóides em relação à dependência do potencial redox ambiental, na medida em que as proporções relativas destes compostos são patrocinadas pelo controle do Eh (variação da oxirredução) tende a produzir uma covariação inversa em suas concentrações (Didyk, 1978, 1984).

Os valores da razão pristano/fitano (Pr/Fi) dos extratos orgânicos dos poços BJ-3, Y-18, Y-20 (Tabela 5.11) estariam indicando condições redutoras de deposição, em maior ou menor grau (Brooks *et al.*, 1968; Powel & Mckirdy, 1973; (Anexos II: 9-28). Os menores valores evidenciam condições redutoras mais severas e os valores mais elevados, condições moderadamente redutoras de deposição. As amostras 390-99, 416-99, 417-99 (Tabela 5.11; Anexo II: 10, 20 e 21), para a razão pristano/fitano oscilam de 0,25 a 0,43, evidenciando condições mais redutoras de deposição com relação às demais amostras analisadas. Essas amostras poderiam indicar um ambiente hipersalino num estágio de evolução térmica que as posicionem como imaturas - início da janela de geração

Por sua vez, a inter-relação entre os índices dos isoprenóides *versus* o conteúdo de carbono orgânico total, índice de hidrogênio, teor de matéria orgânica amorfa para as Formações Cifuentes e Constancia, ocorre segundo um relativo baixo grau de dispersão, sendo os melhores ajustes estatísticos alcançados na correlação entre o índice de hidrogênio e as razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-18, sugerindo que a fonte precursora do pristano e fitano reflete certo grau de dependência com a matéria orgânica, seu grau de preservação e grau de maturação da matéria orgânica.

A Figura 5.24 apresenta índice de hidrogênio de 500 mg HC/g COT ocorre um aumento de ambas as razões pristano/*n*-C17, fitano/*n*-C18 com valores > 1, indicando extratos imaturos.

Nas Figuras 5.25 e Figura 5.26 as razões pristano e fitano vs MOA e COT apresentam padrão similar ao encontrado na relação com o índice de hidrogênio (Fig. 5.24, Tabela 5.11). Este comportamento entre as razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18 pode constituir um indicativo do aumento da taxa de produtividade primária, induzindo ao empobrecimento da concentração de oxigênio dissolvido, causando uma melhor preservação da matéria orgânica na coluna de água, correlacionando-se positivamente com a clorofila, fonte precursora de ambos os isoprenóides, produzida pelo fitoplâncton (Didyk, 1978; Brassell, 1987). O fluxo significativo de matéria orgânica autóctone (MOA), capaz de exceder a capacidade de consumo de carbono pelos organismos heterotróficos, permite a preservação da clorofila, resultando, na tendência de correlação positiva das razões pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18 com o IH, COT e MOA.

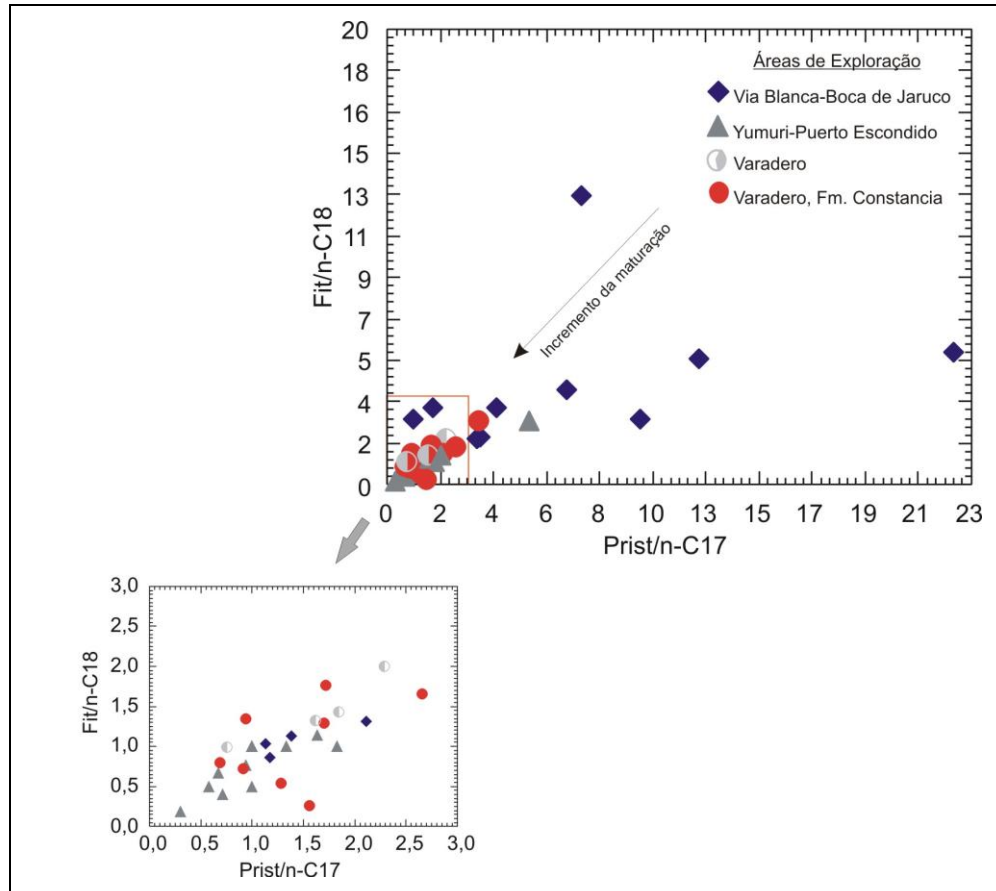


Figura 5.24– Comparação da tendência entre os parâmetros fitano/*n*-C17 vs pristano/*n*-C18 para as amostras das Áreas de Exploração Via-Blanca (VB), Yumuri-Puerto Escondido (YU-PE) e Varadero.

Já na razão pristano/fitano vs IH, MOA e COT (Fig. 5.25 C, 5.26 C) os valores apresentam um padrão constante <1 na maioria das amostras, indicando condições mais redutoras e melhor preservação da matéria orgânica. As amostras 452-99, 485-99, 489-99 e 490-99 apresentam valores > 1 , indicando condições mais oxidadas no ambiente deposicional.

As razões pristano/ *n*-C17 e fitano /*n*-C18 para a Formação Constancia oscilam respectivamente, de 0,26 a 3,38 e de 0,75 a 5,59 (Tabela 5.11).

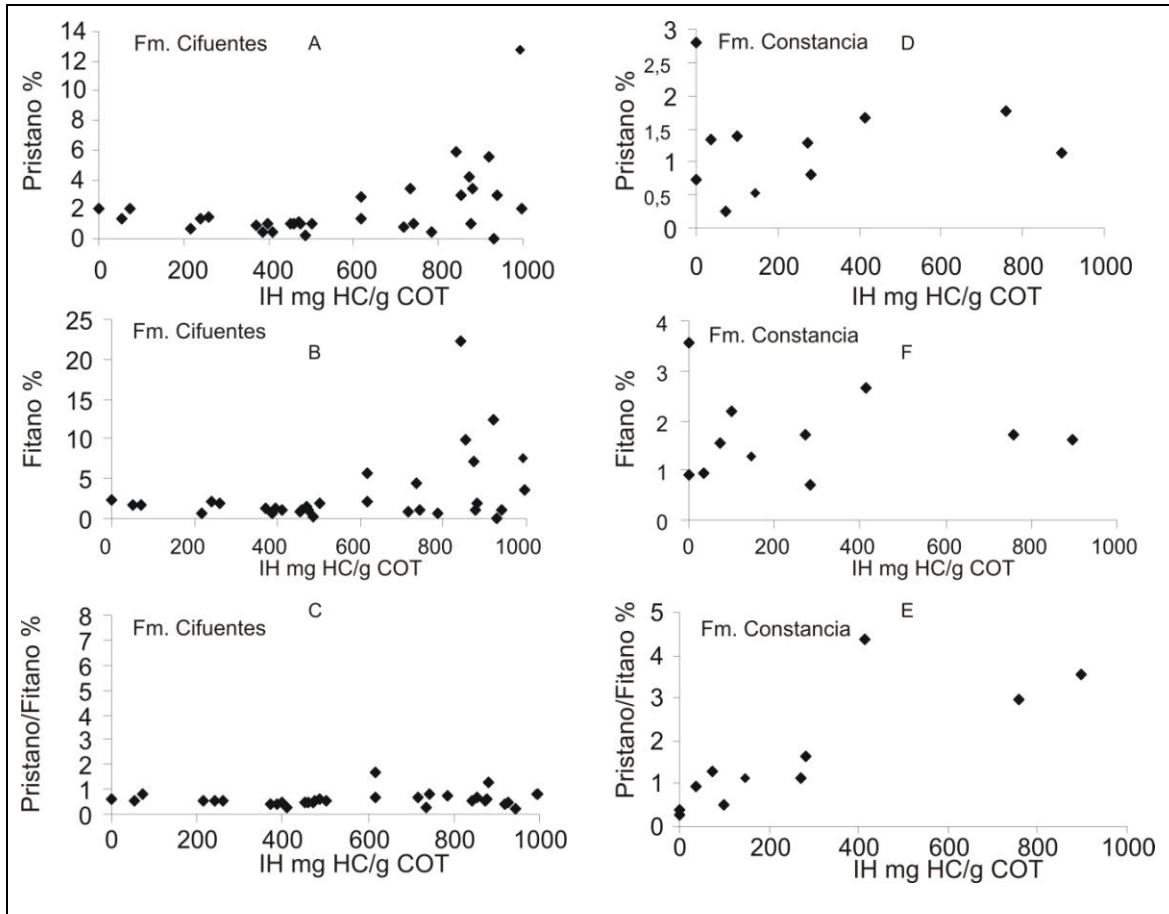


Figura 5.25 - Relação entre os biomarcadores Pristano, Fitano e razão Pristano/Fitano vs Índice de hidrogênio (IH) das formações Cifuentes e Constancia.

Para a Formação Constancia a inter-relação das razões pristano/*n*-C17, fitano/*n*-C18 e a relação pristano/fitano *versus* o conteúdo de carbono orgânico, índice de hidrogênio e teor de matéria orgânica ocorre segundo um padrão de dispersão maior em relação à Formação Cifuentes (Tabela 5.11; Fig. 5.25 D, F,E ; Fig. 5.26 D,F,E; Fig. 5.27 D, E, F). Na base da Formação Constancia predomina uma sedimentação siliciclástica, contendo arenitos e argilas como litologia dominante e subordinada a estes carbonatos, predominando a matéria orgânica continental, composto por fitoclastos (amostras 451-99, 452-99, 459-99, 460-99, 485-99; Tabela 5.11). Porém pode ser observada matéria orgânica algálica (tais como, MOA e dinoflagelados proximais). Dentro destas litofácies as razões de pristano/fitano variam entre 0,13 e 1, 29, predominando os valores inferiores a 1. As razões relativamente baixas de pristano/fitano devem estar refletindo o relacionamento entre os seus precursores e as condições paleoambientais, neste caso, podendo ser indicativa de ambientes anóxicos. Já as amostras 452-99 e 485-99 apresentam razões de Pr/Fi >1 (Tabela 5.11). Estas flutuações na razão Pr/Fi podem estar evidenciando no solo condições

maiores de oxigenação durante a deposição, mas também a fonte de matéria orgânica, a salinidade e a maturidade dos sedimentos.

Os resultados da razão pristano/fitano, assim como os obtidos na distribuição de *n*-alcanos, podem ser correlacionados as características geológicas das formações Cifuentes e Constanica, propostas como uma das possíveis rochas geradoras para os hidrocarbonetos da Bacia Marginal Norte Cubana (López *et al.*, 1996; Navarrete e Lafargue, 1996) que foram descritos como produto de deposição em ambientes sedimentários marinhos moderadamente profundos para a Formação Cifuentes e ambientes neríticos para a Formação Constanica (Sánchez *et al.*, 1993, 1994). Esses ambientes são tipicamente de condições de sedimentação redutoras com aporte de matéria orgânica marinha e continental

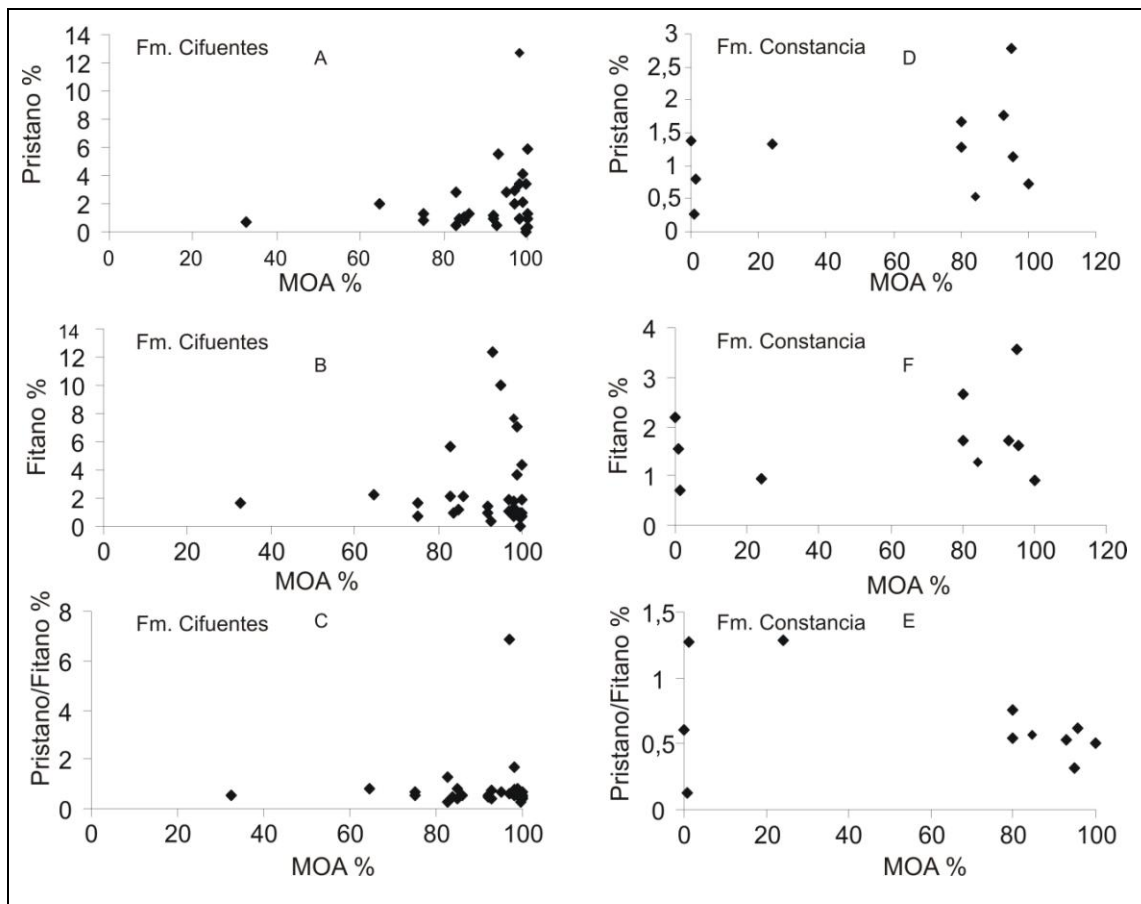


Figura 5.26 - Relação entre os biomarcadores Pristano, Fitano e razão Pristano/Fitano vs Matéria Orgânica Amorfa (MOA) das formações Cifuentes e Constanica.

No topo da Formação Constanica predomina a sedimentação carbonática com predomínio de matéria orgânica amorfa, apresentando elevado valor de índice de hidrogênio de 758 mg HC/g COT (amostra 483-99; Figura 5.25 F; Tabela 5.11). O valor da razão Pr/Fi é

de 0, 53, refletindo condições específicas ambientais decorrentes da interação dos sistemas deposicionais, assim como as diferenças no aporte relativo de diferentes organismos.

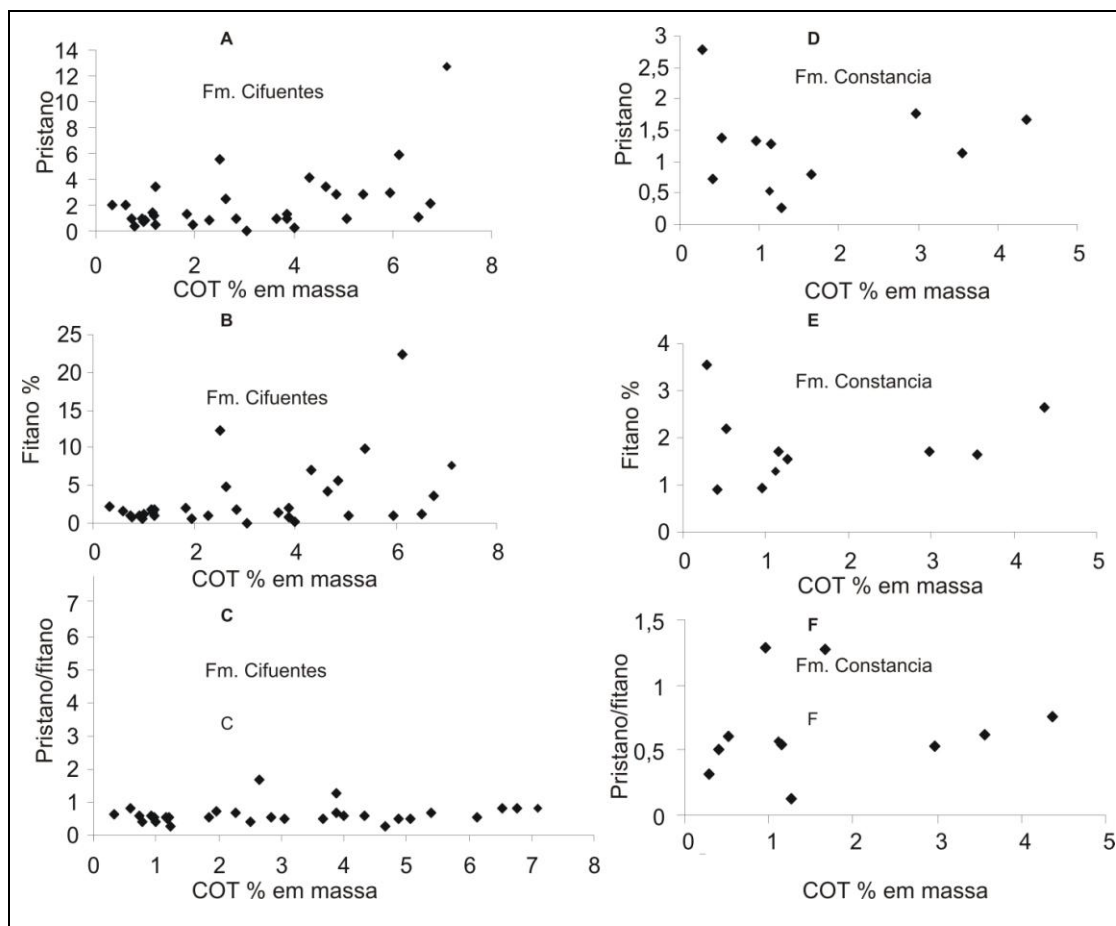


Figura 5.27 - Relação entre os biomarcadores Pristano, Fitano e razão Pristano/fitano vs Carbono Orgânico Total (COT) das formações Cifuentes e Constancia.

5.11 – ÍNDICES DOS HOPANOS NAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA (M/Z 191)

Com o objetivo de estudar o comportamento dos biomarcadores da família dos hopanos, identificados por cromatografia gasosa com detector de massas, nos poços de referência (Anexo II: 1 – 44) foram estudadas as razões de: C24 tetracíclico/C30 hopano, gamacerano/C30 hopano, C35/C34 homohopanos e hopanos/esteranos (Tabela 5.12). Pressupõem-se alterações desses índices que reflitam alterações ambientais de deposição, variações da taxa de produtividade nas formações em estudo.

Os terpanos tricíclicos são amplamente encontrados em óleos e extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres, sendo usados como indicadores de aporte de matéria orgânica marinha ou lacustre (De Grande *et al.* 1993; Peters, 2000; Magnier C. *et al.* 2004;

Mello M.R. *et al.*, 1988). Estes compostos são utilizados para análise de ambientes deposicionais, e a abundância desses compostos é mais importante do que o padrão de distribuição (Mello *et al.*, 1988). Têm-se reportado que abundâncias elevadas destes terpanos estão relacionadas com ambiente lacustre salino e marinho normal e hipersalino. Além de serem usados como indicadores de aporte matéria orgânica, estes compostos também são empregados como diagnósticos de processos de maturação, pois os mesmos são mais resistentes a degradação térmica (Seifert and Moldowan, 1978).

Os extratos orgânicos analisados neste estudo apresentam uma influência marinha, confirmada por uma relativa abundância de terpanos tricíclicos C19 até o C30. Nestes extratos os terpanos tricíclicos estão presentes em baixa abundância quando comparados com os terpanos pentacíclicos (Anexo II: 1-44), sendo que, o C23 esta presente em maior proporção. A razão tricíclicos/hopanos varia entre 0,01 e 0,43, predominando os valores de 0,01 até 0,09 (Tabela 5.12).

Os terpanos tetracíclicos em C24 têm sido detectados em amostras de óleos de ampla variedade de ambientes deposicionais. Philp (1985) sugeriu uma origem a partir da degradação termocatalítica e microbiana dos precursores hopanos, com abertura do anel E dos hopanóides. Palacas *et al.*, 1984 e Aquino *et al.*, 1982, 1983 associaram a presença deste composto a rochas carbonáticas e evaporíticas, enquanto Philp & Gilbert, 1982 encontraram o C24 tetracíclico em óleos australianos de origem terrestre. No entanto, segundo Waples e Machiara (1991), ainda não é claro se existe uma única origem para o C24 tetracíclico, pois também ocorre associado a alginitas ou a matéria orgânica marinha.

A razão C24 Tetracíclico/C30 para as formações Cifuentes e Constancia mostra uma modesta intensidade da abundância do C24 tetracíclicos, variando entre 0,01 e 0,10, sendo a maioria dos valores inferiores a 0,1 (Tabela 5.12). Em todas as amostras analisadas observa-se uma predominância dos terpanos tricíclicos (C23), caracterizando extratos de rochas sedimentares marinhas carbonáticas.

Outro composto presente em todas as amostras analisadas é o gamacerano (identificado no cromatograma de massas m/z 191). Seifert e Moldowan (1981) interpretaram a presença deste composto como diagnóstico de ambiente lacustre. Posteriormente, Moldowan *et al.*, 1985 estabeleceram que o gamacerano não pudesse ser usado como componente diferenciador entre amostras marinhas e não marinhas, uma vez que a sua ocorrência teria sido verificada em alguns ambientes distintos. Mello (1995), pelo fato deste componente ter sido detectado em alguns ambientes deposicionais diferentes, sugere que o composto como diagnóstico de condições paleambientais indica não

salinidade, sendo sua abundância muito mais apropriada para esta verificação que a sua ocorrência.

Embora ainda não tenha sido estabelecida a relação precursor/produto para o gamacerano, a razão gamacerano/C30 hopano, tem apresentado consistente resposta paleoambiental, sendo recentemente deduzido que o aumento do gamacerano, associa-se as fácies de estratificação da coluna da água (Schoell *et al.* 1994 a,b), derivando, na zona anaeróbica do corpo aquoso, da produção do precursor *tetrahimanol*, um triterpenol encontrado em diversas espécies de protozoários do gênero *Tetrahymena* (Mallory *et al.*, 1963).

Segundo Harvey & McManus, (1991) esses protozoários que durante ciclos de vida anaeróbica, vivem na interface da zona de anoxia ou abaixo, somente produzem *tetrahimanol*, quando sua alimentação (protozoários) forem exclusivamente derivadas de organismos procarióticos: bactérias sulfurosas–lilás e verde. Por esta razão, considera-se que o aumento da biossíntese do *tetrahimanol* se associe às fases de estratificação e anoxia da coluna da água, quando cresce a atividade bacteriana capaz de sustentar a alimentação dos ciliados, sendo uma característica dos ciliados bacterivorus.

A produção de *tetrahimanol* que implica a ausência de organismos provedores de esteróis e domínio das bactérias anoxogênicas, exige o desenvolvimento da anoxia, que pode ser causada pelo aumento da salinidade ou diferença da temperatura (Schoell *et al.*, 1994 b). A relação anterior esclarece que um enriquecimento do gamacerano pode ser observado tanto em paleoambientes hipersalinos quanto em lacustrino (Moldowan *et al.*, 1985). Damsté *et al.* 1995 sugere que o gamacerano seja um indicador de estratificação de coluna d'água e não de hipersalinidade. Segundo os autores o composto é encontrado em ambientes hipersalinos, que produzem estratificação da coluna d'água devido a diferença de salinidade, e também em ambientes lacustres que também produzem estratificação devido a diferença de temperatura da água durante o verão.

A razão gamacerano/ $\alpha\beta$ hopano, esta presente em todas as amostras analisadas da Formação Cifuentes (Tabela 5.12). Os valores da razão gamacerano/ $\alpha\beta$ hopano dos extratos orgânicos desta formação apresentaram valores entre 0,11 e 0,93. Nos gráficos 5.28 A e 5.28 B observa-se um grau de dispesão dos valores de gamacerano para as formações Cifuentes e Constancia. Os valores mais elevados de gamacerano da Formação Cifuentes estão presentes nas amostras que caracterizam a área de exploração Yumuri-Puerto Escondido (Yu-PE: amostra 414, 417,420,422) e Boca de Jaruco (BJ-3: amostra 367).

Na Formação Constancia, os valores de Gamacerano/ $\alpha\beta$ hopano variam entre 0,14 e 1,03 (Tabela 5.12). É observada uma tendência de diminuição dos valores com o aumento da profundidade. Na amostra 483-99 apresenta valor superior à unidade, refletindo um ambiente com maior contribuição marinha carbonática e hipersalinidade, correspondendo ao topo da formação. Amostras 451-99, 452-99 e 453-99 apresentam os valores mais baixos de gamacerano, sendo caracterizadas por um maior aporte de sedimentação siliciclástica, representando a base da Formação Constancia (Fig. 5.28 B).

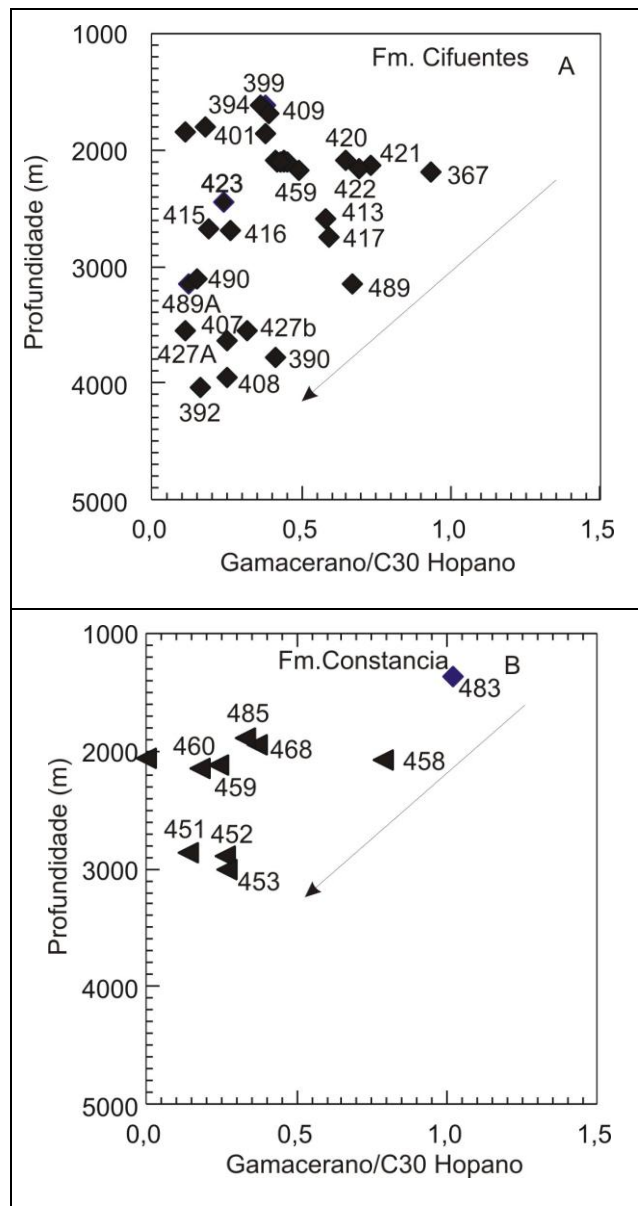


Figura 5.28 – Relação gamacerano/C30 hopano vs profundidade para amostras carbonáticas das Formações Cifuentes (A) e Constancia (B). A seta mostra uma tendência à diminuição do gamacerano com o aumento da profundidade.

A inter-relação entre os índices do gamacerano/30hopano vs o índice de hidrogênio ocorre segundo elevado grau de dispersão, levando uma leve tendência de aumento do gamacerano com o aumento do índice de hidrogênio (Fig. 5.29).

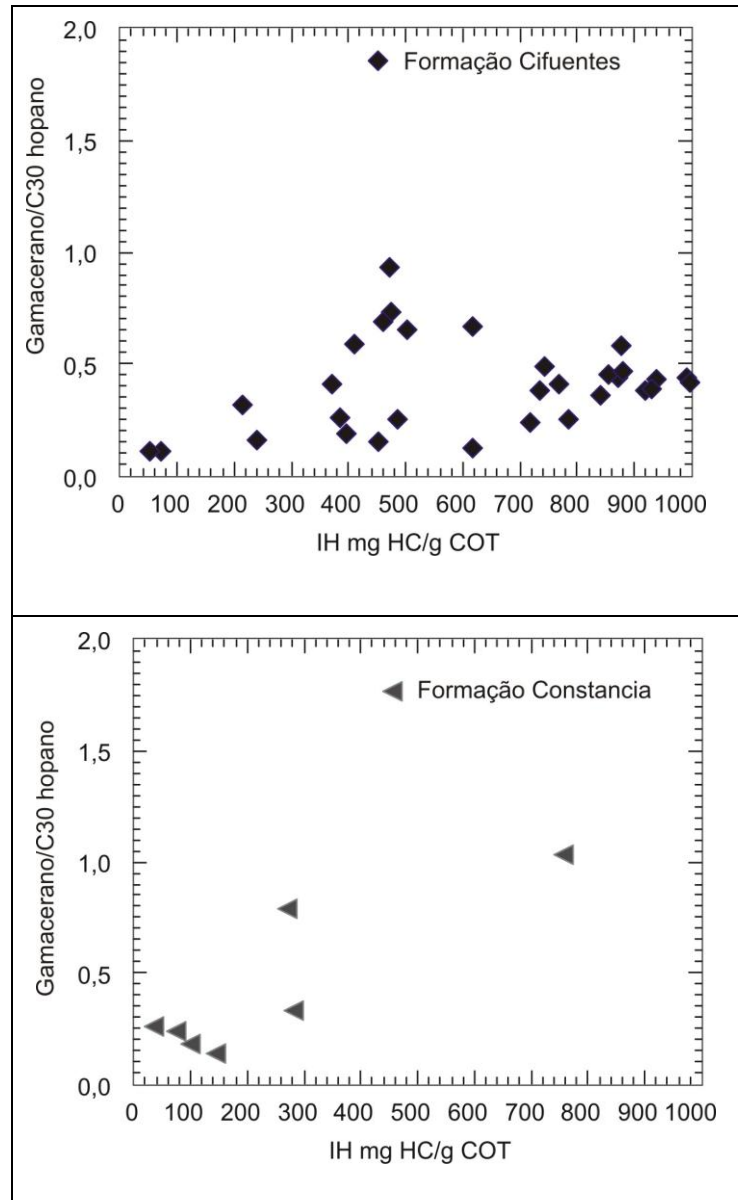


Figura 5.29– Relação Gamacerano/C30 hopano vs Índice de hidrogênio para amostras carbonáticas e siliciclásticas das formações Cifuentes e Constancia.

No que se refere aos parâmetros Prist/Fit e Gamacerano/C30 hopano, Peter e Moldowan (1993) observaram uma correlação inversa entre Prist/Fit e Gamacerano/C30 hopano ao estudarem rochas geradoras lacustres de Angola. Eles constataram que um incremento da salinidade durante a deposição das rochas geradoras lacustres de Angola,

resultou em altos índices de gammacerano/H30 e baixa razão pristano/fitano. Resultados similares foram obtidos para petróleos de rochas do Terciário, no *offshore* da China (Mann *et al.*, 1987).

Na correlação realizada entre os parâmetros Prist/Fit e Gammacerano/30H hopano para as formações Cifuentes e Constancia, mostrada na figura 5.30, pode ser observado um padrão semelhante ao encontrado nos óleos da Angola e a China (Mann *et al.*, 1987). Com o incremento da razão gammacerano/30H diminuem a razão pristano/fitano, indicando alta salinidade e condições redutoras durante a deposição das rochas geradoras. A alta salinidade é tipicamente acompanhada de uma densa estratificação e redução do conteúdo de oxigênio nas águas de fundo.

Usando a razão Pr/Fi e os conteúdos de gammacerano, as amostras se separam em três grupos (Fig. 5.30). As amostras com valores mais altos de gammacerano conformam o grupo A associado a ambientes restritos de baixa oxigenação, enquanto que baixas concentrações de gammacerano caracterizam o chamado de grupo B, que foi associado com ambientes de menor anoxia. Valores de Pr/Fi acima de 1 e valores menores de 0,50 podem separar óleos com afinidades continentais que chamaremos de grupo C.

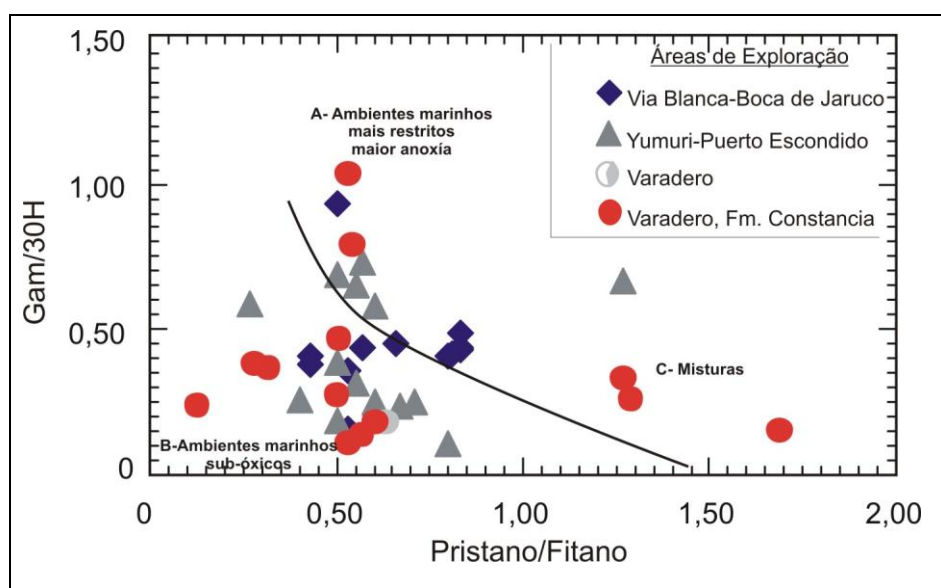


Figura 5.30 – A razão Pr/Fi separa amostras de afinidade continental daquelas de afinidade marinha, enquanto que a concentração de gammacerano separa as amostras de afinidade marinha em dois grupos, diferenciados pelo grau de oxigenação dos ambientes de sedimentação das rochas geradoras.

5.11.1 - Razão C35/C34

O índice molecular envolvendo a relação C35/C34 homohopanos pode ser empregado para discriminação faciológica, inferências de hipersalinidade, condições redox e

de estratificação da coluna da água (De Laeuw *et al.*, 1995). O aumento da concentração de C35 homohopanos em ambientes carbonáticos e evaporíticos (Connan *et al.*, 1986; Jones & Philp, 1990; Mello *et al.*, 1988), foi interpretada por Peters & Moldowan (1993) como uma relação de interdependência às condições deposicionais ao invés de um tipo específico de litologia, uma vez que alguns autores demonstraram que nem todas as rochas carbonáticas possuem altas concentrações de hopanos estendidos em C35 (Palacas *et al.*, 1984). Outros autores (Peters *et al.*, 2005) por sua vez, notaram que em alguns casos ocorrem abundâncias anômalas de homohopanos em C33 ou C34, provavelmente refletindo a existência de grupos específicos de bactérias precursoras.

Estudos da composição isotópica dos biomarcadores (Schoell *et al.*, 1994 a), sugerem que os homohopanos sejam predominantemente indicadores da atividade de cianobactérias no ambiente deposicional, podendo traduzir uma medida de estratificação da coluna de água, assumindo-se que estes microorganismos proliferaram em profundidades maiores que a dos organismos eucarióticos (algas), como nos ambientes modernos (Schoell *et al.*, 1994b).

Segundo Peters, 2005 em óleos derivados de rochas geradoras de carvão e resinas a razão C34/C35 hopanos mostra valores inferiores a 0,6 ao serem comparadas com rochas geradoras carbonáticas ou rochas geradoras marinhas que se caracterizam por valores maiores que 0,8.

As intensidades das concentrações dos C34 e C35 $\alpha\beta$ hopanos (homohopanos) nos fragmentogramas m/z 191, são mostradas nos cromatogramas do 1 até 44 (Anexo II). Por sua vez a abundância relativa destes biomarcadores, expressa pela relação C35/C34, oscilam entre 0,75 e 8,35, resultando na ocorrência de índices superiores a unidade, na maioria das amostras (Tabela 5.12).

Sendo assim, nas amostras da Formação Cifuentes o padrão de distribuição dos hopanos com $\alpha\beta$ hopanos em C35 (17 α (H), 21 β (H) hopanos) comporta-se em maior abundância que os homologos em C34 (Fig. 5.31, Tabela 5.12), caracterizando ambientes deposicionais marinhos ou evaporíticos (Mello *et al.*, 1988a-b). Esta persistente sobrepujança do C35 sobre C34, associada à propensão de covariação com outros parâmetros organoquímicos ocorre segundo um relativo baixo grau de dispersão, sendo os melhores ajustes estatísticos alcançados na correlação entre o índice de hidrogênio, MOA e razão pristano/fitano, caracterizado pelo desenvolvimento de uma tendência a partir de índices de hidrogênio acima de 400 mg HC/g COT, percentagem de MOA acima 80 % e razão pristano/fitano acima da unidade (Fig. 5.32).

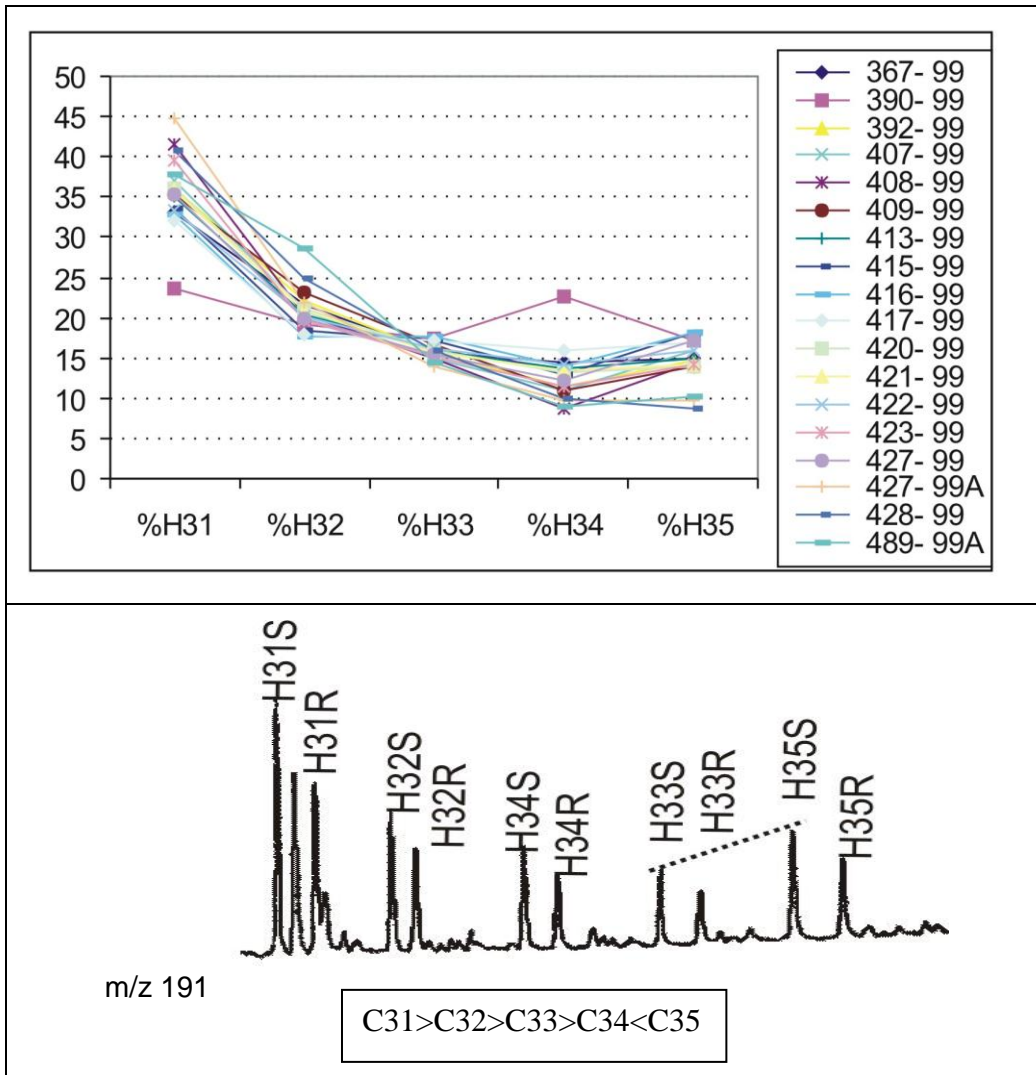


Figura 5.31 – Distribuição dos Homohopanos para 18 estratos da Bacia Marginal Cubana. Os extratos orgânicos mostram um enriquecimento similar nos homohopanos C35, típico de matéria orgânica derivada de ambiente anóxico, só a amostra 367-99 mostra um valor superior em homohopano C34.

A relação entre a razão C35/C34 e demais parâmetros pode estar vinculado às condições redutoras ambientais durante a diagênese, valores elevados indicam anoxia, porém são afetados pela maturação, assim como indica tipo de biomassa, proliferação de bactérias e cianobactérias na parte mais profunda da zona fótica de um ambiente estratificado (Peter e Moldowan, 1991).

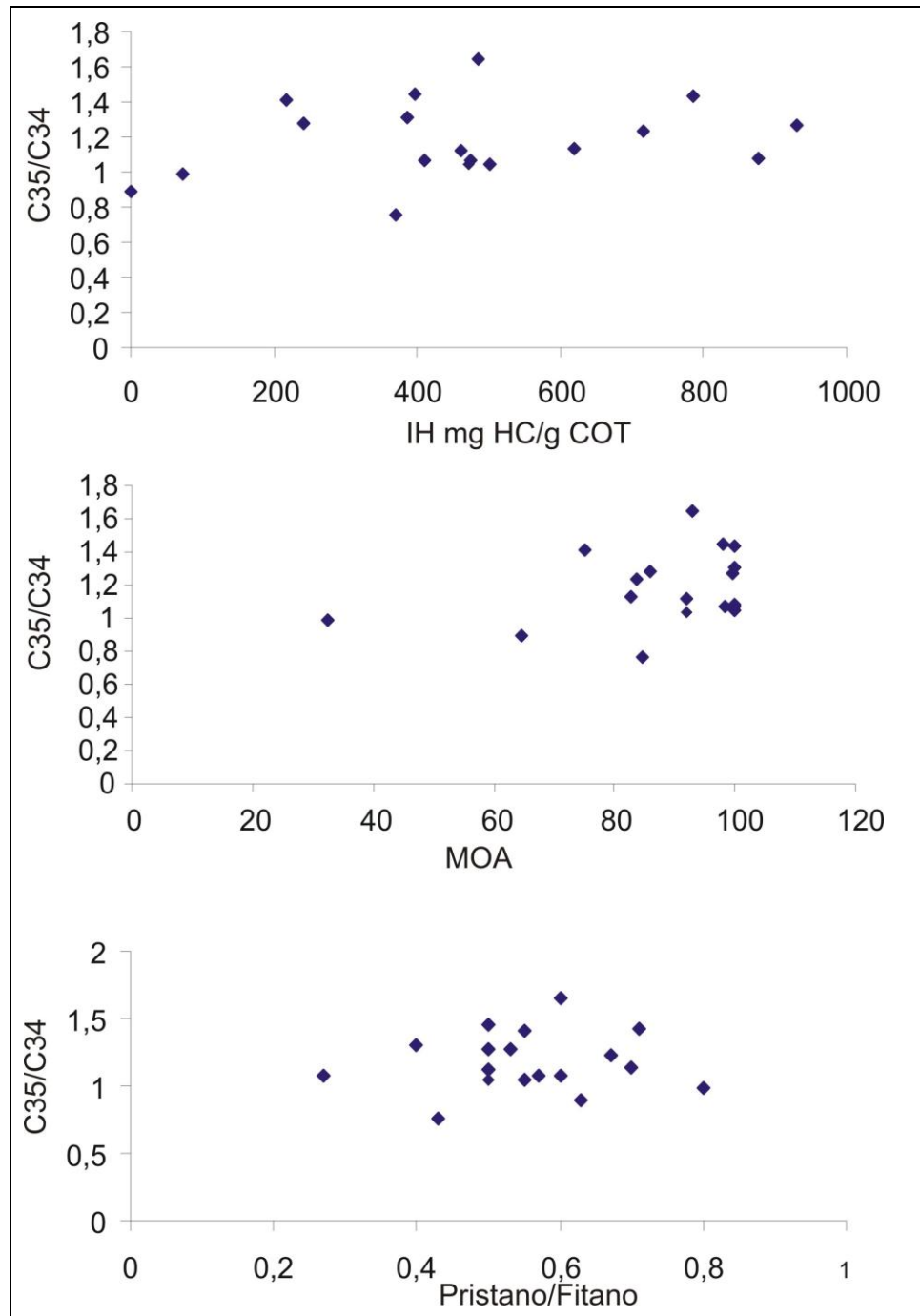


Figura 5.32 – Relação dos terpanos pentacíclicos (C35/C34) vs IH, MOA e razão pristano/fitano para amostras carbonáceas da Formação Cifuentes.

No gráfico 5.33 é mostrada a relação dos terpanos pentacíclicos vs diasteranos/esteranos regulares de 18 amostras da Formação Cifuentes. As razões foram utilizadas como indicadores litológicos. As amostras 427 A (Yu-20-45 a); 489A (Yu-18-46) e 428 (LP-21-4) apresentam maior abundância de argilas em relação às demais, caracterizados pela maior presença de siliciclásticos.

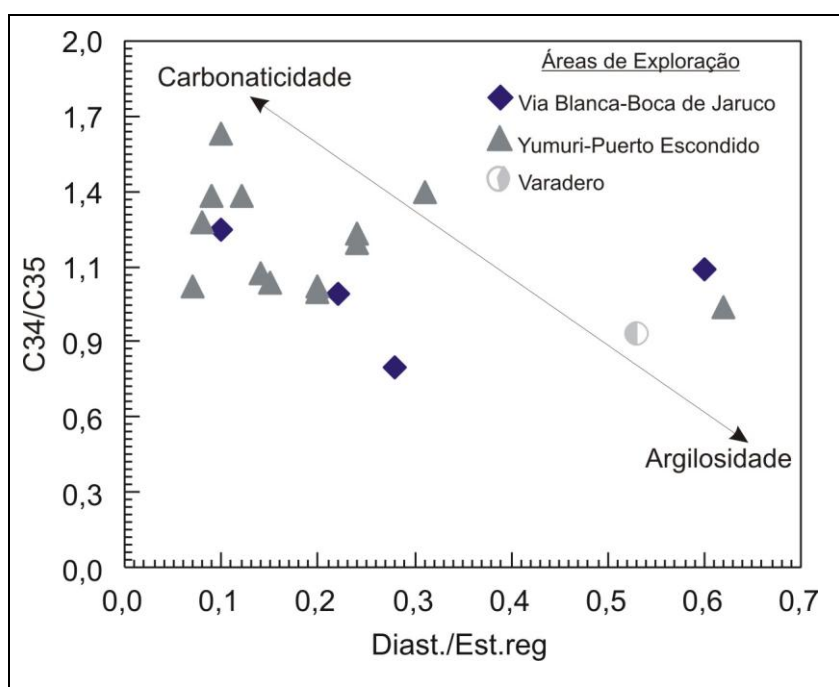


Figura 5.33 – Indicadores litológicos: C34/C35 terpanos pentacíclicos vs Diasteranos/Esteranos regulares para as amostras das áreas de exploração VB-BJ; YU-PE; Varadero.

5.11.2 - Razão hopanos/esteranos

A relação entre hopanos/esteranos é usualmente considerada como um indicador da contribuição relativa de precursores eucarióticos, principalmente algas e plantas superiores *versus* organismos procarióticos (bactéria) das rochas geradoras. (Peter e Moldowan, 1993; Mackenzie *et al.*, 1985). Ourisson *et al.*, (1984) deduziu através da composição isotópica dos biomarcadores, que os esteróis são oriundos da matéria orgânica autóctone, produzidos na parte rasa da zona fótica, enquanto que os hopanóides são sintetizados na parte profunda desta zona, pelas cianobactérias e bactérias fotossintéticas, e nas zonas de respiração e de anoxia, pelas bactérias quimio-autotróficas (oxidantes de HS) e metanotróficas (Schoell *et al.*, 1994 a, 1994 b). São encontrados baixos índices em ambientes marinho carbonático, marinho evaporítico, marinho carbonático-siliciclástico e deltaico (Mello e Maxwell, 1990).

A razão hopanos/esteranos, na Formação Cifuentes oscila entre 1,8 e 5,65 (Tabela 5.12; Fig. 5.34). Nos gráficos profundidade *versus* hopanos/esteranos mostram-se ampla variação da razão com relação à profundidade. Os valores mais baixos são encontrados nas

amostras 392-99, 489-99 e 486-99 que possivelmente refletem a alta preservação dos precursores esteróis advindos dos fitoplânctons.

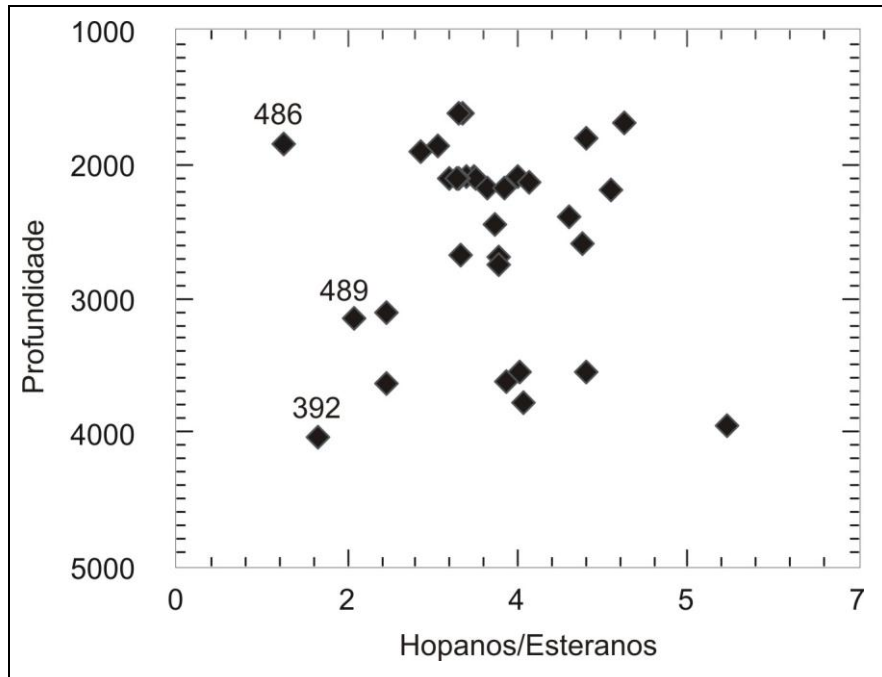


Figura 5.34 – Relação Profundidade versus Hopanos/Esteranos da Formação Cifuentes.

Já na Formação Constancia a razão hopanos/esteranos, oscila entre 1,13 e 6,68 (Tabela 5.12; Fig. 5.35). No gráfico de profundidade versus hopanos/esteranos os valores mais baixos são encontrados nas amostras 451-99, 453-99, 459-99, 460-99 que apresentam maior presença de componentes alóctones.

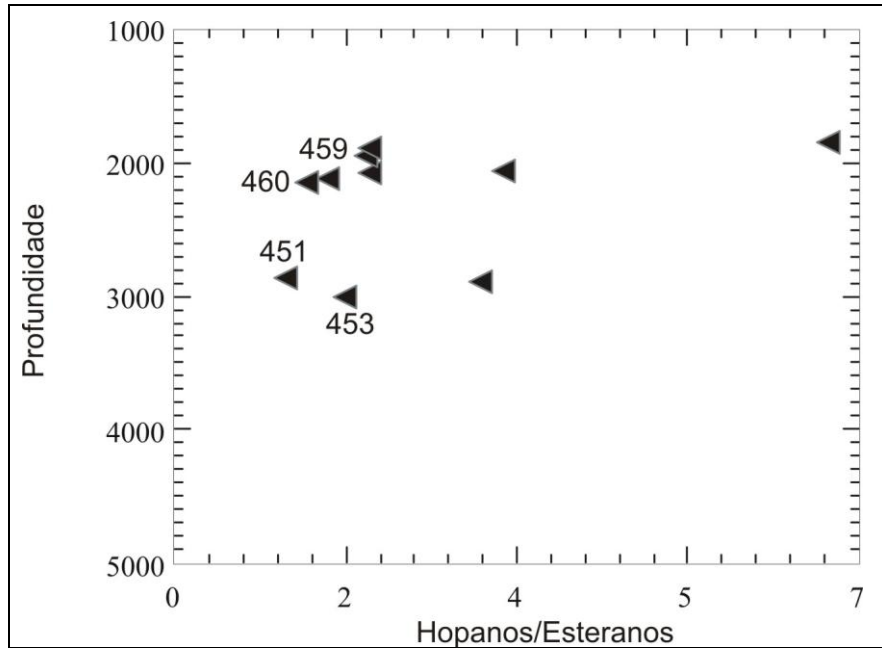


Figura 5.35 - Relação Profundidade *versus* Hopanos/Esteranos da Formação Constancia.

Com base nos resultados obtidos foram correlacionados os parâmetros pristano/fitano *vs* hopano/esterano (Fig. 5.36). Observa-se que a maioria das amostras das litofácies carbonáticas estudadas apresentam valores relativamente baixos da razão pristano/fitano. Em contrapartida, as razões hopano/esterano variaram de modo significativo, numa faixa relativamente ampla. Os valores mais baixos (menores que 1) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas, já valores mais elevados (maiores que 1) indicam deposição de matéria orgânica microbialmente retrabalhada (Fig. 5.36; Tabela 5.12).

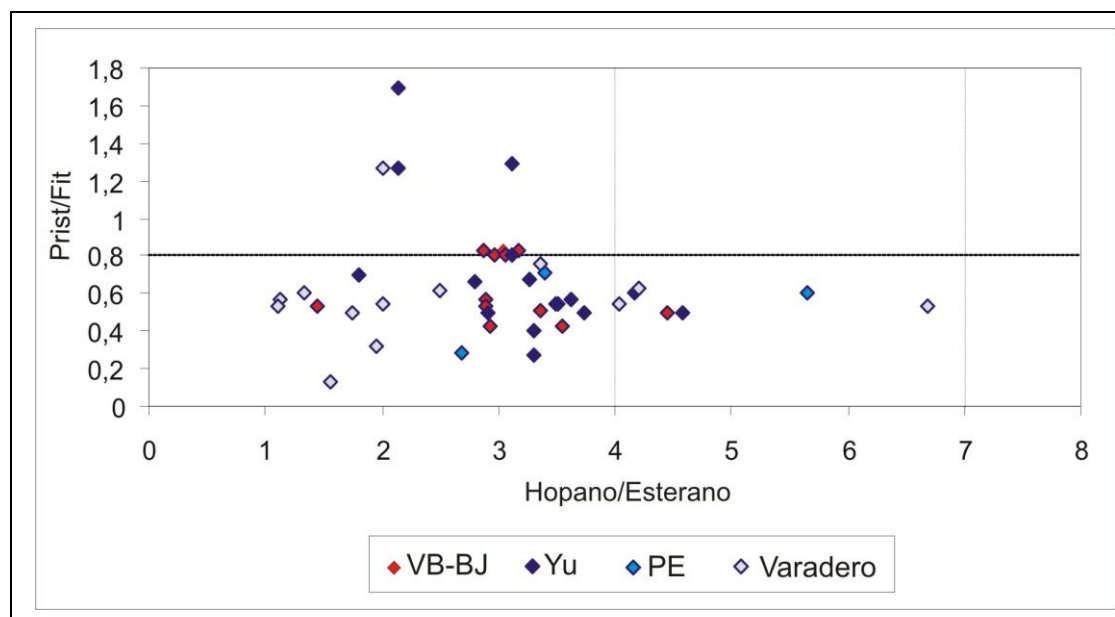


Figura 5.36 – Correlação entre os parâmetros de origem Prist/Fit e Hopano/Esterano (m/z 191) das amostras estudadas das áreas de exploração Via Blanca-Boca de Jaruco; Yumuri – Puerto escondido e Varadero.

5.12 – ÍNDICES DOS ESTERANOS NAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA

A proporção relativa dos esteranos regulares C27, C28 e C29 $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ 20R foi relacionada à ambientes específicos por Huang & Meinschein (1979). Esses autores sugeriram a presença destes compostos como indicativos de importantes informações sobre o paleoambiente deposicional e propuseram a predominância de C29 esteranos como indicativo de forte contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, enquanto a dominância do C27 indicaria predominância de fitoplânctons marinhos. O C28 encontrado, geralmente, em menor proporção indicaria forte contribuição de algas lacustres. Entretanto, outras investigações mostram inconsistências. Volkman *et al.* (1993) atribuíram à dominância dos C29 esteranos ao predomínio de algas e Waples & Machihara (1991) mostraram que grandes quantidades destes compostos são produzidas por diatomáceas marinhas, durante o florescimento da primavera nas águas frias da Antártica.

Diagramas triangulares (Fig. 5.37) tem sido freqüentemente empregados para representar as proporções relativas desses compostos, com o objetivo de discriminar ambientes deposicionais. Segundo Peters *et al.*, 2000 o diagrama é utilizado amplamente para mostrar a relação entre óleos e/ou betumem da rocha geradora. Porém o principal uso do diagrama é distinguir grupos de óleos crus de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas de uma mesma rocha geradora (Grantham, 1986).

As amostras analisadas nesse estudo apresentam maior abundância relativa do C27 esteranos em relação aos demais esteranos, com exceção das amostras 390-99, 392-99, 394-99, 399-99, 408-99, 409-99, 489^a-99 para a Formação Cifuentes que apresentam maior abundância do C29 esteranos. Em amostras marinhas, pode ser sugerido que, a abundância do C29 esteranos, teria ocorrido algum suprimento de esteróis produzidos por cianobactérias (Fig. 5.37A; Tabela 5.13). Comparando os resultados do C29 esterano com a análise petrográfica da matéria orgânica observamos que predomina matéria orgânica amorfa e presença de fitoplâncton. Já para a Formação Constancia, predomina o C27 esterano em relação aos demais esteranos (Fig.37 B; Tabela 5.13), com exceção das amostras 452-99, 458-99 e 485-99 que apresentam maior abundância de C29 esteranos. Ambas as formações apresentam menores abundância relativas de esteranos em C28.

De acordo com o Huang & Meinschein (1979), o posicionamento das amostras das formações Cifuentes e Constancia no diagrama triangular, indica uma contribuição de matéria orgânica planctônica com aporte continental nesses sedimentos, devido à predominância dos esteranos em C27 e C29. Na amostra 417-99 predomina levemente o composto C28 sobre o C29 (Tabela 5.13). O incremento de C28 sobre C29 pode estar relacionado ao incremento na diversificação nos grupos de fitoplâncton, incluindo diatomáceas, Cocólitos e dinoflagelados no Jurássico e Cretáceo (Grantham, 1986).

A integração de todos os resultados e interpretações de biomarcadores indica que a matéria orgânica presente nas amostras analisadas das formações Cifuentes e Constancia depositou-se em um ambiente marinho, com coluna de água estratificada, anóxica e anóxica subóxica.

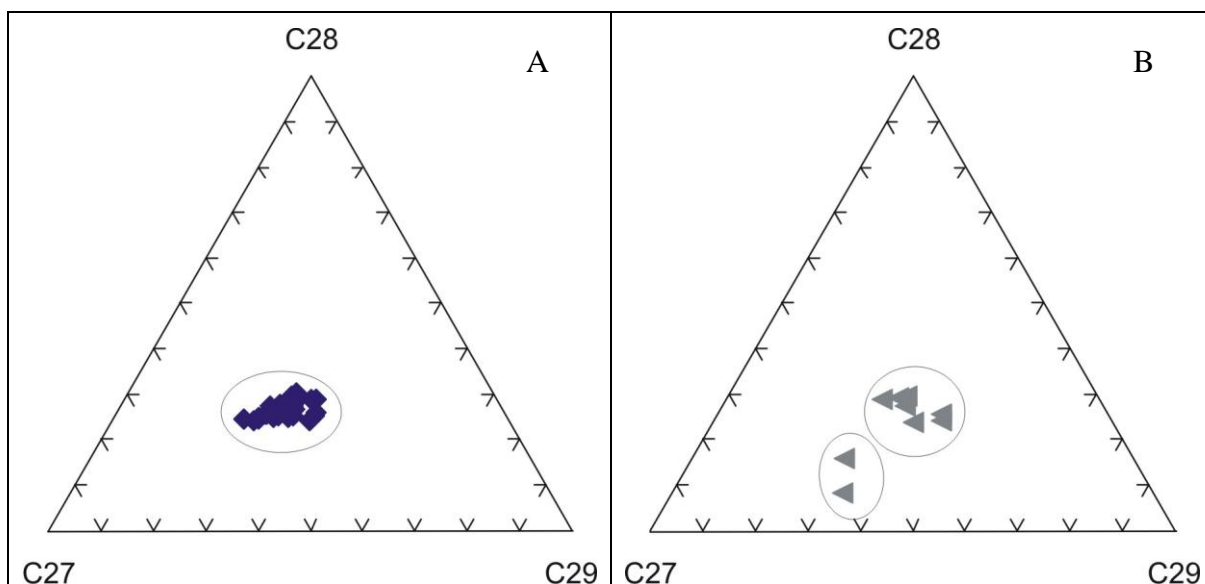


Figura 5.37– Diagrama ternário mostrando a proporção relativa de esteranos regulares $\alpha\alpha\alpha$ 20R em C27, C28 e C29; A: Formação Cifuentes; B: Formação Constancia.

5.13 – AVALIAÇÃO DO GRAU DE EVOLUÇÃO TÉRMICA A PARTIR DA ANÁLISE DE BIOMARCADORES DAS FORMAÇÕES CIFUENTES E CONSTANCIA.

Vários parâmetros de biomarcadores são propostos na literatura como indicadores do nível de evolução térmica (Seifert e Moldowan, 1991; Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). A estimativa do grau de evolução térmica para os carbonatos das formações Cifuentes e Constancia foi realizada com base nos parâmetros geoquímicos moleculares que melhor caracterizaram o estágio evolutivo dessas rochas (Tabela 5.14).

5.13.1 - Razão $\alpha\beta$ H32 (S/S+R)

As medidas de isomerização para as amostras dos carbonatos das formações Cifuentes e Constancia foram efetuadas no Hopano C32, pois segundo Mackenzie (1984) oferece resultados mais precisos, uma vez que os homólogos superiores geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas.

Para as amostras analisadas os valores de isomerização na posição C20 nos hopanos em C32 variam de 0,28 a 0,60 (Fig. 5.38; Tabela 5.14) Através desses resultados verifica-se que as amostras apresentam valores para este parâmetro de 0,62, dentro do valor de equilíbrio, equivalente a uma evolução térmica mínima antes do pico de geração de óleo, estabelecido por Mackenzie *et al.* (1980). As demais amostras encontram-se em estágios imaturos já que apresentam valores menores que 0,6 para este parâmetro (483-99,

458-99, 459-99, 460-99, 457-99, 452-9,431-99, 427a-99, 390-99, 392-99; Fig. 5.38, Tabela 5.14).

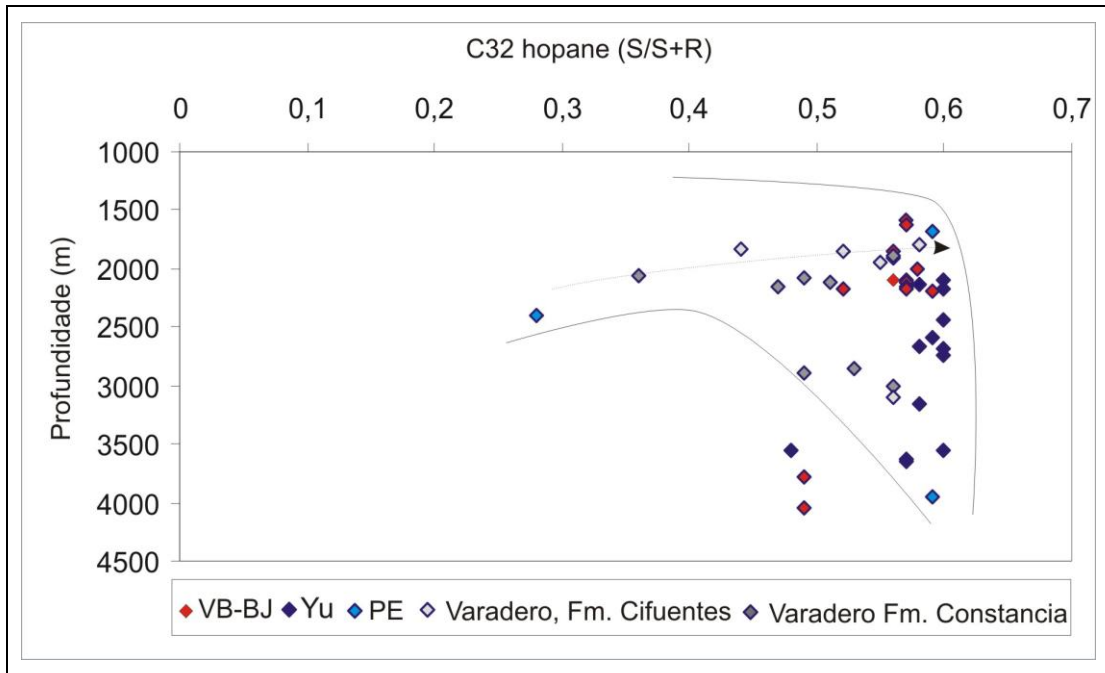


Figura 5.38 – Mudanças na razão C32 hopano (S/S+R) como uma função da rocha geradora/ profundidade do extrato orgânico para as formações Cifuentes e Constancia nas áreas de exploração VB-BJ; Yu-PE e Varadero.

Na figura 5.38 pode-se observar que os extratos do Campo Yumuri (YU) são os que apresentam os valores mais elevados, independente da profundidade, variando entre 0,5 e 0,60. Só a amostra 427-99A (Anexo II: 28) apresenta um valor de 0,48. Já no Campo de Varadero ocorre aumento da razão C32 hopanos (S/S+R), independente de profundidade.

5.13.2 - Razão Ts/(Ts+Tm)

Os compostos $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts) e $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorneohopano (Tm) mostram correlação com condições diagenéticas. A razão Ts/(Ts+Tm) é mais fidedigna como um indicador de maturidade, quando os óleos têm uma origem comum de fácies orgânicas consistentes. A relativa importância da litologia e das condições de oxidação do ambiente deposicional em controlar esta razão não está clara, embora alguns resultados tenham sugerido um substancial efeito sensitivo à reação de catálise das argilas. É verificado que óleos de rochas geradoras carbonáticas apresentam baixos valores para a razão Ts/(Ts+Tm) em comparação a óleos de folhelhos (Peter *et al.*, 2005, Rullkötter *et al.*, 1985).

E visto que $T_s/(T_s+T_m)$ é dependente da origem e do grau de evolução térmica da amostra, uma vez que o T_s é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e o T_m sensível ao processo de maturação. Em amostras oriundas de mesma origem esta razão cresce com a maturação. O valor para esta razão aumenta de 0 a 1 com o aumento da maturação (Peter e Moldowan, 1993). Os extratos orgânicos da Formação Cifuentes apresentam valores que variam entre 0,03 e 0,64, podendo as amostras serem consideradas imaturas a marginalmente maduras (Fig. 5.39; Tabela 5.14).

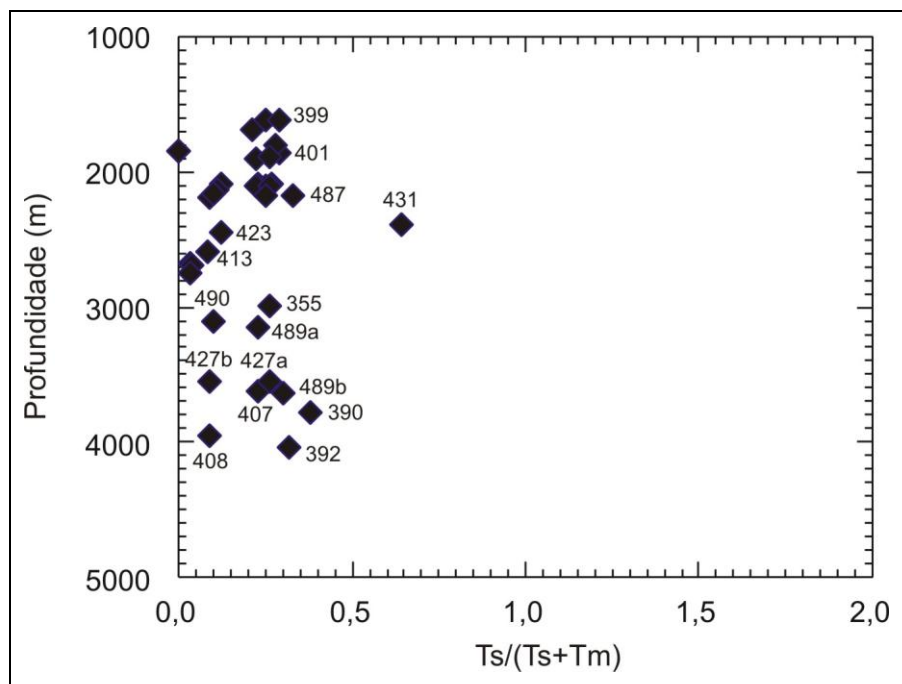


Figura 5.39 – Razão $T_s/(T_s+T_m)$ (17α (H)- trisnorhopano/ 18α (H)- trisnorneohopano vs profundidade para a Formação Cifuentes.

Por sua vez, para a Formação Constancia os extratos orgânicos têm valores que variam entre 0,22 e 1, podendo ser consideradas imaturas a marginalmente maduras (Fig. 5.40; Tabela 5.14), onde somente duas amostras atingiram o valor máximo (451-99 e 452-99). Segundo Palacas *et. al.*, 1984 a razão $T_s/(T_s+T_m)$ é estritamente dependente da temperatura máxima, inferindo que o óleo pode ser gerado e expelido em estágios mais imaturos. Porém as flutuações encontradas na razão podem ser fortemente influenciadas pela diferente origem, processos de migração ou efeito da migração.

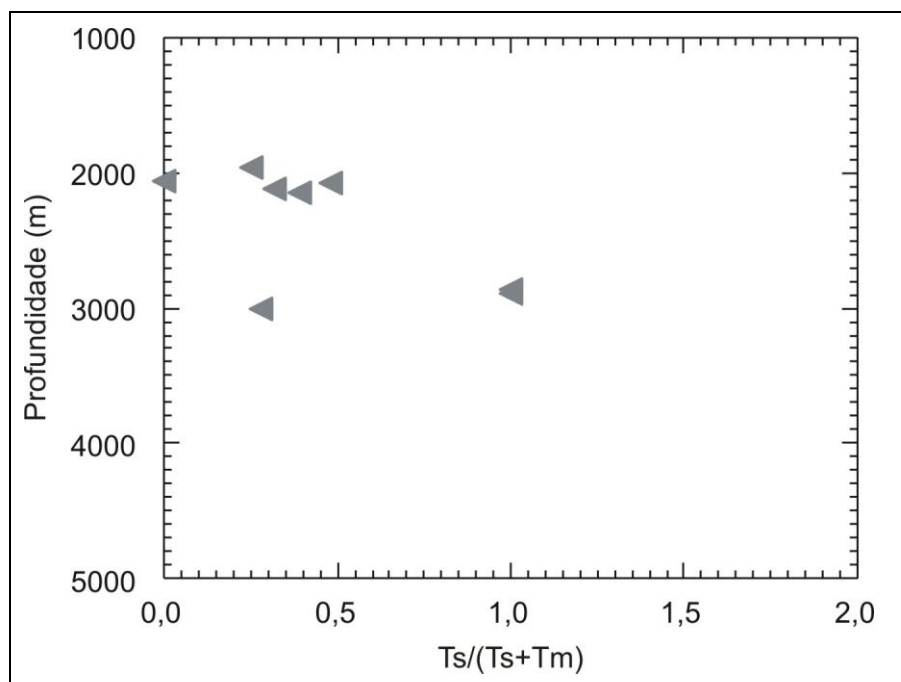


Figura 5.40 – Razão Tm/Ts (17 α (H) - trisnorhopano/18 α (H)- trisnorneohopano vs profundidade para a Formação Constancia.

5.13.3 - Razão moretano/hopano

Os 17 β ,21 α (H)-hopanos (moretanos) são termicamente menos estáveis que os 17 α ,21 β (H) hopanos e as abundâncias dos moretanos C29 e C30 decrescem relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica (Waples e Machihara, 1991; Peter *et al.*, 2005).

A razão entre os 17 β ,21 α (H)-hopanos (moretanos) e seus correspondentes 17 α ,21 β (H) hopanos decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumem imaturos para menos de 0,15 em rochas maduras e óleos, até um mínimo de 0,05 (Seifert e Moldowan, 1980 e Peter *et al.*, 2005). Os compostos C30 são usados mais comumente para esta razão, apesar da mesma também poder ser quantificada usando os compostos C29 (Seifert e Moldowan, 1980). Esta razão como indicador de maturação, no entanto, apresenta alguns problemas. Evidências sugerem que a razão moretano/hopano também depende, em parte, da contribuição da matéria orgânica ou do ambiente deposicional. Rullkotter (1988) observou que em betumes e rochas de ambientes hipersalinos a razão apresenta um alto valor quando comparada aos folhelhos adjacentes.

A abundância relativa do C30M/C30 hopano, nos extratos orgânicos estudados subordina-se sempre a do C30 hopano, sendo a razão moretano/hopano invariavelmente baixa, oscilando entre 0,07 e 0,27 (Tabela 5.12). Esta razão foi detectada em 12 amostras.

A razão C30 M/C30 hopano, mostra que a Formação Cifuentes apresenta razões típicas de rochas geradoras em início da janela de geração. No caso das duas amostras da Formação Constancia apresenta valores típicos de matéria orgânica imatura (457-99 e 458-99).

A elevada razão C30 M/H para as amostras 457-99 e 458-99 pode ser explicada pela influência direta de condições de elevada de hipersalinidade (alta concentração de gamacerano no meio), uma vez que as condições hipersalinas poderiam conservar os moretanos, relevando a resultados equivocados de baixo grau de maturação (Tabela 5.12).

Em estudos feitos por Santos Neto *et al.*, 1998 e Schoell, 1994a, envolvendo estudos da composição isotópica dos moretanos e hopanos têm relevado que ambos biomarcadores derivam, possivelmente da biossíntese de comunidades bacterianas atuantes na zona fótica superior e na zona de anóxia, sendo provenientes de hopanóides de grande quantidade de precursores, incluindo as cianobactérias, bactérias oxidantes de HS e bactérias metanotróficas. A princípio a razão moretano/hopano nas Formações em estudo pode ser interpretada como indicativo de que a proporção destes biomarcadores se manteve estabilizada durante o domínio da MOA, sob condições de anoxia de fundo e coluna de água estratificada.

5.14 – AVALIAÇÃO DO GRAU DE EVOLUÇÃO TÉRMICA A TRAVÉS DA CORRELAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES PARÂMETROS GEOQUÍMICOS

A fim de investigar o grau de evolução térmica dos carbonatos das formações Cifuentes e Constancia foram realizadas uma correlação entre os parâmetros geoquímicos mencionados no item anterior.

5.14.1 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões $C29\alpha/\alpha$ S/(S+R)C29 $\alpha\beta/\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ versus profundidade para a Formação Cifuentes

Na correlação profundidade vs $C29\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ mostrada na figura 5.41 os valores máximos da relação são alcançados em redor de 0,50-0,65%. Na correlação profundidade vs $C29\ 20S/20S+20R$ mostrada na figura 5.42 os valores máximos da relação são alcançados em redor de 0,50. As amostras 408-99, 409-99, 413-99, 415-99, 416-99, 417-99, 422b-99, 490-99 apresentam os maiores valores, encontrando-se a profundidades entre 2000-3000 m. Só a amostra 408-99 situa-se a 3952,2 m (Tabela 14).

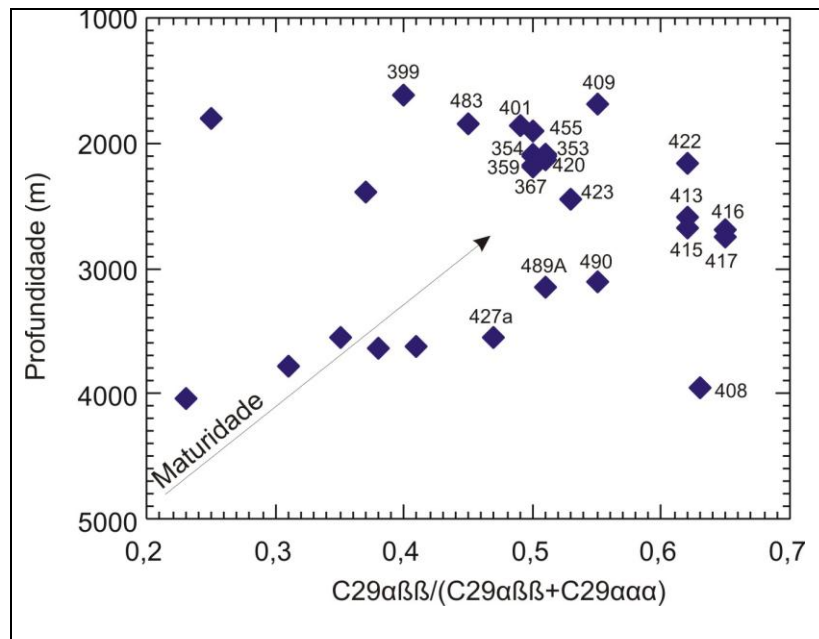


Figura 5.41 - Mudanças na isomerização das razões de C29 esteranos nas rochas carbonáticas da Formação Cifuentes com o aumento da profundidade. Razão de isomerização C29 $\alpha\beta\beta$ /(C29 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\alpha$) esteranos.

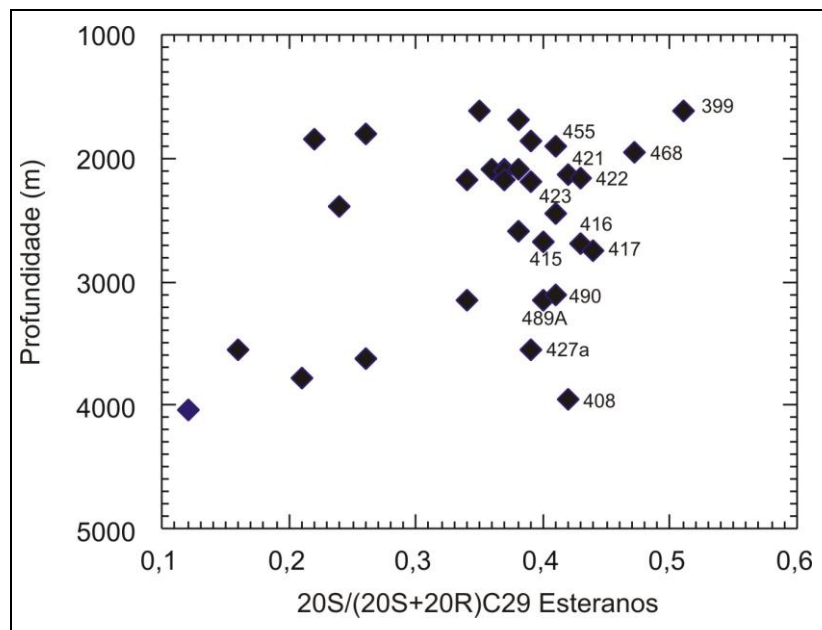


Figura 5.42 - Mudanças na isomerização das razões de C29 esteranos nas rochas carbonáticas da Formação Cifuentes com o aumento da profundidade. Razão de isomerização C29 20S/(20S+20R) esteranos.

5.14.2 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) versus C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ para a Formação Cifuentes

A correlação entre as razões C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) versus C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ estão apresentadas na figura 5.43. Através do gráfico obtido é possível avaliar que na correlação das razões as amostras 408-99, 409-99, 413-99, 415-99, 416-99, 417-99, 422-99 e 490-99 alcançam valores mais elevados, situando os extratos orgânicos em condições térmicas mais elevadas (Tabela 5.14).

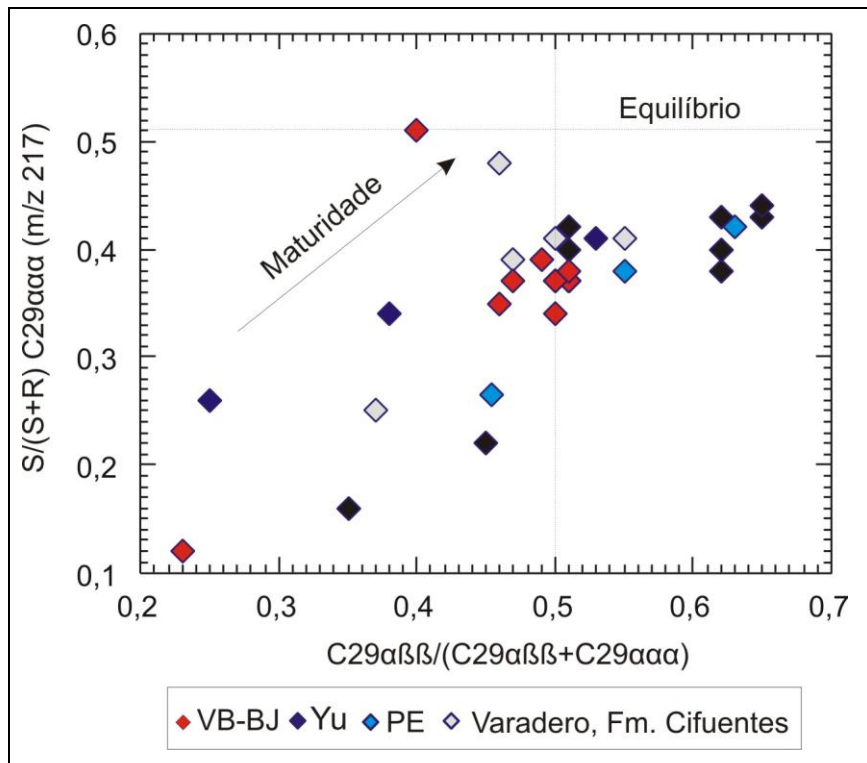


Figura 5.43 – Correlação dos parâmetros de maturação térmica ($\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C29 e S/(S+R) C29 $\alpha\alpha\alpha$), baseados na aparente isomerização de C29 esterano para as amostras da Formação Cifuentes.

5.14.3 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R), C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ versus profundidade para a Formação Constancia

Por sua vez, na Formação Constancia as relações C29 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ vs profundidade apresentam índices inferiores aos encontrados na

Formação Cifuentes, os valores mais elevados situam-se entre 0,20 – 0,46 e 0,29 – 0,56 (Fig. 5.44; 5.45; Tabela 5.14)

Na correlação profundidade vs C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ mostrada na figura 5.44 os valores máximos da relação são alcançados na amostra 457-99 com valor de 0,55.

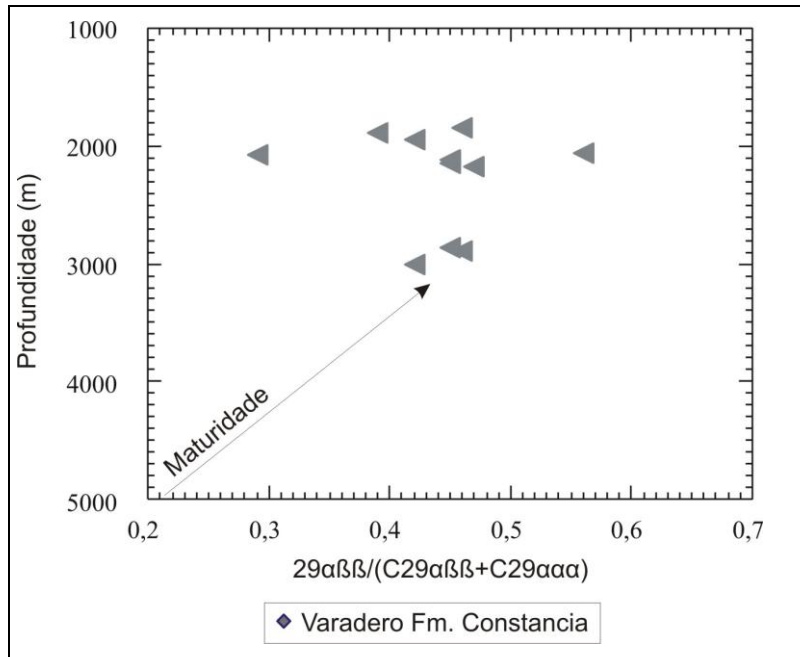


Figura 5.44 - Mudanças na isomerização das razões de C29 esteranos nas rochas siliciclásticas-carbonáticas da Formação Constancia com o aumento da profundidade. Razões de isomerização C29 $\alpha\beta\beta/ (C29 \alpha\beta\beta + C29 \alpha\alpha\alpha)$ esteranos.

Na correlação profundidade vs C29 20S/20S+20R, mostrada na figura 5.45, os valores mais elevados na relação são encontrados nas amostras 459-99, 460-99 e 468-99 (Tabela 5.14).

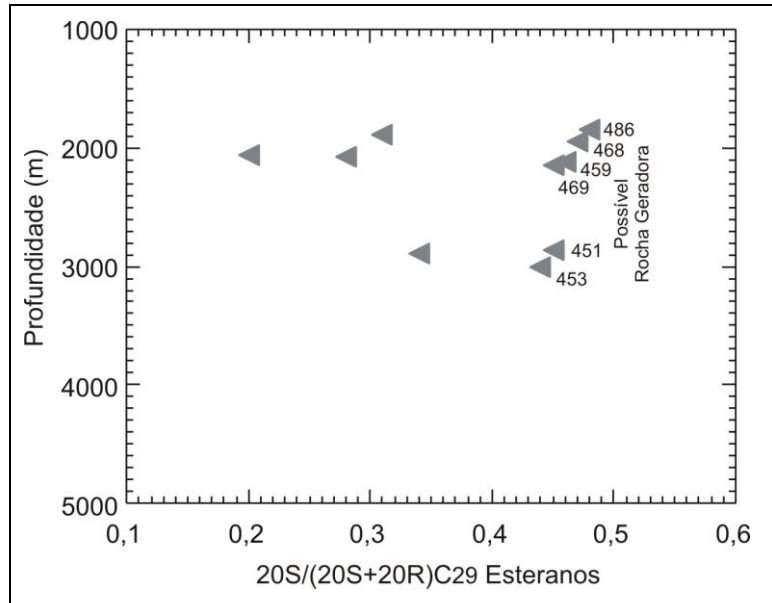


Figura 5.45- Mudanças na isomerização das razões de C29 esteranos nas rochas siliciclásticas-carbonáticas da Formação Constancia com o aumento da profundidade. Razões de isomerização 20S/20R C29 esteranos.

5.14.4 - Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C29 esterano, razões C29 $\alpha\alpha$ S/(S+R) versus C29 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para a Formação Constancia

Na correlação C29 20S/20S+20R vs $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ esteranos a amostra 457-99 alcança o valor máximo, situando o extrato orgânico em condição térmica mais elevada (Fig. 5.46).

Os valores mais elevados nas relações C29 20S/20S+20R e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ esteranos dos extratos orgânicos analisados da Formação Cifuentes, são encontrados na área de exploração Puerto Escondido-Yumuri (PE-YU). Por sua vez, são observados maiores quantidades de Pregnano e Homopregnano e baixos conteúdos em terpanos tricíclicos e diasteranos.

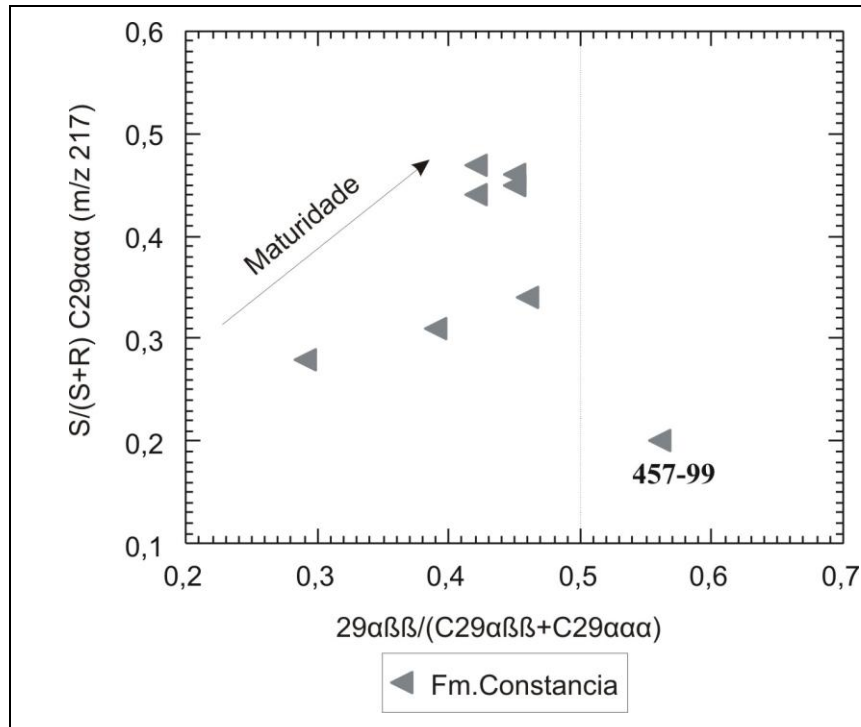


Figura 5.46 – Correlação dos parâmetros de maturação térmica $29\ \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ esteranos e $S/(S+R)\ C29\ \alpha\alpha\alpha$ (m/z 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para as amostras da Formação Constancia.

5.14.5 - Correlação entre os parâmetros $Ts/(Ts+Tm)$ C27 Terpano versus $C29\alpha\alpha\alpha\ S/(S+R)$

A razão C29 esterano $20S/(20S+20R)$ alcança seus valores de equilíbrio antes ou durante o início da janela de geração de óleo enquanto a razão $Ts/(Ts+Tm)$, que aumenta de 0 a 1 com o aumento da maturação (Peter *et al.*, 2005), alcança seu valor final em torno da janela de geração. A razão $20S/(20S+20R)\ C29$ permanece constante no seu valor de equilíbrio e somente a razão $Ts/(Ts+Tm)$ aumenta com o elevação da maturação (Peter *et al.*, 2005).

A correlação entre as razões $C29\alpha\alpha\alpha\ S/(S+R)$ versus $Ts/(Ts+Tm)$ estão apresentadas na figura 5.47. Duas das amostras da Formação Constancia (451-99 e 452-99) alcançam o valor máximo da razão $Ts/(Ts+Tm)$,

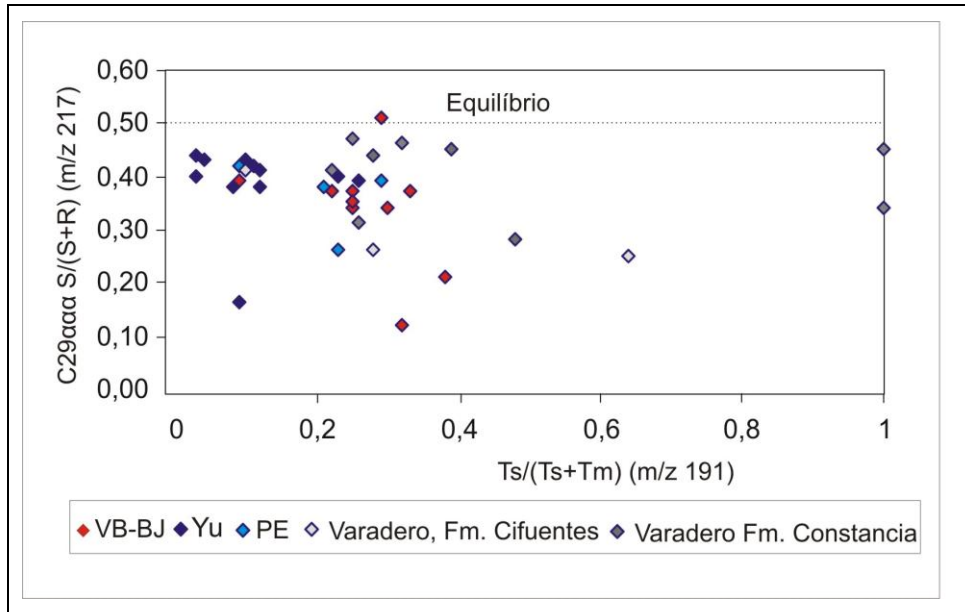


Figura 5.47 – Correlação dos parâmetros de maturação térmica T_s/T_m e $S/(S+R)$ $C_{29} \alpha \alpha (m/z 217)$, para as amostras de carbonatos das formações Cifuentes e Constancia.

5.14.6 - Correlação geoquímica dos extratos da Formação Cifuentes.

Com o objetivo de caracterizar os extratos orgânicos estudados neste trabalho com os óleos presentes na Formação Cifuentes da borda norte da Bacia Marginal Cubana. Para esta caracterização foi utilizado o trabalho de Magnier *et al.*, 2004, onde foram caracterizadas três áreas: 1. Martin Mesa; 2. Via Blanca; 3. Boca de Jaruco e Yumuri (Fig. 5.48).

Alguns dos óleos presentes nestes carbonatos foram caracterizados como pesados, imaturos de alta viscosidade, altos teores de enxofre (> 1%) e alta quantidade de níquel e vanádio nos intervalos do Jurássico e Cretáceo. Foi estabelecida uma inter-relação direta entre o conteúdo de NOS (resinas e asfaltenos) e a percentagem de enxofre. A origem e causa para o baixo grau de API (inferior a 15 °) alto conteúdo de enxofre e metal contido nos hidrocarbonetos pode ter sido a alteração dos fluidos por biodegradação ou produtos *in situ* do craqueamento prematuro de rochas geradoras ou a mistura de ambos os processos.

As características moleculares dos óleos, ou seja, as diferenças entre as respectivas distribuições dos biomarcadores (ausência, presença e abundância relativa de moléculas específicas) foram observadas individualmente e em grupo, através de gráficos e da análise de agrupamentos, utilizados como critério fundamental na proposição das

correlações óleo-óleo. O estudo levou ao reconhecimento de características distintas e estabelecimento de três grupos principais de petróleo em Cuba.

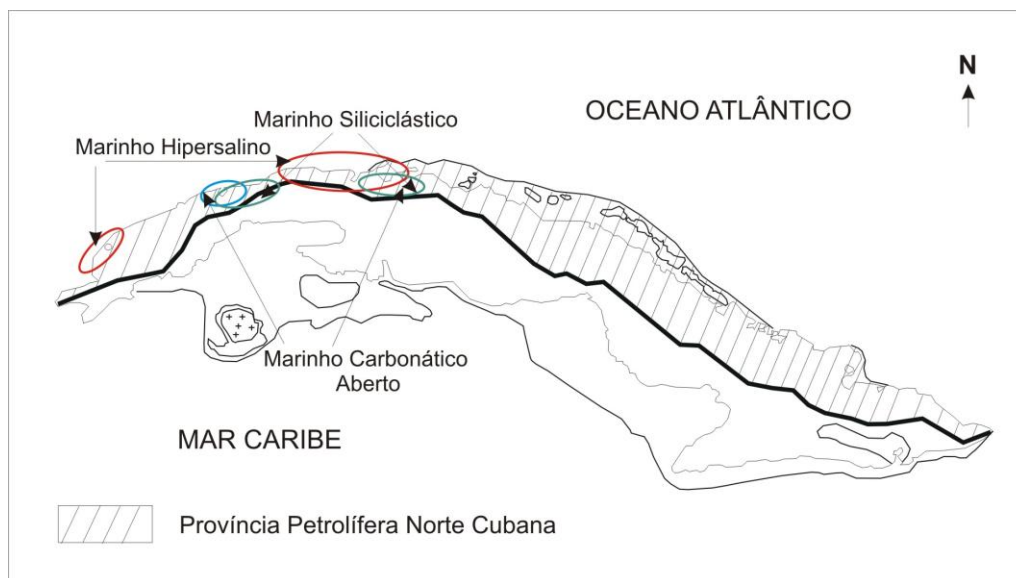


Figura 5.48 – Mapa de Cuba com as diferentes famílias de petróleo estabelecidas. Família I (Vermelho); Família II (Verde); Família III (Azul). (López *et al.*, 1995, 1997; López *et al.*, 2004, 2006; Domínguez *et al.*, 2005, 2006; Navarrete *et al.*, 1996).

5.14.6.1 – Origem dos Hidrocarbonetos extraídos

Com o objetivo de determinar diferentes ambientes deposicionais das rochas geradoras de hidrocarbonetos da bacia Marginal Cubana, Magnier *et al.*, 2004 fez um estudo de óleos e rochas geradoras de diferentes áreas petrolíferas cubanas, diferenciando duas famílias no estudo: 1. Incluem óleos do Terciário de origem siliciclástico e a segunda que compreende óleos do Jurássico Superior-Cretáceo Inferior (B.Jaruco, V. Blanca, Yumuri, e M. Mar e Varadero). Com base na comparação da cromatografia gasosa dos óleos do Jurássico Superior – Cretáceo Inferior (Magnier *et al.*, 2004) com os extratos orgânicos das rochas potencialmente geradoras das formações Cifuentes e Constancia (Blanco, 2002), sugerem que os extratos presente na Formação Cifuentes neste estudo é oriundo dos carbonatos ricos em matéria orgânica das rochas Jurássico-Cretácicas da Bacia Marginal Cubana. As rochas geradoras desta família estão caracterizadas como marinhas carbonáticas com matéria orgânica depositada em ciclos hipersalinos/anóxicos.

A influência marinha sob a composição do óleo produzido por um intervalo carbonático é confirmada pela presença de marcadores biológicos específicos. Neste ambiente deposicional têm sido detectado hopanos pentacíclicos C30, abundante terpanos tricíclicos e terpanos tetracíclicos (Moldowan, 1985). A alta proporção de esterano C27

sobre o esterano C29, gamacerano, e hopano C28, C30 bisnorhopano em moderada concentração são biomarcadores de depósitos marinhos.

A alta razão do hopano pentacíclico $C34/C35 > 1$ infere um ambiente deposicional carbonático hipersalino, anóxico.

A correlação de dois indicadores marinhos, a razão Gamacerano/30H *versus* a razão dos hopanos C35/C34 (Magnier *et al.*, 2004) e as amostras analisadas no presente trabalho, pode ser observada a diferenciação de três famílias de hidrocarbonetos do norte de Cuba (Fig. 5.49). Por um lado, a família A inclui Yumuri 20, uma amostra de Marbella Mar 2 e Varadero 101 com alto conteúdo de gamacerano e a razão C35/C34 hopano > 1 . A família B inclui amostras de Via Blanca 103, 104 e uma amostra do poço BJ-238A, contendo os mais altos valores da razão C35/C34 hopano (> 3) e altos valores no conteúdo de gamacerano, supondo um ambiente altamente anóxico. A família C1 inclui amostras de Via Blanca, Boca de Jaruco, Yumuri e Varadero, contendo valores da razão C35/C34 hopano entre 1 e 3 e variações nos valores de gamacerano entre 0, 20 e 0, 40. No subgrupo C2 a razão $C35/C34 \leq 1$ e baixos valores da razão gamacerano (Fig. 5.49; Tabelas 5.12 e 5.13). A tendência mostra que os óleos e extratos de Via Blanca 103,104; B.Jaruco -359 e B.Jaruco 238A e Yumuri 18 e 20 são mais hipersalinos/anóxicos do que os óleos e extratos de Varadero, observando-se nos mesmos maior influência continental, constatado pela análise de palinofácies.

A influência marinha é caracterizada pela deposição de matéria orgânica algálica, principalmente amorfa em bom estado de preservação, depositada em ambiente hipersalino com ciclos anóxicos/desóxicos e em ambiente marinho normal, marcando diferentes fácies orgânicas. Essa evidência está de acordo com os resultados obtidos através da pirólise Rock-Eval e análises de palinofácies.

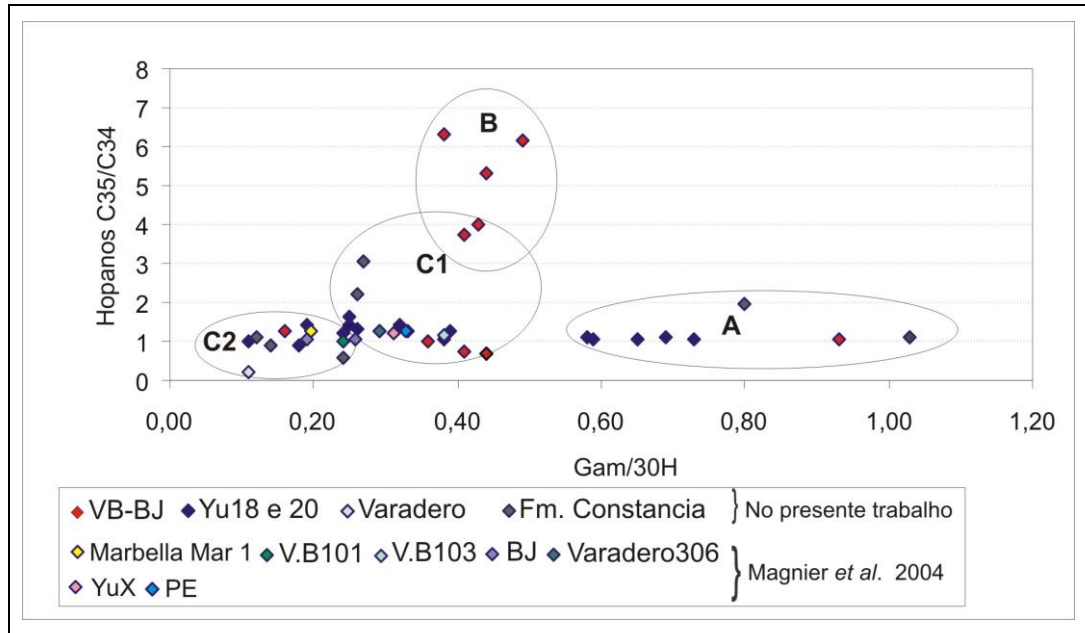


Figura 5.49 – Correlação de indicadores marinhos entre óleos e extratos orgânicos da Baía Marginal Cubana (Magnier *et al.*, 2004) e extratos orgânicos das formações Cifuentes e Constancia, mostrando a hipersalinidade do ambiente deposicional. BJ-VB- Via Blanca-Boca de Jaruco; YU – Yumuri; PE- Puerto Escondido.

A concentração de gamacerano e a razão dos homohopanos (H35/H34), na fração dos saturados descreveram um comportamento variável entre duas condições extrema que indicam contrastes na oxigenação dos ambientes de sedimentação das fácies geradoras (Fig. 5.49). Os valores maiores das duas variáveis interpretam-se como produto da sedimentação em ambientes marinhos anóxicos ou restritos, enquanto que os valores menores reconhecem como indicadores de ambientes mais oxigenados.

As razões C29/C30 e C35/C34 hopanos podem ser utilizadas para definir a origem da fácies do óleo. Muitos óleos de rochas geradoras de carvão/resinas mostram uma razão C35/C34 hopano inferior a 0,6. Segundo Peters, *et al.* 2005 a maioria dos óleos marinhos carbonáticos mostram uma razão C35/C34 hopano alta (> 0,8), combinada a uma razão C29/C30 hopano alta (> 0,6).

A correlação entre as razões C29/C30 hopano e C35/C34 hopano mostrada na figura 5.50 permite sugerir a influência carbonática nos extratos estudados das formações Cifuentes e Constancia. O gráfico mostra as diferenças existentes entre os extratos orgânicos para as áreas de Via Blanca-Boca de Jaruco, Yumuri-Puerto Escondido e Varadero.

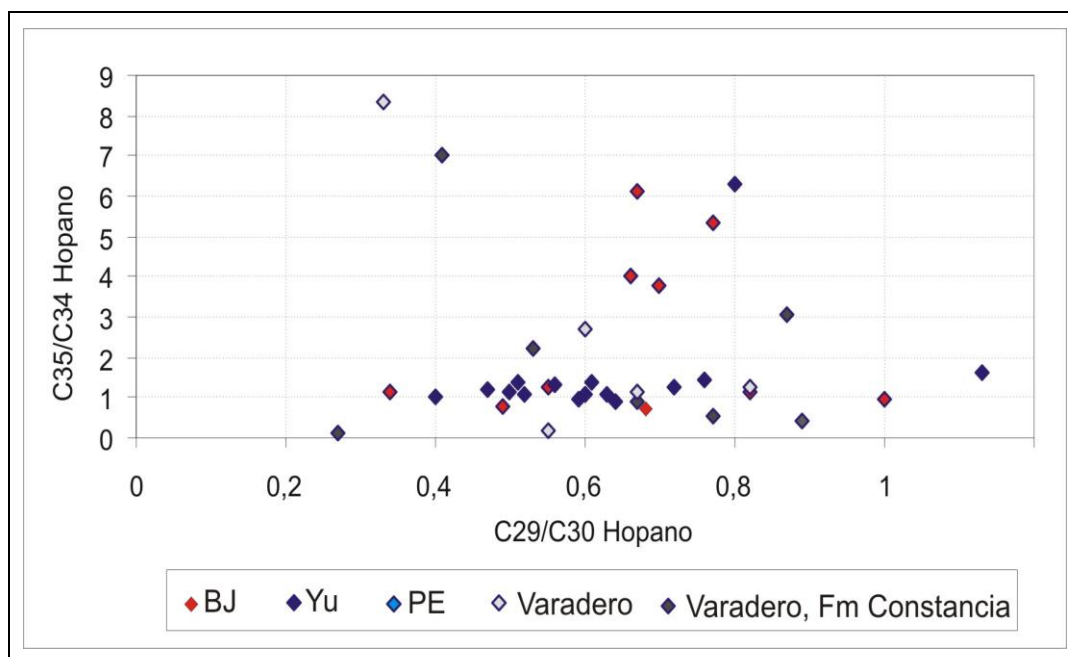


Figura 5.50– Extratos orgânicos de rochas geradoras carbonáticas marinhas com altos valores das razões C29/C30 e C35/C34, mostrando rochas geradoras depositadas em ambientes deposicionais anóxicos. BJ-VB-Via Blanca-Boca de Jaruco; YU–Yumuri; PE-Puerto Escondido.

A figura 5.50 indica que os extratos orgânicos da área de exploração Via Blanca-Boca de Jaruco foram depositadas em ambiente deposicional muito anóxico com valores na razão C35/C34 >3. Já as amostras de Yumuri, na razão C29/C30 hopano apresentam uma distribuição ampla nos seus valores variando de 0,4 a 1. Semelhante distribuição também é observada dentro da razão gamacerano/C30 hopano (Tabela 5.12), podendo supor deposição em ambiente marinho normal e hipersalino com diferentes graus de preservação.

5.14.6.2 – Correlação óleo-rocha geradora

A figura 5.51 e 5.52 mostra uma comparação entre os óleos e extratos orgânicos por cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas m/z 191 e m/z 217, respectivamente referentes aos terpanos e esteranos da Formação Cifuentes na área Yumuri. Os extratos orgânicos de rochas geradoras de Yumuri 35 são comparados com óleos produzidos pelo poço Yumuri 37 (Magnier *et al.*, 2004) e extratos orgânicos analisados do poço Yumuri 20 (presente trabalho). Também foi estabelecida uma positiva comparação entre extratos orgânicos do Jurássico Superior em óleos do poço Varadero 103, Varadeo23 e ao mesmo tempo sendo comparado com extratos orgânicos do poço LP 121.

Através da figura 5.51 e 5.52 observa-se uma grande semelhança nos compostos apenas diferindo na abundância relativa dos mesmos. Ambos cromatogramas m/z 191

apresentam compostos da classe dos sesquiterpanos (S), terpanos tricíclicos (Tr19 a Tr23), terpano tetracíclico C24 (TT24), Ts e Tm, hopanos e toda a série de homopanos (H31 a H35), gamacerano, entre outros. Nos cromatogramas de massas m/z 217 (Fig. 5.53), referentes aos esteranos, também é observada uma grande semelhança, onde ambas as amostras apresentam abundância do esterano em C27, assim como a presença de diasteranos. Observa-se uma correlação positiva entre o resultado da Palinofácies e abundância do esterano C27.

Amostras do poço DSDP-535 do Cretáceo Inferior descrito por Palacas *et al.*, (1984) foi tentativamente correlacionadas com óleos do nordeste de Cuba e óleos de Sunniland no *offshore* da Florida, mostrando que os carbonatos impregnados do Cretáceo Inferior do poço DSDP-535 pode ser afiliado com os óleos de Varadero e M. Mar1, produzidos desde reservatórios do Jurássico Superior (Fig. 5.54).

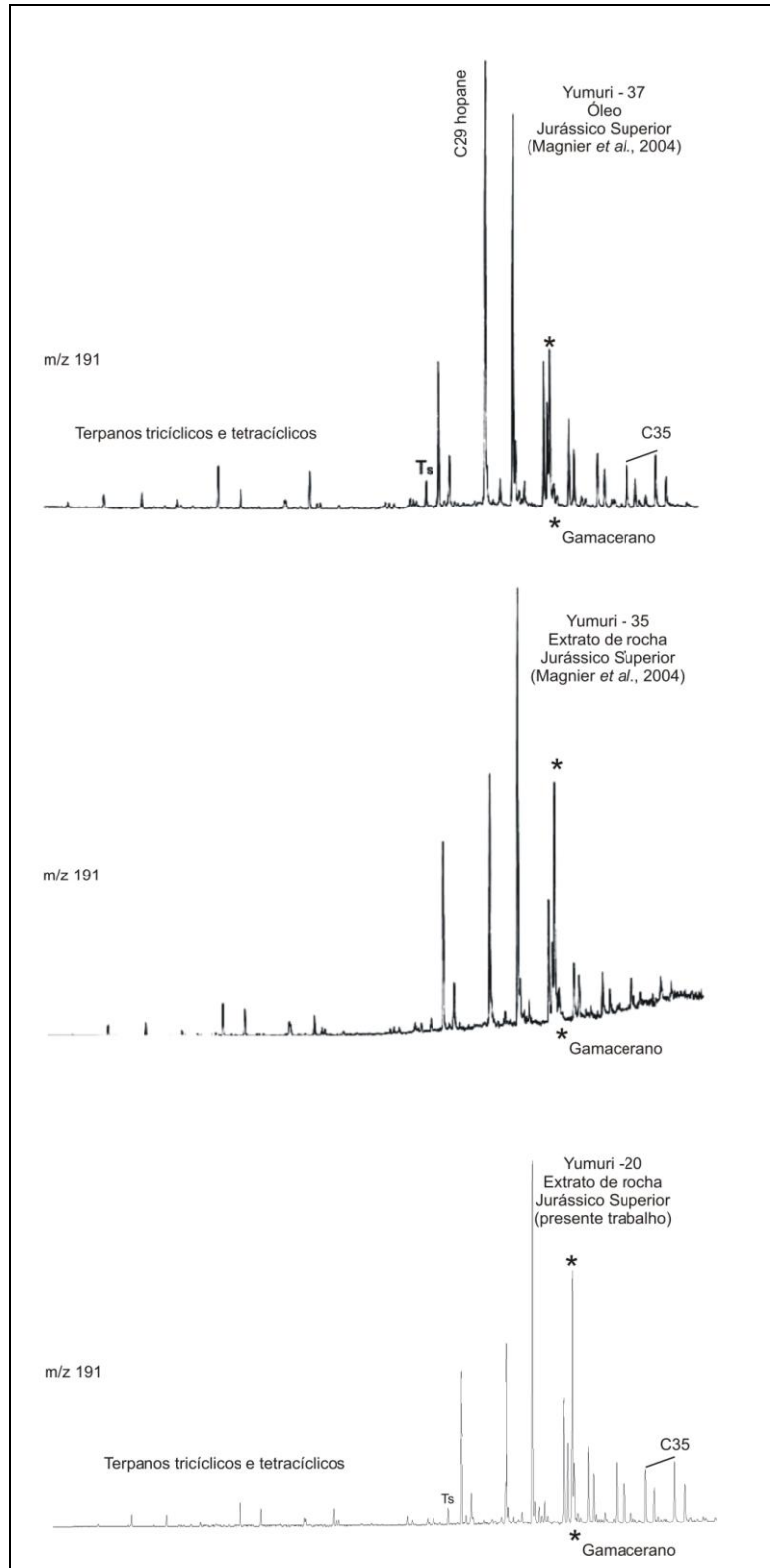


Figura 5.51 - Correlação dos extratos de rocha e óleo do Jurássico Superior m/z 191. Formação Cifuentes.

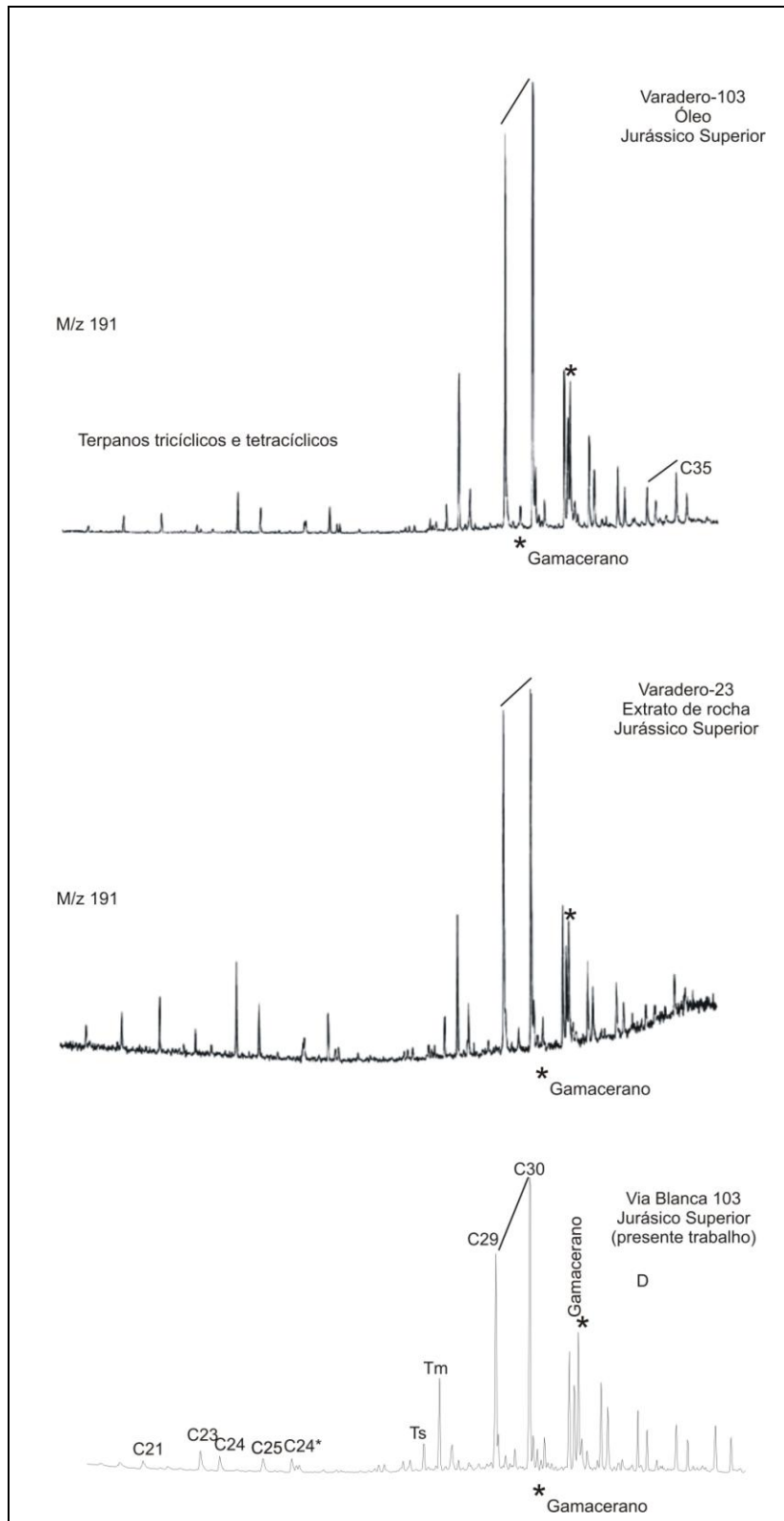


Figura 5.52 - Correlação dos extratos de rocha e óleo do Jurássico Superior m/z 191. Formação Cifuentes.

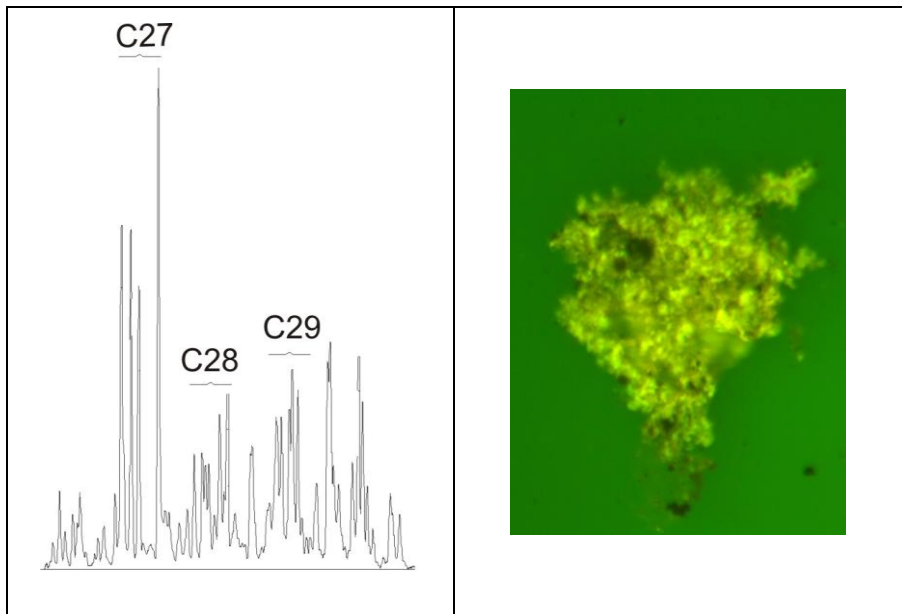


Figura 5.53 - Cromatografia do íon 217 (esteranos) para a amostra da Formação Cifuentes.

A origem marinha dos óleos foi confirmada pela presença de gamacerano e alta razão de C35 hopano. Cabe destacar que a correlação foi de fato melhor com óleos de reservatórios de *onshore* de cuba do que com óleo de Sunniland (Palacas *et al.*, 1984), sendo que este último não mostra a presença de 28 bisnorhopano e diferença na distribuição dos tricíclicos. A correlação positiva entre extratos de rochas no presente trabalho, os extratos de rochas do DSDP e óleos do Jurássico Superior do nordeste de Cuba sugerem um tipo de ambiente deposicional carbonático comum e um sistema petrolífero comum para os óleos da parte sudeste do Golfo de México.

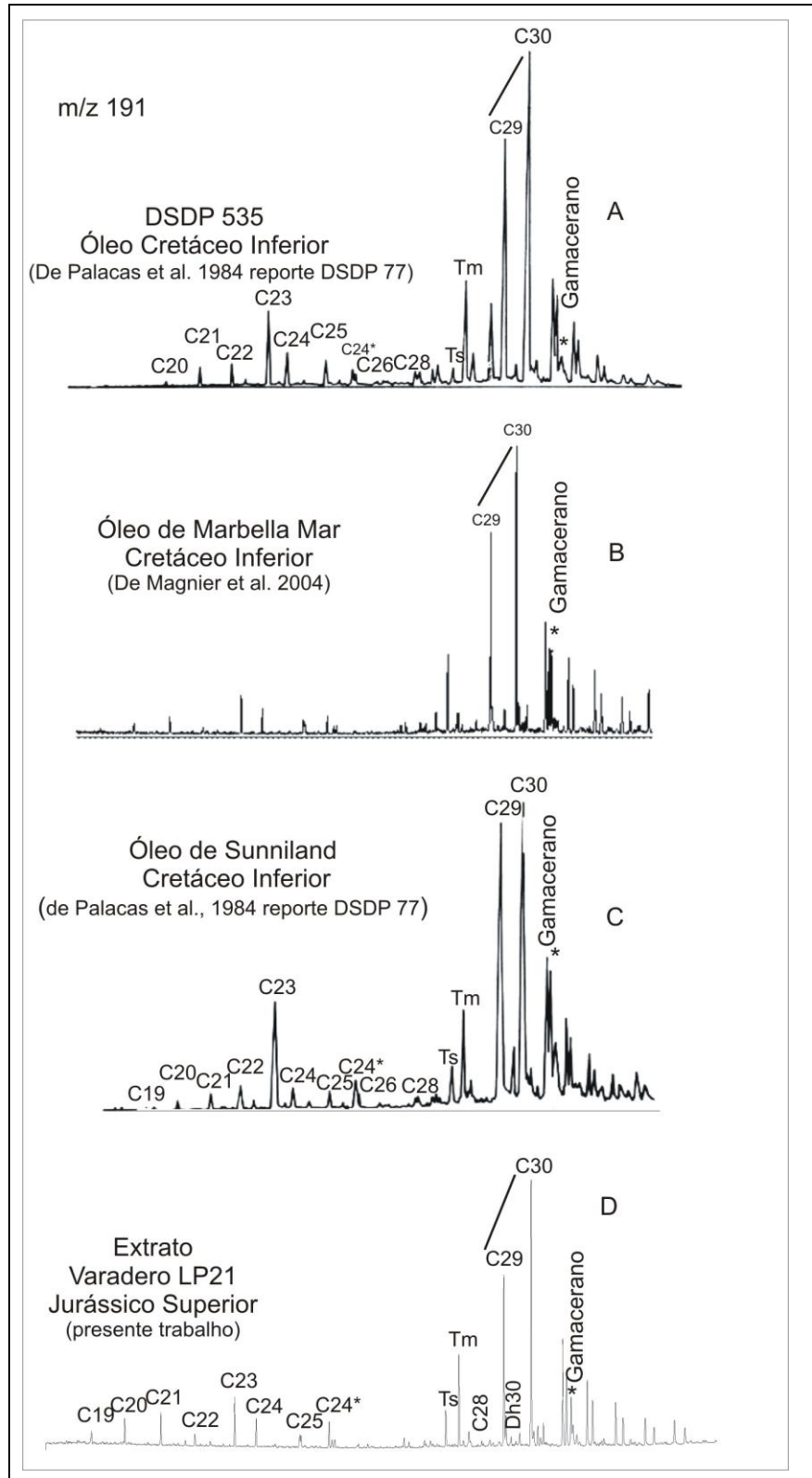


Figura 5.54– Comparação da distribuição dos biomarcadores do Cretáceo Inferior (m/z 191) do *offshore* DSDP-535, M. Mar-1, Cuba, óleo do *offshore* de Sunniland e do Jurássico Superior de Varadero LP21, presente trabalho.

A composição isotópica dos extratos orgânicos revela importantes subgrupos nas famílias de extratos orgânicos quando contrastado com os parâmetros de biomarcadores refletem diferenças nas condições rocha-gerador ou contribuição de mistura de óleos. A principal diferença observada na família original de extratos marinhos é apresentada na figura 5.55. A correlação de $\delta^{13}\text{C}$ versus Diasteranos/C27 α Esteranos mostra que é possível separar a família marinha em dois ou mais tipos. Os novos tipos, marinho hipersalino, marinho aberto e marinho siliciclástico podem ser subdivididos em dois tipos (a e b) de acordo as diferenças nos parâmetros de maturação. Estas diferenças podem ser observadas na figura 5.55 entre as amostras 417-99 e 416-99 com as amostras 413-99 e 415-99, por sua vez com as amostras 428-99, 427A-99 e 489A-99 com maior aporte siliciclástico.

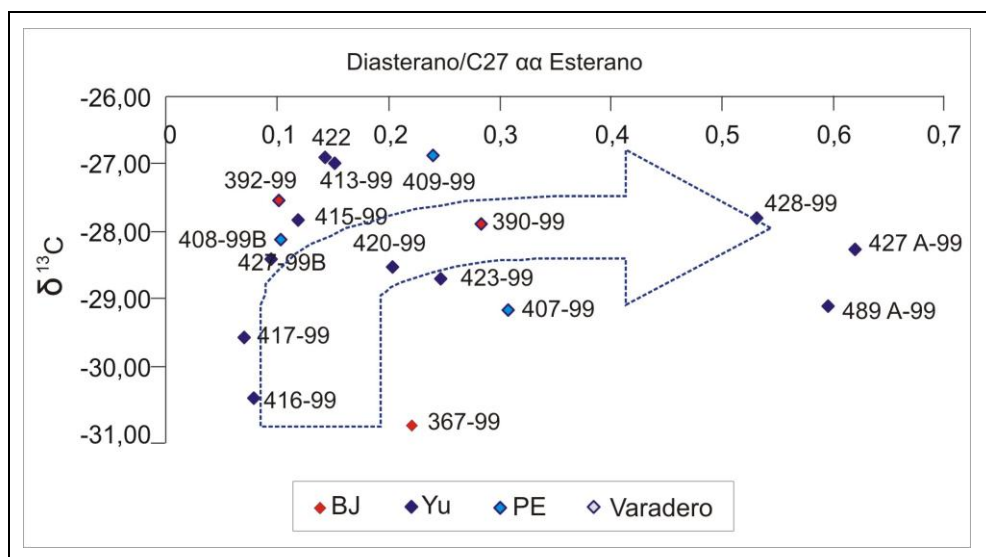


Figura 5.55 – Parâmetros geoquímicos usados para a subdivisão de extratos orgânicos previamente identificados em famílias. Correlação entre a razão Diasterano/C27 α esterano versus $\delta^{13}\text{C}$, mostrando a existência de dois tipos de famílias nos extratos orgânicos. A seta indica a direção do incremento do aporte siliciclástico.

Os terpanos tetracíclicos em C24 (TT₂₄) têm sido detectados em amostras de óleos provenientes de ampla variedade de ambientes deposicionais. Aquino *et. al.*, (1983) associaram a presença deste composto a rochas carbonática e evaporíticas, enquanto Philp, 1986 encontraram o C24 tetracíclico em óleos australianos de origem terrestre.

A correlação entre os parâmetros TT₂₄/C26 tricíclico vs composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) e a razão C26/C25 tricíclicos vs gammacerano/C30 Hopano do extrato orgânico pode relevar importantes subgrupos dentro de famílias de estratos marinhos. Quando contrastados com os parâmetros dos biomarcadores estes refletem diferenças nas

condições das rochas geradoras ou contribuição de extratos orgânicos mistos (Mello *et al.*1993). Para esta comparação foram selecionadas 18 amostras da Formação Cifuentes nos campos petrolíferos de Boca de Jaruco (BJ), Yumuri (YU)-Puerto Escondido (PE) e Varadero, mostrados nas figuras 5.56 A e 5.56 B.

A principal diferença observada nos extratos de origem marinha é apresentada na figura 5.56 A e B, onde as amostras da área de Yumuri apresentam características de ambiente deposicional marinho hipersalino uma vez que os valores de C24 Tetracíclico/26 tricíclico são inferiores. A seta indica o incremento da contribuição marinho aberto nos extratos.

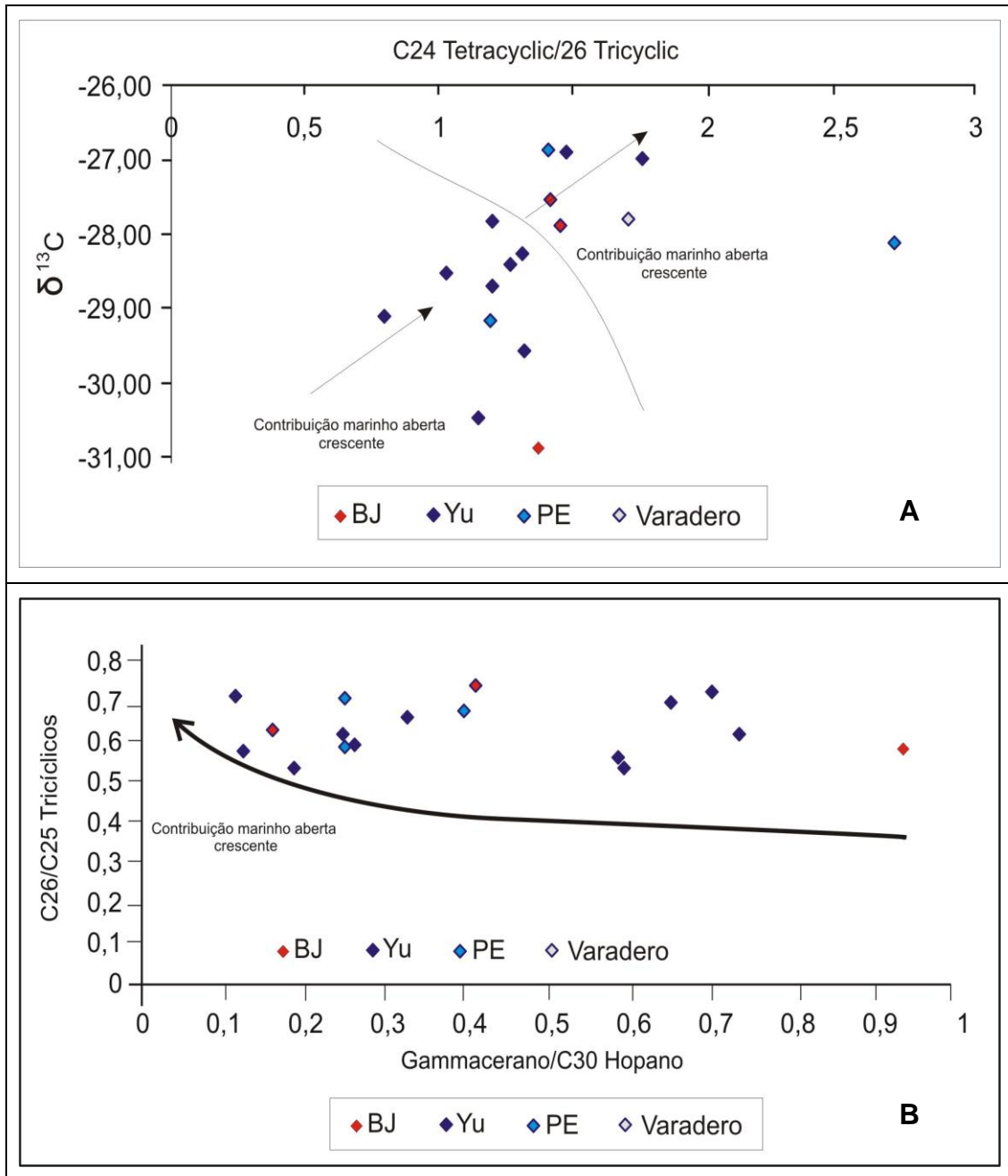


Figura 5.56 - Parâmetros geoquímicos usados para a subdivisão de famílias de extratos orgânicos previamente identificados. A correlação mostrada nos gráficos A e B mostram a relativa contribuição de extratos orgânicos marinhos hipersalinos e marinho aberto. A seta mostra o aumento da contribuição marinho aberto.

A correlação geoquímica dos extratos orgânicos das formações Cifuentes e Constanica recuperados dos testemunhos permitiu agrupar os extratos em dois grupos:

Grupo I: extratos originados a partir de matéria orgânica tipo II, IIs; depositada em ambiente marinho restrito anóxico, e maior salinidade. Em todos os extratos, a relação Pr/Ft é inferior a 1,5 e com predomínio de esteranos C27 sobre C28 e C29 (Tabela 5.13). Estes

resultados indicam origem de matéria orgânica do tipo algal, depositada em ambiente redutor. Apresentam baixos conteúdos em terpanos tricíclicos e diasteranos, médias proporções relativas de hopanos em C29 (H29/H30 geralmente entre 0,5 e 1,0) e altas proporções de C35 homopanos (H35/H34 geralmente entre 0,9 e 1,41). O índice de gamacerano (relação gamacerano/hopano C30) está quase sempre abaixo de 0,5 sendo considerado um valor mediano (Mello, 1988). A maioria dos extratos orgânicos estudados neste grupo encontra-se em condições de baixa evolução térmica, correspondendo ao início da janela de geração do óleo (Fig.5.57).

Grupo II: os extratos agrupados neste grupo compartilham várias características composicionais presentes em extratos do grupo I, indicando, que ambos foram gerados a partir de uma matéria orgânica da mesma composição, tipo II, que correspondem a extratos gerados a partir de rochas carbonáticas, porém depositadas em ambiente marinho anóxico menos restrito (plataforma), sugerido pelos baixos índices de gamacerano ($Gam/H30 < 0,2$) e mais altas razões pristano/fitano. Apresentam leve predomínio de C29 esteranos, o que poderia indicar um maior aporte de material terrestre em relação ao grupo I (Fig.5.58, Tabela 5.13).

Os petróleos cubanos, de acordo com sua origem podem se considerar como “velhos”, pois são gerados por rochas geradoras de idades anteriores ao Terciário, mas, essas rochas geradoras começaram a gerar e expulsar só no Paleoceno – Eoceno Médio. Por isso, em relação aos parâmetros de maturidade, eles são óleos “jovens” ou terciários, como sugeridos por López *et al.*, 1995.

Segundo López, *et al.*, (1995), petróleos gerados durante o Terciário, dificilmente podem alcançar as condições de equilíbrio nas relações de isomerização dos esteranos. Isto quer dizer que os petróleos cubanos, apenas a partir dos dados de biomarcadores, não seriam considerados “maturados”.

Baseado nos dados apresentados pode-se dizer que para a determinação do nível de maturação dos extratos das rochas cubanas amostradas não é suficiente considerar-se apenas os parâmetros tradicionais de avaliação. Deve-se conhecer também o modelo geológico, assim como a evolução geodinâmica da bacia, que condiciona o processo de maturidade da matéria orgânica, geração e expulsão de petróleo.

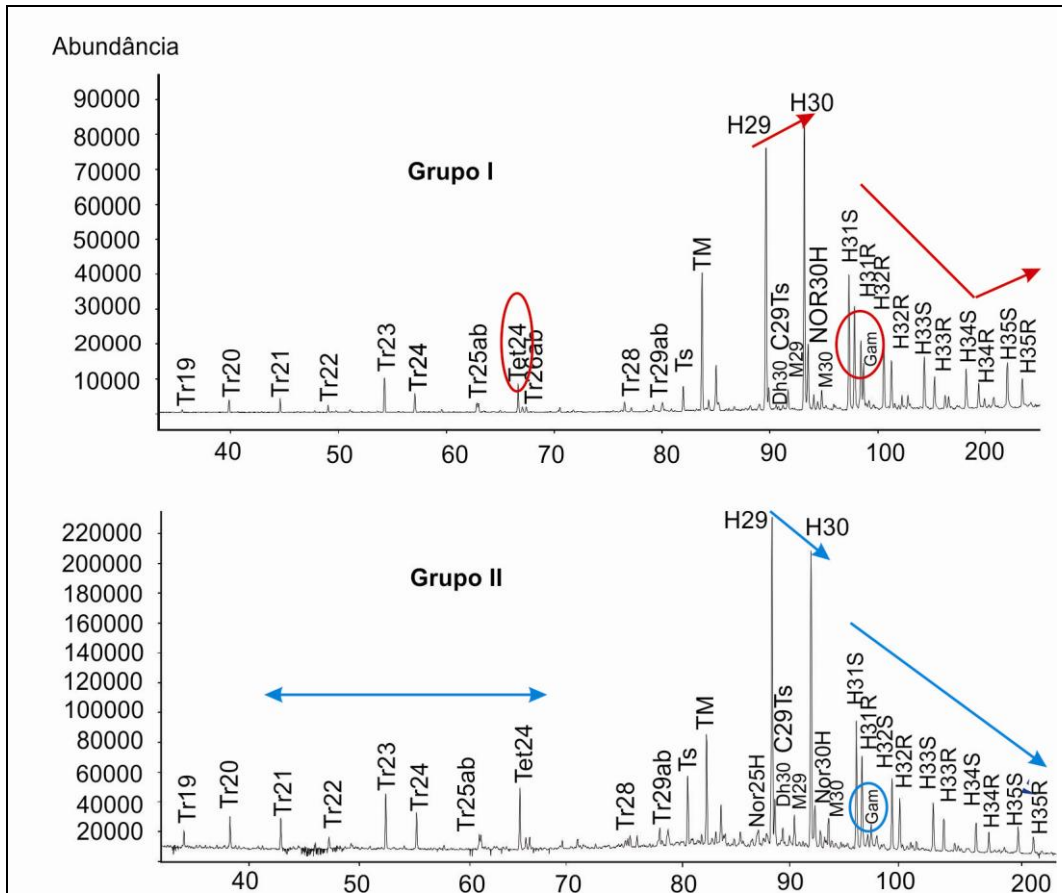


Figura 5.57 – Diferenças nos biomarcadores entre os dois grupos identificados. O grupo I possui maior quantidade de tricíclicos C23 (íons m/z 191) e maior pico de C35 homohopano e possui a maior concentração de gamacerano. O grupo II possui maior quantidade de tetracíclico C24 e menor concentração de gamacerano e homohopano C35.

A figura 5.58 mostra o comportamento relativo dos principais parâmetros, algumas diferenças foram observadas nos esteranos que permitem diferenciar duas famílias de extratos orgânicos.

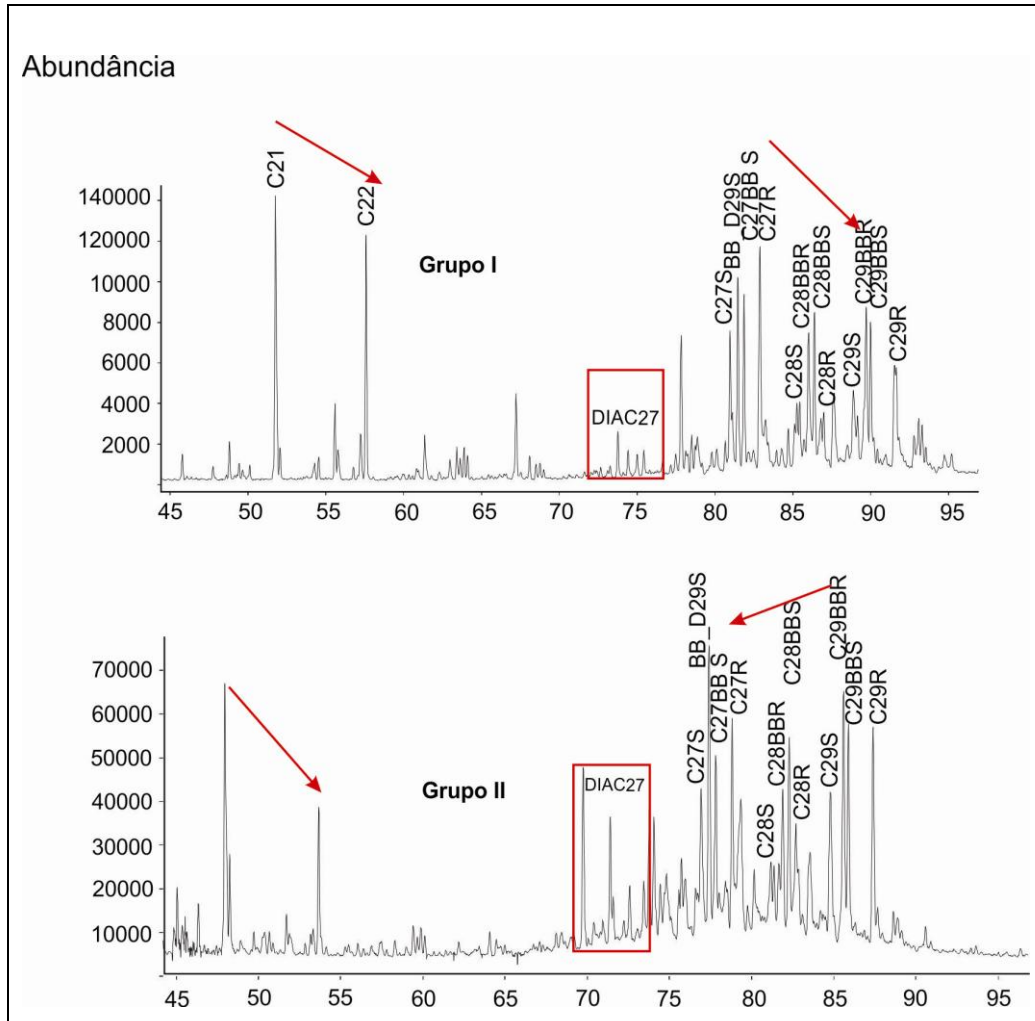


Figura 5.58 – Diferenças nos biomarcadores entre os dois grupos identificados. O grupo I possui maior quantidade de esterano em C27 (íons m/z 217) e menor concentração de diasterano C27. O grupo II possui maior quantidade de esterano C29 e maior concentração de diasterano C27.

5.15 – MISTURAS DE ÓLEOS

A presença de parafinas de baixo peso molecular nos óleos com presença de 25-norhopano indica que hidrocarbonetos previamente biodegradados misturam-se com óleos leves, durante um ou vários eventos de carga (Figura 5.59).

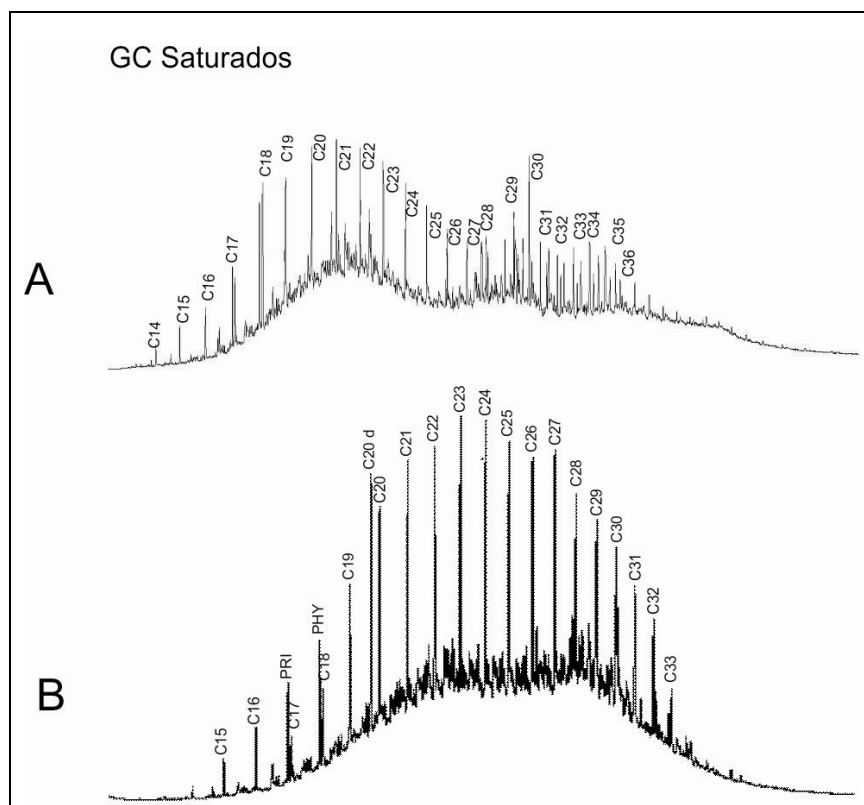


Figura 5.59 – compostos não resolvidos (UCM) indicando biodegradação em duas amostras, mas a presença de n-alcenos leves na cromatografia gasosa sugere a mistura com óleos não alterados.

È muito difícil precisar se as características geoquímicas se devem à mistura de óleos no reservatório ou, pelo contrário, obedecem a uma variação lateral da fácies geradora, muito provável pela dinâmica da sedimentação no Jurássico superior.

Dessa forma os dois tipos de extratos que se observam com diferenças genéticas difíceis de identificar e quantificar, podem ser gerados por um mesmo intervalo estratigráfico do Jurássico, cujo conteúdo orgânico muda geograficamente e, além disso, gerou petróleo com diferentes histórias de soterramento e evolução termal.

5.15.1 – Efeito da biodegradação sobre os biomarcadores

A biodegradação por microorganismos aeróbicos e/ou anaeróbicos resultam inicialmente na total ou parcial remoção de n-alcenos de baixa massa molecular, seguido pelos n-alcenos na faixa de n-C16 a n-C25, e finalmente naqueles acima de n-C25. Diferentes intensidades de biodegradação e diferentes períodos de tempo levam os petróleos a possuírem diferentes graus de biodegradação (Tissot & Welte, 1984).

A presença de terpano desmetilado 17 α (H)-25norhopano, considerado um importante indicador do grau de biodegradação, será usado para avaliar o quanto a

biodegradação está afetando a interpretação dos parâmetros de maturação e de origem. Apresentando valores baixos que variam de de 0,07 a 0,36 ppm.

A partir dos resultados das análises cromatográficas dos extratos orgânicos por cromatografia gasosa com detector de espectrometria (CG-EM), observou-se que as amostras em estudo apresentam níveis diferentes de biodegradação.

A análise do extrato orgânico (Figura 5.60 A), para a amostra 355-99 (VB-103-10) da Formação Cifuentes, apresenta um perfil de distribuição da fração alifática biodegradada, com elevação da linha de base (*Unresolved Complex Mixture* – UCM), presença dos isoprenóides pristano e fitano. Observa-se abundância dos pentacíclicos em relação aos terpanos tricíclicos (m/z 191, Figura 5.60 B). Também há presença de esteranos de configuração biológica $\alpha\alpha$ 20R (Figura 5.60 C). Portanto o extrato da amostra 355-99 pode ser considerado biodegradado.

Para o extrato orgânico 408-99 (PE-2-36; Fig 5.61, anexo 16), o cromatograma mostra resultado característico de um extrato orgânico de leve degradação. Observa-se a presença de *n*-parafinas, assim como dos isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Fi). A análise do cromatograma de massas m/z 191 acusa a presença do composto 25-norhopano, que é um biomarcador indicativo de biodegradação. Pela análise de distribuição de esteranos observa-se abundância dos esteranos regulares em relação aos esteranos rearranjados (DIA 27S e DIA 27R).

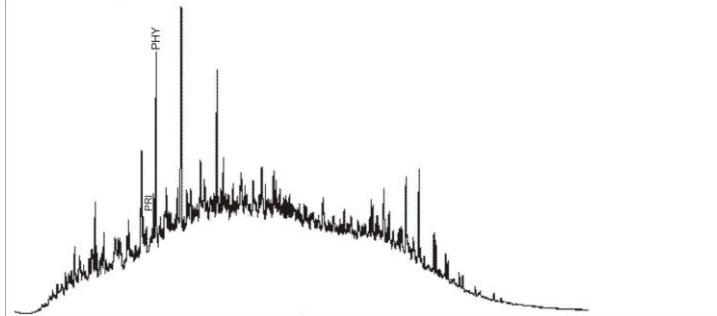
A presença do composto 25-norhopanos encontrado nos extratos de rocha geradora pode ser o resultado da concentração do composto em óleos durante a biodegradação, e não gerados durante a desmetilação bacteriana dos hopanos (Blanc e Connan, 1992). Segundo Peter *et al.* (1996), a desmetilação de homohopano à 25 norhopanos é um processo seletivo que ocorre somente em certos reservatórios, dependendo, provavelmente do tipo de microrganismos.

A biodegradação severa observada nos extratos orgânicos em algumas das amostras analisadas, onde as razões tendem a zero devido à ausência destes compostos, observando apenas uma curva na linha base do cromatograma mais reconhecida como mistura complexa de compostos não-resolvidas.

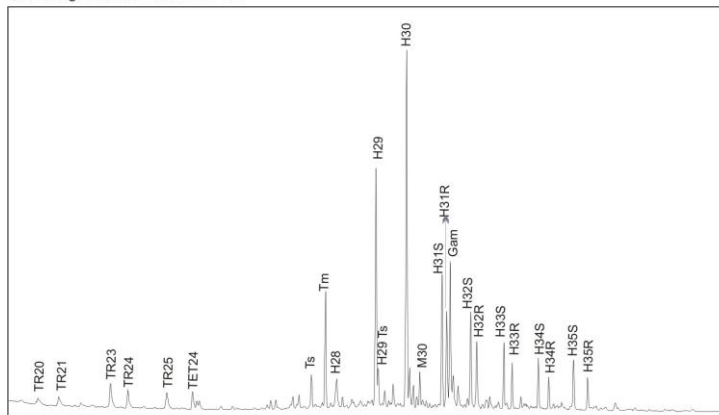
Na amostra 409-99 (Fig 5.62) apresenta um comportamento distinto das demais analisadas. É observado que no cromatograma do íon total só aparecem os isoprenóides pristano e fitano, indicando um processo de biodegradação, uma vez que se verifica a presença de hopanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217) na amostra.

N° Amostra: 355-99

GC Saturados



Cromatograma de Massa m/z 191



Cromatograma de Massa m/z 217

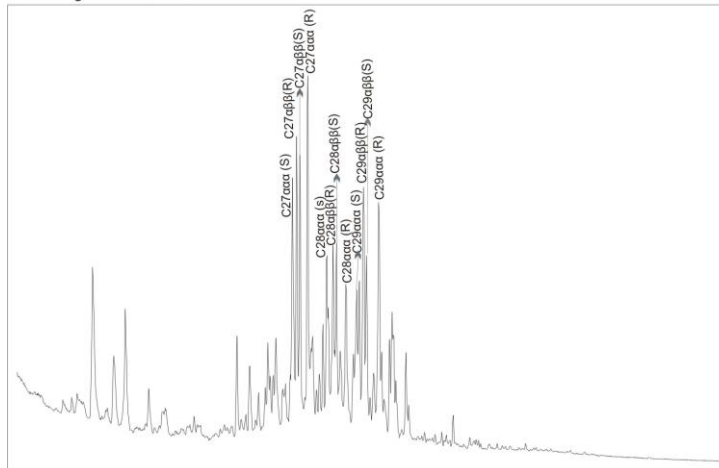


Figura 5.60 – Cromatograma GC e cromatogramas de massas CG-EM do extrato da amostra 355-99. A. distribuição de *n*-parafinas; B. distribuição de terpanos; C. distribuição de esteranos.

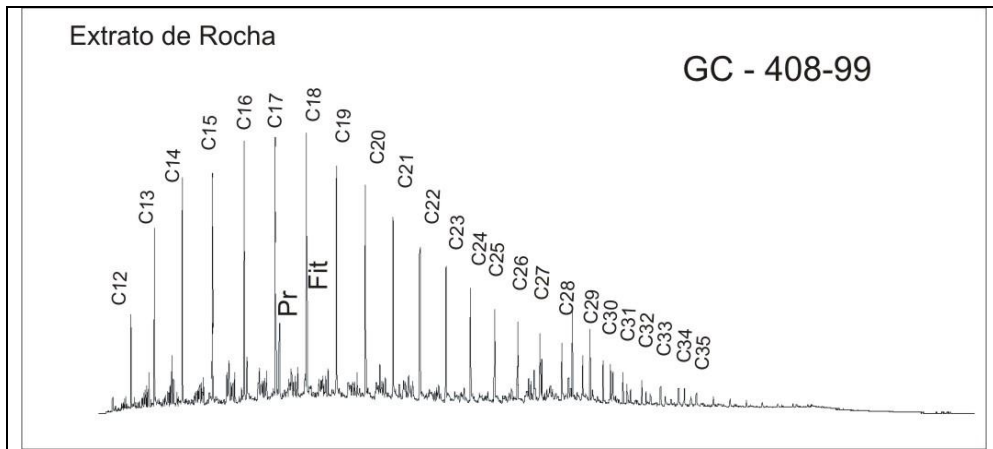


Figura 5.61 – Cromatograma GC do extrato da amostra 408-99 mostrando a distribuição de *n*-parafinas.

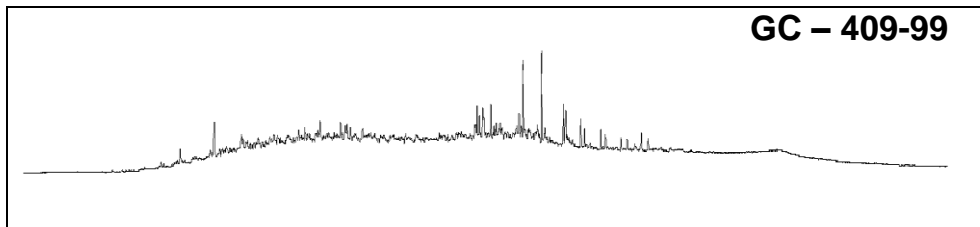


Figura 5.62 – Cromatograma GC do extrato da amostra 409-99 mostrando a distribuição de *n*-parafinas.

5.16 – CONCLUSÕES

5.16.1 – Qualidade da matéria orgânica

A análise petrográfica das amostras da Unidade Tectono-Estratigráfica Placetas, demonstrou o predomínio de matéria orgânica lenhosa na base da Formação Constancia com influência de MO marinha, representada pelos dinoflagelados proximais observados na mesma, e matéria orgânica lenhosa e amorfa no topo da formação, onde está presente uma maior sedimentação carbonática. Na Formação Cifuentes há um predomínio de matéria orgânica amorfa.

A matéria orgânica lenhosa nas amostras da Formação Constancia, apresenta-se composta por fitoclastos de coloração marrom, pólenes e esporos de coloração amarelo-alaranjada. O material lenhoso está representado por fitoclastos translúcidos bioestruturados, opacos equidimensionais e alongados, opacos bioestruturados e cutículas.

A matéria orgânica amorfa nas amostras da Formação Cifuentes, apresenta-se granular, em grumos densos de coloração laranja - amarronzada, com colorações de fluorescência variando de amarela a laranja, são observados pólenes, dinoflagelados de coloração amarela intensa e acritarcas. Em algumas das amostras da formação foi observada a presença de resinas e betume impregnando a matéria orgânica amorfa, observam-se intervalos com constituintes indicativos de influxo continental como fitoclastos translúcidos bioestruturados e fitoclastos opacos. A percentagem da matéria orgânica autóctone ultrapassa valores superiores à 85 %, com preservação das frações orgânicas.

O tratamento estatístico das amostras permitiu a reunião em agrupamentos (Grupo 1-5) dos diferentes tipos de componentes da matéria orgânica particulada. As características dos componentes do agrupamento 1 da Formação Cifuentes sugerem áreas de alta preservação e ambiente redutor, afastadas de áreas de atividade fluvio-deltaicas.

Com o objetivo de caracterizar e interpretar as palinofácies foi usado o diagrama ternário com a percentagem relativa da matéria orgânica amorfa, fitoclastos e palinomorfos, permitindo discriminar os campos com características bem definidas em termos de proximidade relativa da área fonte da matéria orgânica e grau de redox dos ambientes deposicionais. A elevada percentagem de matéria orgânica amorfa fluorescente reflete, principalmente, o aumento do nível de preservação. O enriquecimento relativo da matéria orgânica autóctone se reflete no crescimento do carbono orgânico total e do índice de hidrogênio.

Na Formação Constancia o agrupamento 1 sugere condições de baixa energia, devido ao predomínio de matéria orgânica amorfa. As características observadas para a matéria orgânica da Formação Constancia, comparando com o agrupamento 1 da Formação Cifuentes, sugerem condições mais oxidantes no local de deposição. O caráter mais oxidante para esse agrupamento também pode ser evidenciado pelos resultados do índice de hidrogênio, que são mais baixos que os encontrados no agrupamento 1 da Formação Cifuentes. Observa-se que os valores de índice de hidrogênio do agrupamento 1 na Formação Constancia, variam de 206 a 525 mg HC/g COT, com média de 180,72 mg HC/g COT.

Os agrupamentos 4 e 5 sugere ambientes deposicionais de maior energia com relação ao resto dos agrupamentos da Formação Constancia. A redução da matéria orgânica autóctone, covaria inversamente com a frequência relativa dos constituintes alóctones, especialmente do grupo dos fitoclastos, o qual passa a dominar o querogênio, com abundância geralmente acima de 70 %, no agrupamento 4, enquanto cresce discretamente o grupo dos palinomorfos, podendo atingir 15 % da fração total. Nessa fase prepondera a sedimentação siliciclástica-carbonática, refletindo a queda do carbono orgânico (0,52-1,66 % em peso) e do índice de hidrogênio (<300 mgHC/g COT). A matéria orgânica amorfa, é do tipo finamente dividido

Para as formações Cifuentes e Contancia foram caracterizados ambientes de fácies de plataforma distal dioxica-óxica e distal subóxica-anóxica/marinho restrito e plataforma proximal.

5.16.2 – Caracterização geoquímica das Rochas Geradoras

A análise de pirólise Rock-Eval usada para caracterizar as rochas geradoras mostraram que existem fácies orgânicas ricas no *onshore* de Cuba, caracterizando rochas geradoras marinhas associadas com fácies carbonáticas. O melhor potencial é encontrado na Formação Cifuentes (Titoniano), onde os valores estão distribuídos mais homogeneamente.

Os valores de carbono orgânico total mostraram que para a Formação Cifuentes existem fácies de elevada riqueza orgânica, com excelentes condições de produção e preservação da matéria orgânica, podendo chegar a valores de 14 % em peso. Também existem fácies pobres em COT com valores inferiores a 0,5 % em peso.

Na Formação Constanica os teores de carbono orgânico variam desde 1,12 e 1,65 % em peso, alcançando valores de 2,57 e 3,56 % em peso. O diagrama de Van Krevelen mostra uma predominância de matéria orgânica do Tipo II-III. Os índices de hidrogênio variam de 36 a 525 mg de HC/g de COT. Na fácies mais terrígenas os índices de oxigênio variam entre 39 e 84 mg de HC/g de COT. Na parte superior da Formação, ocorre uma significativa mudança nos índices de hidrogênio e oxigênio, aumenta o índice de hidrogênio, com valores de até 805 mg HC/g COT, predominando a matéria orgânica amorfa, correspondendo com um maior aporte carbonático.

A Formação Cifuentes em termos de conteúdo orgânico é a mais rica não só em carbono orgânico, como também na proporção de matéria orgânica rica em hidrogênio. O querogênio foi avaliado como sendo do Tipo I/II e IIS. Os índices de hidrogênio variam entre 73 e 929 mg HC/g COT.

Através dos dados de cromatografia líquida foi possível avaliar os extratos de rocha das Formações Cifuentes e Constanica como ricos em componentes orgânicos pesados, visto que as amostras apresentam maior abundância de hidrocarbonetos aromáticos e compostos NOS em relação aos alifáticos.

Os biomarcadores sugerem uma deposição dos sedimentos na área de Yumuri em ambiente marinho com maior salinidade, com estratificação água e aporte de matéria orgânica marinha.

A salinidade deste ambiente é indicada pela presença de elevada proporção relativa de gamacerano em relação aos terpanos e baixas razões de pristano/fitano. A elevada abundância relativa do C27 esterano em relação aos demais esteranos, assim como valores baixos da razão hopanos/esteranos, presença de tricíclicos C23 confirmam o suprimento de matéria orgânica marinha.

5.16.3 – Evolução Térmica

Os resultados de evolução térmica da matéria orgânica, obtidas pelas diferentes técnicas microscópicas (ICE, Ro% e fluorescência) apresentam um estágio inicial de maturação, com ICE variando entre 2,5 e 6,0, em poucos intervalos os índices de coloração alcançam 6,0 e 6,5. Os valores de reflectância da vitrinite variam entre 0,4 - 0,68 % (poucas amostras).

A temperatura máxima de pirólise (Tmax) obtida para ambas as formações as situa no estágio imaturo – início da janela de geração, correlacionando-se aos resultados da evolução térmica obtida pelos parâmetros óticos de maturação.

Os valores das Formações Cifuentes e Constancia através da razão C29 (S/(S+R)) variam de 0,12 a 0,48, sendo que os valores mais elevados são encontrados nos jacimentos de Boca de Jaruco, Yumuri e alguns extratos do jacimento de Varadero 201 e Varadero 101, situando os extratos orgânicos como gerados no início da janela de geração.

A razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ alcança o equilíbrio entre 0,67 e 0,71 (Seifert & Moldowan, 1986; Peters *et al.*, 2005). Para a Formação Cifuentes os valores oscilam entre 0,23 e 0,65. Os valores máximos (entre 0,50 e 0,65) são encontrados nos jacimentos de Boca de Jaruco-Via Blanca e Yumuri (408-99, 409-99, 413-99, 415-99, 416-99, 417-99, 422-99 e 490-99). Alguns extratos do jacimento Varadero (amostras 455-99; 457-99; 490-99) alcançam valores mais elevados, situando as amostras no início da Janela de Geração. Estes resultados têm uma boa correlação com os parâmetros da pirólise Rock-Eval (Tmax) e parâmetros petrográficos (índice de coloração e reflectância da vitrinita).

As relações determinadas para esta avaliação foram: Razão $\alpha\beta\text{H}32$ (S/S+R), Razão $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ em esteranos regulares, razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ em esteranos regulares e Razão $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$. Os resultados obtidos para essas razões, assim como as correlações realizadas entre as mesmas confirmaram o baixo grau de evolução térmica até marginalmente maduras.

A correlação dos parâmetros moleculares entre extratos orgânicos e óleos de poços de *onshore* e *offshore* do Jurássico Superior e Cretáceo Inferior foi realizada neste estudo: 1. Óleo do poço Yumuri 37, um extrato orgânico do poço 35 e o um extrato do poço Yumuri 20 (presente estudo). 2. O extrato orgânico do poço Via Blanca – 103 9 (presente estudo) com um óleo do poço Varadero 103, um extrato do poço Varadero 23. A correlação mostrou que existe uma ligação genética entre a matéria orgânica encontrada em ambas, baixo grau API dos fluídos, alta quantidade de compostos NOS entre os fluídos. Os fluídos do Jurássico Superior e Cretáceo Inferior são predominantemente marinhos de ambiente deposicional hipersalino.

No presente estudo se reconheceram dois grupos de extratos orgânicos: Grupo 1 com predomínio de matéria orgânica marinha, depositada em ambiente marinho em condições anóxicas mais hipersalinas, predominando C27 esteranos, matéria orgânica amorfa, alto índice de hidrogênio. Grupo 2, depositado em ambiente marinho em condições de anoxia mais baixa, com relativo predomínio dos C29 esteranos sobre o C27 e C28, mostrando uma influência de matéria orgânica de origem continental, predominando na Formação Constancia.

5.16.4 – Sugestões para trabalhos futuros

Recomendam-se os seguintes temas para futuras pesquisas sobre as Formações Cifuentes e Constancia:

- 1) estudos integrados mais detalhados, utilizando-se de parâmetros geoquímicos, sedimentológicos e estratigráficos, visando aprimorar o conhecimento sobre distribuição geográfica e vertical das diferentes fácies destas formações e sua importância relativa na geração de petróleo na Bacia Marginal Norte Cubana;
- 2) estudos geoquímicos detalhados sobre cinética e a composição química dos diferentes tipos do querogênio.
- 3) estudos isotópicos de biomarcadores individuais objetivando a identificação mais precisa dos precursores destes compostos;
- 4) estudos de microfácies carbonática objetivando um detalhamento dos principais sub-ambientes da plataforma carbonática.
- 5) correlação mais detalhada do óleo-óleo e óleo-extrato orgânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. 1976. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extrable organic matter and the formation of petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 791-799.

ANDERSON, J.J.; DEVOL, A.H. 1987. Extent and intensity of the anoxic zone in basins and fjords. **Deep-sea research**, v. 34, p. 927-44.

AQUINO NETO, F.R. et al. 1982. Novel Tricyclic Terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum. **Tetrahedron Letters**, v.23, p. 2027-2030.

_____. et al. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediment and petroleum. **Advances in organic geochemistry 1981** . p. 659-676.

ARAI, M.; LANA, C.C., 2004. Dinoflagelados. **Paleontologia**, v. 1, p. 327-353.

ARAÚJO, L.M. 2001. **Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Rio Grande do Sul.** 2001. 307 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BARNARD, P. C.; COLLINS, A. G.; COOPER, B. S. 1981. Generation of hydrocarbons – time, temperature and source rock quality. In: BROOKS, J. (Ed.) **Organic maturation studies and fossil fuel exploration**. London: Academic Press. p. 441.

BATTEN, D.J. Palynofacies, organic maturation and source potential for petroleum. in: Brook, J. (Ed.) **Organic maturation studies and fossil fuel exploration**. London: Academic press. p. 201- 223,

_____. Palynofacies, palaeoenvironments and petroleum. 1982 a. **Journal of Micropalaeontology**. 1: p. 107-114.

_____. 1983. Identification of amorphous sedimentary organic matter by transmitted light microscopy. in: Brooks, J. (Ed.), **Petroleum geochemistry and exploration of Europe**; Geological Society, London, Special Publication, 11: 275-287.

_____. 1996 a. Palynofacies and paleoenvironmental. **American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation**, v. 3, p. 1011–1064.

_____. 1996 b. Palynofacies and petroleum potential. **American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation**, v. 3, p. 1065–1084.

BAULD, J. Geobiological role of cyanobacterial mats in the sedimentary environments: Production and preservation of organic matter. 1981. **Journal of Australian geology & Geophysics**, v. 6, p. 307-317.

BERTRAND, P. et al. 1992. Sedimentation organique lacustre et paléoclimats du Pléistocène aux moyenne latitudes: exemple du lac du Bouchet, Haute Loire, France (resultants preliminaries). **Bulletin de la Société Géologique de France**. v. 163, p. 427-33.

BLANCO M.G. 2002. **Petrografia e Geoquímica das rochas geradoras de hidrocarbonetos nas formações Constancia e Cifuentes, Jurássico Superior da Bacia da Margem Continental Cubana**. 2002. Dissertação de Mestrado. 113 f.

BOON, J.J. et al. 1983. Organic geochemical studies of solar Lake laminated cyanobacterial mats. **Advances in organic geochemistry**. New York, p. 207-227.

BOSTICK, N.H., 1971. Phytoclasts as indicators of thermal metamorphism, Franciscan assemblage and Great Valley Sequence (Upper Mesozoic), **Geological Society of America Special Paper**. California, v. 153, p. 1-17.

BRASSELL, S. C. et al. 1987. Paleoenvironmental assessment of marine organic-rich sediments using molecular organic geochemistry. In: BROOKS, J.; FLEET, A.J. (Ed.). **Marine petroleum source rocks**. London: **The Geological Society**. p. 79-98. (GS Special publications, 26)

_____. et al. 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. **Nature**. v. 290, p. 693-696.

BROOKS, J. D.; GOULD, K.; SMITH, J.W. 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. **Nature**, v. 222, p. 257-259.

BROOKS, J. 1981. Organic maturation of sedimentary organic matter and petroleum exploration: a review. In: BROOKS, J. (Ed.) **Organic maturation studies and fossil fuel exploration**. p. 1-37.

BUSTIN, R.M., 1988. Sedimentology and characteristic of dispersed organic matter in Tertiary Niger Delta: origin of source rocks in deltaic environment. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**. v. 72, p. 277-98.

CALVERT, S.E.; BUSTIN, M.; PEDERSEN, T.F. 1992. Lack of evidence for enhanced preservation of organic matter in sediments underlying the oxygen minimum of the Gulf of California. **Geology**, v. 20, p.757-760.

CALVIN, M. 1969. Chemical evolution. London: Oxford University Press.

COMBAZ, A., 1980. Les Kérogènes vus au microscope, in Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks. In: Durand B. (Ed.) **Editions Technip**, Paris, p.55-111.

CONNAN, J. 1974. Diagenese naturelle at diagenese artificielle de la matiere organique a element vegetaux predominants. **Advances in organic geochemistry 1973**. Paris: Editions Technip, p. 73-95.

DALE, B., 1976. Cyst formation, sedimentation, and preservation: factors affecting dinoflagellate assemblages in recent sediments from Trondheimsfjord Norway. **Review of Palaeontology and Palynology**, v. 22, p.39-60.

DAMSTÉ J. S. S. et al. 1995, Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v 59, n. 9, p 1895-1995.

DEAN, W.E.; ARTHURT, M.A., 1986. Depletion of ¹³C in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal?. **Marine Geology**, v. 70, p. 119-57.

DE GRANDE S. M.B; AQUINO NETO F.R.; MELLO M.R., 1993. Extended tricyclic in sediments and petroleums. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p 1039-1047.

DE LEEUW, J. W. et al. 1989. Limited double bond isomerization and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 903-909.

_____. et al. 1995. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in marine realm. **Marine Palaeoenvironmental Analysis From Fossils**. London: **The Geological Society**, p. 43-71. (GS Special Publication, 83).

DELVAUX, D. et al. 1990. Geochemical characterization of sedimentary organic matter by means of pyrolysis kinetic parameters. **Advances in Organic Geochemistry 1989**. Oxford: **Organic Geochemistry**, p. 87-175. (Organic Geochemistry, 16).

DEMAISON, G. J. ; MOORE, G. T. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., Geol. Bull., v. 64: p. 1179-1209.

_____. 1993. Contributions of geochemistry to exploration strategy, in applied Petroleum Geochemistry, **Éditions Technip**, Paris, pp. 489-503.

DIAZ COLLELL M. L. 1996. La Fauna de Globuligerina en Cuba. Su importancia en los Sedimentos de Deriva más antiguos del Margen Continental. Contribución a los Proyectos No 322-381. la Habana, p. 1-12.

DOMINGUEZ, Z., 2005. Caracterização geoquímica de petróleos Cubanos, Classificação dos mesmos baseados em informação oferecida pelos biomarcadores. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gas. 2005. Salvador, Brasil.

_____. 2006. Clasificación de muestras de interes geoquímico mediante uso de La estadística. In: II Jornada Científica e de Calidad. CEINPET. 2006. Academia de Ciencias, Havana, Cuba.

DOWNIE C.; SARJEANT, W.A.S., 1996. The morphology, terminology and classification of fossil dinoflagellate cyst, in Studies on Mesozoic and Cainozoic Dinoflagellate Cysts. **Bulletin of the British Museum (Natural History) Geology, supplement**, v. 3, p. 10-7.

DURAND, B.; MONIN, J. C. 1980. elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: DURAND, B. (Ed.). **Kerogen; insoluble organic matter from sedimentary rock**. Paris, Technip, p. 113-142.

DYDYK, B. M. et al. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, p. 216-222.

ECHEVARRÍA, G. et al. 1991. Oil and gas exploration in Cuba. **Journal of Petroleum Geology**. v. 14. n. 3, p. 259-274.

EGLINTON, G.; MURPHY, M.T.J. 1969. Organic geochemistry: Methods and Results, p. 1-19.

ESPITALÉ, J. et al. 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potential pétrolier et de leur degré dévolutio. *Rer. Inst. Fr. Pét.*, 32 (1): p. 23-42.

_____. DEROO, G.; MARQUIS, F. 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, troisième partie. *Rer. Inst. Fr. Pét.*, 41 (1): p. 73-89.

EVITT, W.R., 1963b. A discussion and proposals concerning fossil dinoflagellates, hystrichospheres, and acritarchs, **I & II. Procceding of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 49, p.158-64; p. 298-302.

_____. 1985. **Sporopollenin Dinoflagellate Cysts: Their Morphology and interpretation**, American Association of Stratigraphic Palynologist Foundation. 333 p.

FU JIAMO; GUOYING, S.; PINGAN, P.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; JIGANG, J. 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in china. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 119-126.

FURRAZOLA-BERMÚDEZ, G. et al. 1985. Generalización estratigráfica de la región occidental de Cuba. Manuscritos Archivos CIDP. La Habana.

GANESHRAM, R. S. et al. 1999. Factors controlling the burial of carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: Implications for hydrocarbons preservation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n.11/12, p. 1723-1734.

GOOSENS, H. et al. 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. **Nature**, v. 312, p.440-442.

GORIN, G.; STEFFEN, D. 1991. Organic facies as a tool for recording eustatic variation in marine fine-grained carbonates- example of the Berriasian stratotype at Berrias. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology** v. 85, p. 303-320.

GRANTHAM, P.J., 1986. The occurrence of unusual C27 and C29 sterane predominances in two types of Oman crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 9, p. 1-10.

GUTJAHR, C. C. M. 1966. Carbonization measurements of pollen grains and spores and their application. **Leidse. Geol. Meded.**, v. 38, p. 29.

HABIB, D., 1979. Sedimentology of palynomorphs and palynodebris in Cretaceous carbonaceous facies south of Vigo Seamount. **Initial report of the Deep Sea Drilling project**, v. 47 (2), p. 451-67.

HARVEY, H. R.; MCMANUS, G. H. 1991. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 3387-3390.

HERBIN, J.P.; DEROO, G., 1982. Sédimentologie de La matière organique dans les formations Du Mesésozoïque de l'Atlantique Nord. **Bulletin de La Société Géologique de France**, Ser. 7, 24 (=153), p. 497-510.

HOFFMANN, E.; JENKNER, A. 1993. Neue erkenntnisse uber die vorgange der Flozbildung – **Bergbau**, p. 89-94.

HOLLANDER, D. et al. 1990. Geochemical alteration of organic matter in eutrophic Lake Greifen: implications for determination of organic facies and the origin of lacustrine source rock. **Tulsa: American Association of Petroleum Geologists**, p. 181-193.

HUANG, W. Y.; MEINSCHEN, W.G. 1979. Sterols as ecological indicator. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 739-745.

HUGNES, W. B.; HOLBA, A. G.; DZOU, L. I. P. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 3581-3598.

HUNT, J.M.; HENNET, R.J.C. 1992. Modeling petroleum generation in sedimentary basins, in productivity, Accumulation, and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments. In WHELAN J.K.; FARRINGTON, J.W. (Ed.), **Columbia University press**, New York, p. 20-52.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. 1971. **International handbook of coal petrography**. 2 ed. Paris, Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement

ITURRALDE VINENT, M. A., 1994. Cuban Geology: a new plate-tectonic synthesis. **J.Petrol. Geol.** v. 17, p. 39-90.

JACOB P.J. & PHILP, R. P. 1990. Uber bituminose Schiefer, humose Tone, Brandschiefer und ähnliche Gesteine; Beitrag zur Frage der Erdölgenese aus kohlenpetrographischer sicht. *Erdol Kohle*, 14; p. 2-11.

JONES, R.W.; DEMAISON, G.J. 1984, Comparison of carbonates and shale source rocks, in *Petroleum Geochemistry and Source Rock*. **American Association of Petroleum Geologist Studies in Geology**, v. 18, p. 163-80.

KATZ, B.J. 1983, Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter. **Organic Geochemistry**, v.4, p.195-9.

KENDRICK, J.W.; HOOD, A.; CASTAÑO, J.R. 1978. Petroleum-generating, potential of sediments from the eastern Mediterranean and Black Seas, in *initial Reports of the Deep*

Sea Drilling Project . **U.S. Government Printing Office**, Washington, D.C., v. 42 (2), p. 729-35.

KLEMME, H.D.; ULMISHEK, G.F. 1991, Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. **American Association of petroleum geologist Bulletin**, v. 75, p. 1809-1851.

KOOPMANS, M.P. et al 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1089-1104.

LALLIER-VERGÈS, E.; BERTRAND, P.; DESPRAIRIES, A. 1993. Organic matter composition and sulfate reduction intensity in Oman Margin sediments. **Marine Geology**, v. 112, p.57-69.

LANGFORD, F.F.; BLANC-VALLERON, M.M. 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, v. 74, p.799-804.

LOPEZ, J.G.; LOPEZ, J.O.; TENRREIRO, R. 1995. La geología de los Sistemas Petrolíferos de Cuba. Monografía. Relatório Interno do CEINPET.

_____.; LOPEZ, J.O.; PASCUAL, O. 1997. Escenarios y Sistemas Petrolíferos para a Exploración en Cuba. Relatório Interno do CEINPET.

_____.; LOPEZ, J.O.; PASCUAL, O. 1999. Escenarios y Sistemas Petrolíferos para a Exploración en Cuba. Relatório Interno do CEINPET, parte II.

_____.; PASCUAL, O.; LOPEZ, J.G. 2006. The northern Cuba heavy oils belt: Geochemical characterization of discovered oils. In: 10 th Alago Congress on Organic Geochemistry, 2006, Salvador, Bahia, Brasil. **Abstract**

_____.; PASCUAL, O.; DELGADO, O. 2004. Familias de petróleos cubanos. Correlación con otras áreas en el Golfo de México. In: IX Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica de ALAGO, 2004, Merida, **Memorias del IX Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica de ALAGO**.

MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes", **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.44, pp. 1709-1721.

MACKENZIE, A. S. et al. 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. **Science**, v. 217, p. 491-504.

_____. 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. **Advances in petroleum geochemistry** v. 1, p. 115-214. **Academic Press**.

MAGNIER C. et al 2004. Geochemical characterization of source rock, crude oils and gases of Northwest Cuba. **Marine and Petroleum Geology**, v. 21, p. 195-214.

MAGOON, L.B.; PATTON, J.W. 1984, Site 535 organic geochemistry, in Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. **Organic Geochemistry**. v. 77, p. 58-64.

MALLORY, F.B.; GORDON, J.T.; CONNER, R.L. 1963. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 1462-1363.

MANN, A. L., Goodwin N. S., Patience, R. L. 1987. Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in Lacustrine shales and oils. **Organic Geochemistry**, V. 12, issue 1, pp. 495-506.

MELLO, R. M. 1988a. Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rock and their derived Oil from the Brazilian marginal basins. Bristol, 240 p. Ph.D. Thesis, Bristol University. In: Araújo M.L. 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Tese Ph.D. p.261.

MELLO M.R.; GAGLIANONE P.C.; MAXWELL J.R. 1988b. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, p. 205-223.

MELLO, R. M.; TELNAES, N.; MAXWELL, J.R. 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. **Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, p. 233-272 (AAPG Memoir, 40).

MENDOÇA, F.J.G. 1999. **Estudo petrográfico e organo-geoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências) - Instituto de geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MENDOÇA, F.J.G; MENEZES T.R. 1996. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Curso "Palinofácies & Fácies Orgânica. Princípios e Métodos". Porto Alegre.

MEYER, K.E.B. et al. 2005. Análise de Palinofácies em sedimentos holocênicos da Lagoa dos Quadros, Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Paleontologia** v. 8 (1), p. 57-72.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, v. 48, p. 1651-1661.

MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., SALVATORI, T., ALAJBEG, A., GJUKIC, B., LEE, C.Y., & DEMAISON, G.J., 1992. "Source Correlation and Maturity Assessment of Selected Oils and Rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia)". In: **Biological Markers in Sediments and Petroleum**. (J.M. Moldowan, P. Albrecht, and R. P. Philp, eds.) Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. N., pp.370-401.

MÜLLER, J.; SUESS, E. 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans. I. **Organic carbon preservation**. Deep-sea Research, v.26, p. 1347-62.

NAVARRETE, E.; LAFARGE, E. 1994. Geochemistry of Cuban oils and source rock. In: IV Congreso Latinoamericano de Geoquímica orgánica de ALAGO. 1994. Bucaramanga, Colombia., **Memorias del IV Congreso Latinoamericano de Geoquímica orgánica de ALAGO**.

NAVARRETE, E. 1996. **Application of the géochimie Organique in exploration et production oil**. Master in Ciencias. The géochimie organique, IFP, France. Pp. 160.

NETO E. V. S.; HAYES, J.R.; TAKAMI, T. 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 6, p. 361-381.

NICHOLS, P. D. et al. 1990. Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. **Organic Geochemistry**, v. 15, p. 503-508.

OBOH-IKUENOBE F.E.; VILLIERS S.E. 2003. Dispersed organic matter in samples from Western continental shelf of Southern Africa: palynofacies assemblages and depositional environments of Late Cretaceous and younger sediments. **Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology** v. 201, p. 67-88.

ORR, W. L. (1986). Kerogen / asphaltene / sulfur relationships in sulfur-rich Monterrey oils. **Advances in Organic Geochemistry**. v.10, p. 499-516.

OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. 1984. L'origine microbienne des combustibles fossiles. **Pour la Science**, v. 84, p. 56-65.

PALACAS, J. G.; ANDERS, D. E.; KING, J. D. 1984. south Florida Basin – a prime example of carbonate source rocks in petroleum. **Tulsa: American Associations of Petroleum Geologists**. p. 71-96. (AAPG Studies in Geology, 18).

PEDERSEN, T.F.; CALVERT, S.E. 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formations of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks?. **Americam Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 74, p. 454-66.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M.; SUNDARARAMAN, P. 1990. Effects of hydrous pyrolysis of biomarker thermal maturity parameters: Monterrey Phosphatic and Siliceous members. **Organic geochemistry**, v. 15, p.249-265.

_____.; MOLDOWAN, J. M. 1993. **The Biomarker Guide**. London: Prentice-Hall, 363 p.

_____.; MOLDOWAN, J. M.; MCCAFFREY, M.A. ; FAGO, F.J. 1996. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. **Organic Geochemistry**, v. 24,

_____. 2000. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry**, Vol. 31, No. 7, pp 497-507.

_____.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. **The biomarker guide: Biomarker and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History**. (2. ed.) v.2, Cambridge University Press.

PHILP, R.P. ; GILBERT, T.D. 1982. Unusual distribution of biological markers in an Australian crude oil. **Nature**, v. 299, p 245-247.

POWELL, T. G.; MCKIRDY, D.M. 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. **Nature**, v. 243, p.37-39.

PRATT, L.M. 1984. Influence of paleoenvironmental factors on preservation of organic matter in Middle Cretaceous Greenhorn Formation, Pueblo, Colorado. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, 68, p 1146-59.

RISATTI, J. B. et al. 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids – XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributors to sediments. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 93-104.

RODRIGUES, R. 1989. Aplicação da geoquímica ao problema de geração de hidrocarbonetos na Bacia Amazônica. In XXVII Congresso Brasileiro de Geologia e Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**, v. 3, p. 53-56.

RULLKÖTTER, J.; SPIRO, B.; NISSENBAUM, A. 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rock in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, p. 1357-70.

RULLKOTTER, J., MARZI, R., 1988. "Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany", In: Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds), **Advances in Organic Geochemistry** 1987, Pergamon Press, Oxford, pp. 639-645.

SÁNCHEZ, J. R. et al. 1998. Estratigrafía del Subsuelo de las Unidades Tectonoestratigráficas reconocidas en las áreas gaso-petrolíferas Martí-Corralillo y Bahía de Cardenas. In: 1ª Jornada Científica SCG, Filial Matanzas, 1989, **Resúmenes**, p. 9.

SÁNCHEZ, J. R.; BLANCO, S., BREY, D. y SOCORRO, R., 1989. Estratigrafía del Subsuelo de las Unidades Tectonoestratigráficas reconocidas en las áreas gaso-petrolíferas Martí-Corralillo y Bahía de Cardenas. Informe no publicado, archivo CEINPET, 31 p., 6 fig., 1era Jornada Científica SCG, Filial Matanzas, Octubre 1989, Resúmenes, 9 p.

_____. 1993. Stratigraphy in: Simon Pet. Tech./ Cupet, eds.: The Geology and Hydrocarbon Potential of the Republic of Cuba. Llandudno (UK), Simon Petroleum Technology, Proprietary Report. (Text, figs., enclosures and 10 data packages).

_____. et al. 1994. Stratigraphy, Source Rocks, Reservoirs and Seals in the oil provinces of Cuba. In: **American Assoc. Pet. Geol. Annual Meeting**, 1994. Denver, **Co. Abstracts**, p. 12-15

_____.; TENREYRO, R. 1996. Stratigraphy and Geological Evolution of Continental Margins in Cuba. Em: Contribution to the IGCP Project No. 381. p. 2-16.

SANTOS NETO, E. V.; HAYES, J.R.; TAKAMI, T. 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 6, p. 361-381.

STAPLIN, F. L. 1969. Sedimentary organic matter metamorphism and oil and gas occurrence. Can. **Petrol. Geol. Bull.**, 17: 47-66.

SEIFERT, W.K. 1975. Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments. In: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. 32:1-49.

_____.; MOLDOWAN, J.M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. **Geochimica et Cosmochimica**, v. 43, p. 111-126.

_____.; MOLDOWAN, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry, **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, p.229-237.

_____.; MOLDOWAN, J.M. 1981. Paleo-reconstruction by biological markers. **Geochemistry Cosmochim Acta**, v.45, p. 783-794.

_____.; MOLDOWAN, J.M., DEMAISON, G.J. 1984. Source correlation of biodegraded oils. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 633-643.

_____.; MOLDOWAN, J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In Biological Marker in Sedimentary Record. In: Johns, R.B. (Ed) **Methods in Geochemistry and geophysics**. Elsevier. p. 261-290.

SCHOELL, M. et al. 1994 a. carbon isotopic compositions of individual biomarkers in gilsonites. (Utah). **Organic Geochemistry**. v. 21, n. 6/7, p. 673-683.

SCHOELL, M. et al. 1994b. A molecular organic carbon isotope record of Miocene climate changes. **Science**, v. 263, p. 1122-1125.

SPEERS, G. C.; WHITEHEAD, E.V. 1969. Crude petroleum. **Organic Geochemistry: Methods and Results**. p. 638-675.

STANCLIFFE, R.P.W. 1989. Microforaminiferal linings: their classification, biostratigraphy and paleocology, with special reference to specimens from British Oxfordian sediments. **Micropaleontology**, v.35, p.337-52.

STAPLIN, F. L. 1969. Sedimentary organic matter metamorphism and oil and gas occurrence. **Can. Petrol. Geol. Bull.** v.17, p. 47-66.

STEFFEN, D.; GORIN, G. 1993. Palynofacies of the Upper Tithonian-Berriasian deep-sea carbonates in the Vocontian Trough (SE France). **Bulletin des Centres Recherche et Exploration-Production Elf-Aquitaine**, v. 17, p.235-247.

SUMMERHAYES, C.P., 1987, Organic-rich Cretaceous sediments from the North Atlantic, in Marine Petroleum Source Rocks. **Geological Society of London Special Publication**, v.26, p. 301-16.

SPEERS, G. C.; WHITEHEAD, E.V. 1969. Crude petroleum. In: EGLINTON, G.; MURPHY, M.T.J. (eds). **Organic Geochemistry: Methods and Results**. New York: Springer. P. 638-675.

THOMPSON, C. L.; DEMBICKI JUNIOR, H. 1986. Optical characteristics of amorphous kerogen and the hydrocarbon-generating potential source rocks. **Int. J. Coal. Geol.** v. 6 (3. ed.), "p. 229-249.

TISSOT, B., 1977. The application of the results of organic geochemical studies in oil and gas exploration, in: Hobson, G.D. (Ed.) **Developments in Petroleum Geology** . v.1, p.53-82.

TISSOT, B.; WELTE, D. H. 1984. **Petroleum formation and occurrence**. Springer Verlag, 2. ed., 699 p.

TRAVERSE, A, 1988. Paleopalynology, Unwin Hyman, Boston, p 600.

TRAVERSE, A, 1994. Sedimentation of organic Particles, pp. 1-390.

TUWENI, A.O.; TYSON, R.V. 1994, Organic facies variations in the Westbury Formation (Rhaetic, Bristol Channel, S.W. England). **Organic Geochemistry**, v.200, p.1001-1014.

TYSON, R.V. 1987. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. In: BROOKS, J.; FLEET, A.J. (Ed.). **Marine Petroleum Source Rocks**. London: **Geological Society**, p. 47-67. (Special Publication, 26).

_____. 1989. Late Jurassic palynofacies trends, Piper and Kimmeridge Clay Formations, UK onshore and offshore, in Northwest European Micropalaeontology and palynology (eds D.J. Batterand M.C. Keen), British Micropalaeontological Society Series, Ellis Horwood, Chichester, pp. 135-72.

_____. 1993, Palynofacies Analysis, **Applied Micropalaeontology**, p. 153-191.

_____. 1995. **Sedimentary Organic Matter: Organic Facies e Palynofacies Analysis**. London : Chapman & Hall, 615 p.

VANDENBROUCKE, M., LARGEAU, C., 2007, Kerogen origin, evolution and structure. **Organic geochemistry.** v.38, p. 719-833.

VAN KREVELEN, D.W., 1961. **Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution.** Elsevier, Amsterdam, 514 p.

VENKATACHALA, B.S., 1981a, Differentiation of amorphous organic types in sediments, in: BROOKS, J. (Ed.) **Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration.** academic Press, London, p. 177-200.

VOLKMAN, J. K .; MAXWELL, J.R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers: In: JOHNS, R.B. (Ed.). **Biological markers in the sedimentary record.** New York: Elsevier, p. 1-42.

WALL, D. et al. 1977, The environmental and climatic distribution of dinoflagellate cysts in modern marine sediments from regions in the north and south Atlantic oceans and adjacent seas. **Marine Micropaleontology.**, v.2, p.121-200.

WAPLES, D.W.; MACHINARA, T. 1985. Leg 80 shipboard organic geochemistry, in Initial Report of the Deep Sea Drilling project (eds P.C. de Graciannsky, C.W. Poag et al.), US Government Printing Office, Washington DC, 80 (2), p 949-68.

_____.1991. Biomarkers for geologist – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. **Tulsa: American Association of petroleum Geologist,** 91 p. (AAPG Methods in Exploration, 9).

WHITAKER, M.F.; GILES, M.R.; CANNON, S.J.C.,1992. Palinological review of the Brent Group, UK sector, North Sea, in Geology of the Brent Group. In: MORTON, A.C.; HASZELDINE, R.S.; GILES M.R.; BROWN, S. (Ed.). **Geological Society of London Special Publication,** v. 61, p. 169-202.

ANEXO I

Blanco G.M.B., 2012 – Tese de Doutorado

23	366-99	BJ-500-13	VB-BJ	Cifuentes	3945	0,25									
24	367-99	BJ-3-29	VB-BJ	Cifuentes	2197	1,18	0,29	5,57	0,66	414	25	472	56	8,44	0,05
25	369-99	BJ-3-66	VB-BJ	Cifuentes	3146	0,91	0,31	2,58	0,47	435	34	284	52	5,49	0,11
26	390-99	BJ-3-92	VB-BJ	Cifuentes	3786	1	0,37	3,7	0,78	419	37	370	78	4,74	0,09
27	392-99	BJ-3-101	VB-BJ	Cifuentes	4037	1,84	0,4	4,41	1,22	421	22	240	66	3,61	0,08
28	393-99	BJ-318-4	VB-BJ	Cifuentes	1522	3,21	6,61	24,58	1,01	408	206	766	31	24,34	0,21
29	394-99	BJ-318-6	VB-BJ	Cifuentes	1612	2,51	8,02	23,1	0,71	418	320	920	28	32,54	0,26
30	395-99	BJ-318-7	VB-BJ	Cifuentes	1642	0,82	0,27	1,21	0,67	390	33	148	82	1,81	0,18
31	396-99	BJ-321-2	VB-BJ	Cifuentes	1478	5,38	13,43	43,87	1,08	406	250	815	20	40,62	0,23
32	397-99	BJ-321-5	VB-BJ	Cifuentes	1565	2,08	6,25	12,6	0,66	412	300	606	32	19,09	0,33
33	398-99	BJ-321-6	VB-BJ	Cifuentes	1590	2,74	7,97	20,53	0,74	413	291	749	27	27,74	0,28
34	399-99	BJ-321-7	VB-BJ	Cifuentes	1618	6,13	20,8	51,6	1,62	418	339	842	26	31,85	0,29
35	400-99	BJ-238 A-3	VB-BJ	Cifuentes	1823	0,8	2,39	3,93	0,67	414	299	491	84	5,87	0,38
36	401-99	BJ-238 A-6	VB-BJ	Cifuentes	1860	4,66	13,98	34,27	0,93	411	300	735	20	36,85	0,29
37	402-99	BJ-238A-7	VB-BJ	Cifuentes	1900	3,27	7,46	28,41	0,73	407	228	869	22	38,92	0,21
38	403-99	PE-2-13	PE-YU	Cifuentes	1863	0,73	0,16	3,15	0,61	419	22	432	84	5,16	0,05
39	405-99	PE-2-20	PE-YU	Cifuentes	2286	1,23	1,25	6,51	0,67	417	102	529	54	9,72	0,16
40	406-99	PE-2-24	PE-YU	Cifuentes	2682	0,41									
41	407-99)	PE-2-34	PE-YU	Cifuentes	3621	1,97	0,14	15,47	0,59	423	7	785	30	26,22	0,01
42	408-99	PE-2-36	PE-YU	Cifuentes	3952,2	4	1,46	19,38	0,93	424	37	485	23	20,84	0,07
43	409-99	PE-3-2	PE-YU	Cifuentes	1684	3,06	7,12	28,42	0,61	411	233	929	20	46,59	0,2
44	410-99	PE-3-4	PE-YU	Cifuentes	1868	0,29									
45	411-99	PE-4-1	PE-YU	Cifuentes	1474	7,09	3,57	67,85	1,09	413	50	957	15	62,25	0,05
46	412-99	Yu-18-29	PE-YU	Cifuentes	2538,5	4,47	2,58	29,57	0,92	415	58	662	21	32,14	0,08
47	413-99	Yu-18-31(C)	PE-YU	Cifuentes	2590,6	0,93	0,13	8,15	0,57	427	14	876	61	14,3	0,02
48	414-99	Yu-18-32	PE-YU	Cifuentes	2612	3,04	3,05	17,88	0,79	420	100	588	26	22,63	0,15

Blanco G.M.B., 2012 – Tese de Doutorado

49	415-99	Yu-18-35	PE-YU	Cifuentes	2674	3,66	1,97	14,54	1,19	416	54	397	33	12,22	0,12
50	416-99	Yu-18-36	PE-YU	Cifuentes	2690	0,78	0,73	3,01	0,66	418	94	386	85	4,56	0,2
51	417-99	Yu-18-37	PE-YU	Cifuentes	2746	1,22	0,64	5,02	0,69	422	52	411	57	7,28	0,11
52	418-99	Yu-18-44	PE-YU	Cifuentes	3106	0,31									
53	489-99-a	Yu-18-46	PE-YU	Cifuentes	3152	3,87	4,22	23,92	1,29	409	109	618	33	18,54	0,15
54	419-99	Yu-20-9	PE-YU	Cifuentes	1924	1,9	1,93	14,31	0,7	413	102	753	37	20,44	0,12
55	420-99	Yu-20-11	PE-YU	Cifuentes	2090	2,85	2,13	14,3	0,79	404	75	502	28	18,1	0,13
56	421-99	Yu-20-12 (PE-YU	Cifuentes	2135	0,73	0,27	3,46	0,64	413	37	474	88	5,41	0,07
57	422-99-a	Yu-20-14a	PE-YU	Cifuentes	2165	0,79	0,28	4,99	0,72	414	35	632	91	6,93	0,05
58	422-99-b	Yu-20-14b	PE-YU	Cifuentes	2168	5,07	2,14	23,33	1,32	403	42	460	26	17,67	0,08
59	423-99	Yu-20-27	PE-YU	Cifuentes	2443,5	2,28	0,98	16,34	0,85	418	43	717	37	19,22	0,06
60	424-99	Yu-20-28	PE-YU	Cifuentes	2520	0,13									
61	425-99	Yu-20-36	PE-YU	Cifuentes	3180	0,26									
62	426-99	Yu-20-38	PE-YU	Cifuentes	3287	2,29	0,43	20,89	0,65	416	19	912	28	32,14	0,02
63	427-99-a	Yu-20-45 a	PE-YU	Cifuentes	3557	0,6	0,11	0,44	0,62	418	18	73	103	0,71	0,2
64	427-99-b	Yu-20-45b	PE-YU	Cifuentes	3557	0,97	0,26	2,1	0,96	416	27	216	99	2,19	0,11
65	428-99 (C)	LP-21-4	Varadero	Cifuentes	1804	0,34									
66	429-99	LP-21-5	Varadero	Cifuentes	1961	0,2									
67	430-99-a	LP-21-6 a	Varadero	Constancia	2118	0,64	0,43	2,06	0,69	416	67	322	108	2,99	0,17
68	430-99-b	LP-21-6 b	Varadero	Constancia	2120	0,67	0,15	0,99	0,7	401	22	148	104	1,41	0,13
69	431-99	LP-21-7	Varadero	Cifuentes	2393	1,15	0,04	2,98	0,78	415	3	259	68	3,82	0,01
70	432-99	LP-21-8	Varadero	Cifuentes	2552	0,67	0,02	0,16	0,64	425	3	24	96	0,25	0,11
71	444-99	LPC-1-3	Varadero	Cifuentes	1503	0,33									
72	486-99	LPN-1-3	Varadero	Cifuentes	1600	1,2	0,48	0,63	0,79	401	40	53	66	0,8	0,43
73	438-99	Lit-1-14	Varadero	Cifuentes	3290	0,43									
74	440-99	Lit-1-15	Varadero	Cifuentes	3392	1,21	0,1	1,2	0,85	430	8	99	70	1,41	0,08

Blanco G.M.B., 2012 – Tese de Doutorado

75	433-99	Lit-3-8	Varadero	Cifuentes	2421,5	2,16	0,87	14,65	1,09	406	40	678	50	13,44	0,06
76	434-99	Lit-3-9	Varadero	Cifuentes	2500	0,97	0,16	4,53	0,65	405	16	467	67	6,97	0,03
77	435-99	Lit-3-10	Varadero	Cifuentes	2632	2,23	0,83	17,86	0,74	408	37	801	33	24,14	0,04
78	449-99-a	Mar-2-3 a	Varadero	Cifuentes	1503,5	2,67	1,51	19,82	1,1	401	57	742	41	18,02	0,07
79	449-99-b	Mar-2-3 b	Varadero	Cifuentes	1504	1,63	3,57	12,23	0,72	411	219	750	44	16,99	0,23
80	449-99-c	Mar-2-3 c	Varadero	Cifuentes	1505	2,71	4,11	22,59	0,87	417	152	834	32	25,97	0,15
81	348-99	Mar- 3 - 1	Varadero	Constancia	1450	5,84	8,08	49,9	0,91	413	138	854	16	54,84	0,14
82	446-99	Mar-3-4	Varadero	Cifuentes	1650	1,05	1,62	7,21	0,79	419	154	687	75	9,13	0,18
83	347-99	Mar- 3 - 5	Varadero	Cifuentes	1802	3,15	7,23	22,68	0,88	418	230	720	28	25,77	0,24
84	450-99	V-201-2	Varadero	Constancia	2728 (**)	0,38									
85	451-99	V-201-5	Varadero	Constancia	2859 (*)	1,12	0,79	1,62	0,94	414	71	145	84	1,72	0,33
86	452-99	V-201-6	Varadero	Constancia	2898 (*)	0,95	0,05	0,34	0,61	429	5	36	64	0,56	0,13
87	453-99-a	V-201-7	Varadero	Constancia	3000 (*)	0,41									
88	455-99	V-515-3	Varadero	Constancia	1909	3,56	5,78	31,94	0,79	410	162	897	22	40,43	0,15
89	456-99	V-101-7	Varadero	Constancia	2055 (**)	2,68	0,55	10,43	1,26	413	21	389	47	8,28	0,05
90	457-99	V-101-8	Varadero	Constancia	2060 (**)	4,37	0,65	18,14	1,69	408	15	415	39	10,73	0,03
91	458-99	V-101-9	Varadero	Constancia	2072 (*)	1,15	0,17	3,13	0,76	409	15	272	66	4,12	0,05
92	459-99	V-101-12	Varadero	Constancia	2115 (*)	1,27	0,22	0,94	1	415	17	74	79	0,94	0,19
93	460-99	V-101-13	Varadero	Constancia	2145 (*)	0,52	0,19	0,52	0,42	422	37	100	81	1,24	0,27
94	464-99	V-31-10	Varadero	Constancia	2122 (**)	0,13									
95	465-99	V-31-11	Varadero	Constancia	2196 (*)	2,41	1,35	12,65	1,06	409	56	525	44	11,93	0,1
96	466-99	V-31-13	Varadero	Constancia	2333 (*)	0,9	0,48	1,68	0,95	423	53	187	106	1,77	0,22
97	467-99	V-31-14	Varadero	Constancia	2335,5 (*)	1,01	0,31	0,91	0,92	415	31	90	91	0,99	0,25
98	468-99	V-12-41	Varadero	Constancia	1953,6 (*)	0,28									
99	473-99	Mj-21-5	Varadero	Cifuentes	2055	0,63	0,23	2,72	0,64	417	37	432	102	4,25	0,08
100	476-99	Mj-21-9	Varadero	Cifuentes	2950	0,94	0,5	4,48	0,75	422	53	477	80	5,97	0,1

101	478-99	Mj-21-12		Cifuentes	3250	1,28	1,7	7,83	0,79	421	133	612	62	9,91	0,18
102	479-99	Mj-21-13		Cifuentes	3379	0,44									
103	490-99	Mj-21-11		Cifuentes	3100	2,64	0,65	11,97	0,88	418	25	453	33	13,6	0,05
104	480-99-a	MM-1-3 a		Constancia	1886 (**)	0,43									
105	480-99-b	MM-1-3 b		Constancia	1886 (**)	1,5	0,64	0,6	0,93	400	43	40	62	0,65	0,52
106	481-99	MM-1-4		Constancia	2125 (*)	1,62	0,84	2,07	1,21	412	52	128	75	1,71	0,29
107	482-99	MM-2-2		Constancia	1724 (**)	1,65	1,64	13,28	0,72	410	99	805	44	18,44	0,11
108	483-99	MM-2-3		Constancia	1840 (**)	2,97	0,87	22,5	1,09	401	29	758	37	20,64	0,04
109	484-99	MM-2-4		Constancia	1860 (*)	1,17	0,59	2,41	0,86	406	50	206	74	2,8	0,2
110	485-99	MM-2-5		Constancia	1887(*)	1,66	2,82	4,68	1,04	399	170	282	63	4,5	0,38
111	491-99	Cpy IX-17		Cifuentes	1714	0,28									
112	492-99-a	Cpy IX-20 a		Cifuentes	1753	0,55	0,1	1,74	0,57	419	18	316	104	3,05	0,05
113	492-99-b	Cpy IX-20 b		Cifuentes	1756	1,3	1,96	6,6	1,05	411	151	508	81	6,29	0,23
114	493-99	Cpy IX-27		Cifuentes	1865	1,09	0,38	0,97	0,83	414	35	89	76	1,17	0,28
115	494-99	Cpy IX-31		Constancia	1935	1,47	0,71	5,52	1,04	419	48	376	71	5,31	0,11

Áreas: Via Blanca – Boca de Jaruco (VB-BJ); Yumuri-Puerto Escondido (Yu-PE); Lit, LP, LPC, LPN, MM, Mar, Mj, V, Cpy – Varadero.

(*) Amostras da porção inferior

(**) Amostras da porção superior

Tabela. 5.2 - Distribuição do número total de amostras com a litologia total, profundidade, idade, valores do índice de hidrogênio e teor de COT das amostras nos três campos petrolíferos; Via Blanca (VB)-Boca de Jaruco (BJ); Puerto Escondido (PE)-Yumuri (YU) e Varadero, para as formações Cifuentes

e Const ancia.	Codigo	Sondagem	Formação	Prof. (m)	Litologia Dominante	Idade	COT wt. %	IH mg HC/g COT
1	349-99	VB-102-5	Cifuentes	2056	carbonato	J ₃ K	1,92	819
2	351-99	VB-102-7	Cifuentes	2085	carbonato	J ₃ K	0,95	435
3	352-99	VB-102-8	Cifuentes	2121	carbonato	J ₃ K	2,07	654
4	353-99	VB-103-7	Cifuentes	2088	carbonato	J ₃ T	7,1	993
5	354-99	VB-103-9	Cifuentes	2097	carbonato	J ₃ T	0,88	769
6	355-99	VB-103-10	Cifuentes	2098,3	carbonato	J ₃ T	6,77	998
7	357-99	VB-103-12 a	Cifuentes	2107,5	carbonato	J ₃ T	5,96	939
8	357-99-2	VB-103-12 b	Cifuentes	2108	carbonato	J ₃ T	4,32	872
9	357-99-3	VB-103-12 c	Cifuentes	2110	carbonato	J ₃ T	5,39	854
10	358-99	VB-104-3	Cifuentes	2156	carbonato	J ₃ K	9,91	841
11	359-99	VB-104-5	Cifuentes	2172	carbonato	J ₃ K	6,53	743
12	487-99-a	VB-100-4 a	Cifuentes	2172	carbonato	J ₃	0,18	-
13	487-99-b	VB-100-4 b	Cifuentes	2180	carbonato	J ₃	4,87	880
14	488-99 a	VB-100-6	Cifuentes	2900	carbonato	J ₃	0,95	469
15	488-99-b	VB-101-9	Cifuentes	2194	carbonato	J ₃ K	0,5	180

16	360-99	BJ-500-7	Cifuentes	3534	carbonato	J ₃ K	0,46	-
17	361-99	BJ-500-8	Cifuentes	3563	carbonato	J ₃ K	0,34	-
18	362-99	BJ-500-9	Cifuentes	3638	carbonato	J ₃ K	0,21	-
19	489-99-b	BJ-500-9	Cifuentes	3640	carbonato	J ₃ K	1,76	515
20	363-99	BJ-500-10	Cifuentes	3740	carbonato	J ₃ K	0,25	-
21	364-99	BJ-500-11	Cifuentes	3861	carbonato	J ₃ K	0,52	563
22	365-99	BJ-500-12	Cifuentes	3936	Dolomita	J ₃ K	0,16	-
23	366-99	BJ-500-13	Cifuentes	3945	carbonato	J ₃ K	0,25	-
24	367-99	BJ-3-29 (C)	Cifuentes	2197	carbonato	J ₃ K	1,18	472
25	369-99	BJ-3-66	Cifuentes	3146	carbonato	J ₃ K	0,91	284
26	390-99	BJ-3-92 (C)	Cifuentes	3786	carbonato	J ₃ K	1	370
27	392-99	BJ-3-101(C)	Cifuentes	4037	carbonato	J ₃ K-OX?	1,84	240
28	393-99	BJ-318-4	Cifuentes	1522	carbonato	J ₃ T	3,21	766
29	394-99	BJ-318-6	Cifuentes	1612	carbonato	J ₃ T	2,51	920
30	395-99	BJ-318-7	Cifuentes	1642	Carbonato	J ₃ T	0,82	148
31	396-99	BJ-321-2	Cifuentes	1478	carbonato	J ₃ T ³	5,38	815
32	397-99	BJ-321-5	Cifuentes	1565	carbonato	J ₃ T	2,08	606
33	398-99	BJ-321-6	Cifuentes	1590	carbonato	J ₃ T	2,74	749
34	399-99	BJ-321-7	Cifuentes	1618	carbonato	J ₃ T	6,13	842
35	400-99	BJ-238 A-3	Cifuentes	1823	carbonato	J ₃	0,8	491

36	401-99	BJ-238 A-6	Cifuentes	1860	carbonato	J ₃ T	4,66	735
37	402-99	BJ-238A-7	Cifuentes	1900	carbonato	J ₃ T	3,27	869
38	403-99	PE-2-13	Cifuentes	1863	carbonato	J ₃ K-T	0,73	432
39	405-99	PE-2-20	Cifuentes	2286	carbonato	J ₃ K-T	1,23	529
40	406-99	PE-2-24	Cifuentes	2682	carbonato	J ₃ K	0,41	-
41	407-99)	PE-2-34 (C	Cifuentes	3621	carbonato	J ₃ K-T	1,97	785
42	408-99	PE-2-36 (C)	Cifuentes	3952,2	carbonato	J ₃ K-T	4	485
43	409-99	PE-3-2 (C)	Cifuentes	1684	carbonato	J ₃ T	3,06	929
44	410-99	PE-3-4	Cifuentes	1868	carbonato	J ₃ PB	0,29	-
45	411-99	PE-4-1	Cifuentes	1474	carbonato	J ₃ PB	7,09	957
46	412-99	Yu-18-29	Cifuentes	2538,5	carbonato	J ₃ K	4,47	662
47	413-99	Yu-18-31(C)	Cifuentes	2590,6	carbonato	J ₃ K	0,93	876
48	414-99	Yu-18-32	Cifuentes	2612	carbonato	J ₃ K	3,04	588
49	415-99	Yu-18-35 (C)	Cifuentes	2674	carbonato	J ₃ K	3,66	397
50	416-99	Yu-18-36 (C)	Cifuentes	2690	carbonato	J ₃ K	0,78	386
51	417-99	Yu-18-37 (C)	Cifuentes	2746	carbonato	J ₃ K	1,22	411
52	418-99	Yu-18-44	Cifuentes	3106	carbonato	J ₃ K	0,31	-
53	489-99-a	Yu-18-46 (C)	Cifuentes	3152	carbonato	J ₃ K	3,87	618
54	419-99	Yu-20-9	Cifuentes	1924	carbonato	J ₃ T ²	1,9	753
55	420-99	Yu-20-11 (C)	Cifuentes	2090	carbonato	J ₃ T ²	2,85	502

56	421-99	Yu-20-12 (C)	Cifuentes	2135	carbonato	J ₃ K-T	0,73	474
57	422-99-a	Yu-20-14a	Cifuentes	2165	carbonato	J ₃ K-T	0,79	632
58	422-99-b	Yu-20-14b	Cifuentes	2168	carbonato-argilita	J ₃ K-T	5,07	460
59	423-99	Yu-20-27	Cifuentes	2443,5	carbonato	J ₃ T ³	2,28	717
60	424-99	Yu-20-28	Cifuentes	2520	Carbonato Rec.	J ₃ T ³	0,13	-
61	425-99	Yu-20-36	Cifuentes	3180	carbonato	J ₃ K-T	0,26	
62	426-99	Yu-20-38	Cifuentes	3287	carbonato	J ₃ K	2,29	912
63	427-99-a	Yu-20-45 a	Cifuentes	3557	Arenito argiloso	J ₃ K	0,6	73
64	427-99-b	Yu-20-45b	Cifuentes	3560	carbonato	J ₃ K	0,97	216
65	428-99	LP-21-4	Cifuentes	1804	carbonato	J ₃ K	0,34	-
66	429-99	LP-21-5	Cifuentes	1961	carbonato- dolom.	J ₃ K	0,2	-
67	430-99-b	LP-21-6 a	Constancia	2118	carbonato	J ₃ K	0,64	322
68	430-99-a	LP-21-6 b	Constancia	2120	arenito argiloso	J ₃ K	0,67	148
69	431-99	LP-21-7	Cifuentes	2393	Carbonato arg.	J ₃ K	1,15	259
70	432-99	LP-21-8	Cifuentes	2552	arenito argiloso	J ₃	0,67	24
71	444-99	LPC-1-3	Cifuentes	1503	carbonato	J ₃ K-T	0,33	-
72	486-99	LPN-1-3	Cifuentes	1849	carbonato	J ₃	1,2	53
73	438-99	Lit-1-14	Cifuentes	3290	carbonato recristal.	J ₃ K	0,43	-
74	440-99	Lit-1-15	Cifuentes	3392	Carbonato arg.	J ₃ K	1,21	99
75	433-99	Lit-3-8	Cifuentes	2421,5	carbonato	J ₃ T ³	2,16	678

76	434-99	Lit-3-9	Cifuentes	2500	carbonato recristal.	J ₃ K	0,97	467
77	435-99	Lit-3-10	Cifuentes	2632	carbonato recristal.	J ₃ K-T	2,23	801
78	449-99-a	Mar-2-3 a	Cifuentes	1503,5	carbonato	J ₃ K-T	2,67	742
79	449-99-b	Mar-2-3 b	Cifuentes	1504	carbonato	J ₃ K-T	1,63	750
80	449-99-c	Mar-2-3 c	Cifuentes	1505	carbonato	J ₃ K-T	2,71	834
81	348-99	Mar- 3 - 1	Cifuentes	1450	carbonato	J ₃	5,84	854
82	446-99	Mar-3-4	Cifuentes	1650	carbonato	J ₃ T	1,05	687
83	347-99	Mar- 3 - 5	Cifuentes	1802	Carbonato	J ₃ K-T	3,15	720
84	450-99	V-201-2	Constancia	2728 (**)	carbonato recrist.-arg.	J ₃ K	0,38	-
85	451-99	V-201-5	Constancia	2859 (*)	Arenito- cimento calcário	J ₃ K	1,12	145
86	452-99	V-201-6	Constancia	2898 (*)	argila -arenito fino	J ₃ K	0,95	36
87	453-99-a	V-201-7	Constancia	3000 (*)	arenito fino	J ₃ OX	0,41	-
88	455-99	V-515-3	Cifuentes	1909	carbonato	J ₃ T	3,56	897
89	456-99	V-101-7	Constancia	2055	carbonato	J ₃ K	2,68	389
90	457-99	V-101-8	Constancia	2060	argilita calcária	J ₃ K	4,37	415
91	458-99	V-101-9	Constancia	2072	argilita calcária	J ₃ K	1,15	272
92	459-99	V-101-12	Constancia	2115	arenito fino- cimento carbonático	J ₃ K	1,27	74
93	460-99	V-101-13	Constancia	2145	arenito fino- cimento	J ₃ K	0,52	100

					carbonático			
94	464-99	V-31-10	Cifuentes	2122	carbonato	J ₃ K	0,13	-
95	465-99	V-31-11	Constancia	2196	pelito carbonático	J ₃ K	2,41	525
96	466-99	V-31-13	Constancia	2333	arenito fino-médio	J ₃ K-OX?	0,9	187
97	467-99	V-31-14	Constancia	2335,5	Arenito	J ₃ K-OX?	1,01	90
98	468-99	V-12-41	Constancia	1953,6	carbonato recrist	J ₃	0,28	-
99	473-99	Mj-21-5	Cifuentes	2055	carbonato	J ₃ K	0,63	432
100	476-99	Mj-21-9	Cifuentes	2950	carbonato	J ₃ K	0,94	477
101	478-99	Mj-21-12	Cifuentes	3250	carbonato	J ₃ K-T	1,28	612
102	479-99	Mj-21-13	Cifuentes	3379	carbonato recristal.	J ₃ K	0,44	-
103	490-99	Mj-21-11	Cifuentes	3100	carbonato	J ₃ K	2,64	453
104	480-99-a	MM-1-3 a	Constancia	1886	carbonato	J ₃ K	0,43	-
105	480-99-b	MM-1-3 b	Constancia	1890	arenito-argila	J ₃ K	1,5	40
106	481-99	MM-1-4	Constancia	2125	argilita-matéria Org.	J ₃ Ox	1,62	128
107	482-99	MM-2-2	Cifuentes	1724	Arg- carbonato	J ₃ T ³	1,65	805
108	483-99	MM-2-3	Cifuentes	1840	carbonato	J ₃ K	2,97	758
109	484-99	MM-2-4	Constancia	1860	argilas-arenito	J ₃ K	1,17	206
110	485-99	MM-2-5	Constancia	1887	argilas-arenito	J ₃ K	1,66	282
111	491-99	Cpy IX-17	Cifuentes	1714	carbonato	J ₃	0,28	-
112	492-99-a	Cpy IX-20 a	Cifuentes	1753	carbonato	J ₃	0,55	316

113	492-99-b	Cpy IX-20 b	Cifuentes	1756	carbonato	J ₃ K	1,3	508
114	493-99	Cpy IX-27	Cifuentes	1865	carbonato	J ₃	1,09	89
115	494-99	Cpy IX-31	Constancia	1935	argilas-arenito	J ₃ OX	1,47	376

Tabela 5.3 – Resultados da evolução térmica, determinada pela Tmax. da pirólise, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitritina nas amostras da Formação Cifuentes para a área Via Blanca-Boca de Jaruco.

Código	Sondagem	Prof. (m)	COT (wt.%)	Tmax.	ICE	Ro %	Fluor.	escala
349-99	VB-102-5	2056	1.92	409	3,5	-	A-L	4
351-99	VB-102-7	2085	0.95	413	3,0-3,5	-	Ac	4
352-99	VB-102-8	2121	2.07	414	2,5	-	L-Mc	5
353-99	VB-103-7	2088	7.1	407	2,5	-	L-Mc	5
354-99	VB-103-9	2097	0.88	411	-	-	-	4
355-99	VB-103-10	2098,3	6.77	416	-	-	-	5
357-99	VB-103-12 a	2107,5	5.96	413	-	-	-	5
357-99-2	VB-103-12 b	2108	4.32	410	-	-	-	5
357-99-3	VB-103-12 c	2110	5.39	418	-	-	-	5
358-99	VB-104-3	2156	9.91	421	-	-	-	5
359-99	VB-104-5	2172	6.53	419	2,5	-	A-L	4
487-99-a	VB-100-4 a	2172	0.18	-	2,0	-	A	3
487-99-b	VB-100-4 b	2180	4.87	405				5
488-99 a	VB-100-6	2900	0.95	410	3,0	-	A-L	4
488-99-b	VB-101-9	2194	0.5	417	3,0	-	A-M	3
360-99	BJ-500-7	3534	0.46	-	-	-	Ac	3
361-99	BJ-500-8	3563	0.34	-	2,0	-	A-L	3
362-99	BJ-500-9	3638	0.21	-	4,0		A	3
489-99-b	BJ-500-9	3640	1.76	417				5
363-99	BJ-500-10	3740	0.25	-	3,5	-	Am	3
364-99	BJ-500-11	3861	0.52	425	3,5		A-L	5
365-99	BJ-500-12	3936	0.16	-	-	-	L op	3
366-99	BJ-500-13	3945	0.25	-	3,5	-	Lop	3
367-99	BJ-3-29 (C)	2197	1.18	414	6,5	0.525	L-M	4
369-99	BJ-3-66	3146	0.91	435	5.5-6	-		3
390-99	BJ-3-92 (C)	3786	0.91	419	4.5-5.0	0.588	A-L	4
392-99	BJ-3-101(C)	4037	1.8	421	4,0-4,5	0.589		4
393-99	BJ-318-4	1522	3.21	408	2,5-3,0	-	L-Mc	4

394-99	BJ-318-6	1612	2.51	418	2,0-2,5	0.596	A	5
395-99	BJ-318-7	1642	0.82	390	-	-	M	3
396-99	BJ-321-2	1478	5.38	406	3,0	-	Le-M	5
397-99	BJ-321-5	1565	2.08	412	3,0	-	Le-M	5
398-99	BJ-321-6	1590	2.74	413	4,0-4,5	-	Mm	5
399-99	BJ-321-7	1618	6.13	418	-	-	-	5
400-99	BJ-238 A-3	1823	0.8	414	4,0-4,5	-	Mm	4
401-99	BJ-238 A-6	1860	4.66	411	-	0.738	L-M	5
402-99	BJ-238A-7	1900	3.27	407	-	-	-	-

BJ-VB= Boca de Jaruco-Via Blanca

Tabela 5.4 – Parâmetros de Maturação na área de Yumuri-Puerto Escondido, Formação Cifuentes, determinada pela Tmax. Da pirólise, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitrinita.

Código	Sondagem	Prof. (m)	Tmax.	ICE	Ro%	Fluor.	Escala
403-99	PE-2-13	1863	419	3-3,5	-	Mm	3
405-99	PE-2-20	2286	417	3-3,5	-	Me	3
406-99	PE-2-24	2682	-	2,5-3,0	-	L-M	4
407-99)	PE-2-34	3621	423	3,5	0.437	Me	3
408-99	PE-2-36	3952,2	424	5,0-5,5	0.515	Me	3
409-99	PE-3-2	1684	411	4,0-4.5	0.626	Mm	3
410-99	PE-3-4	1868	-	3,0-3,5	-	Lc-Mc	3
411-99	PE-4-1	1474	413	3,0	-	A	6
412-99	Yu-18-29	2538,5	415	3,5-4,0	-	Mc-Me	4
413-99	Yu-18-31	2590,6	427	4,0	0.618	Me	4
414-99	Yu-18-32	2612	420	3,5-4,0	-	A-L	4
415-99	Yu-18-35	2674	416	5.0	0.526		3
416-99	Yu-18-36	2690	418	3.5	0.367 betume	M	3
417-99	Yu-18-37	2746	422	-	0.575	Me	3
418-99	Yu-18-44	3106	-	4.0		M	3
489-99-a	Yu-18-46	3152	409	3.5-4.0	-	L-Mc	4
419-99	Yu-20-9	1924	413	3.0-4.0	0.541	Me	3
420-99	Yu-20-11	2090	404	4.0-5.0	0.571	NF	5
421-99	Yu-20-12	2135	413	3.5-4.0	0.517	M	2-3
422-99-a	Yu-20-14a	2165	414	-	0.629	M	4
422-99-b	Yu-20-14b	2168	403	-	0.543	A-L	6
423-99	Yu-20-27	2443,5	418	-	0.523	Le-M	5
424-99	Yu-20-28	2520	-	-	-	-	-
425-99	Yu-20-36	3180	-	-	-	M	2
426-99	Yu-20-38	3287	416	4.0-4.5	0.687	A-L	4
427-99-a	Yu-20-45 a	3557	418	6.0-6.5	0.645	M	2
427-99-b	Yu-20-45b	3557	416	4.0-5.5	0.561	L-M	5

Yu-PE= Yumuri-Puerto Escondido

Tabela 5.5 - Parâmetros de Maturação na área de Varadero, Formação Cifuentes, determinada pela Tmax. de Pirólise Rock-Eval, Índice de Coloração dos esporos e Reflectância da Vitrinita.

Código	Sondagem	Prof. (m)	COT (wt.%)	Tmax.	ICE	Ro%	Fluor.	Escala
428-99	LP-21-4	1804	0.34	-	3.5	-	Me	2
429-99	LP-21-5	1961	0.2	-	-	-	-	-
431-99	LP-21-7	2393	1.15	415	4.0	0.575	A-L	5
432-99	LP-21-8	2552	0.67	425	3.0-3.5	0.48	A-Lc	1
444-99	LPC-1-3	1503	0.33	-	-	-	-	-
486-99	LPN-1-3	1600	1.2	401	3.0	-	A-L-Mc	4
438-99	Lit-1-14	3290	0.43	-	3.5-4.0	0.41	M	3
440-99	Lit-1-15	3392	1.21	430	4.0	0.47	M	1
433-99	Lit-3-8	2421,5	2.16	406	3.5-4.0	-	Mm	3
434-99	Lit-3-9	2500	0.97	405	-	-	Mm	3-4
435-99	Lit-3-10	2632	2.23	408	-	-	Mm	3-4
449-99-a	Mar-2-3 a	1503,5	2.67	401	-	-	M	3-4
449-99-b	Mar-2-3 b	1504	1.63	411	3.0-3.5	-	M	3-4
449-99-c	Mar-2-3 c	1505	2.71	417	-	-	M-L	3-4
348-99	Mar- 3 - 1	1450	5.84	413	4.0	-	M	3-4
446-99	Mar-3-4	1650	1.05	419	2.5	-	M	3-4
347-99	Mar- 3 - 5	1802	3.15	418	2.5	-	Me	3-4
455-99	V-515-3	1909	3.56	410	3.0	-	M	4
482-99	MM-2-2	1724	1.65		3.5-4.0	0.533	A-Mc	5
483-99	MM-2-3	1840			-	-	L-Mc	5

V= Varadero (LPN= Litoral Pedraplen Norte, Litoral, MM=Marbella Mar

Tabela 5.6– Parâmetros de Maturação na área de Varadero, Formação Constancia, determinada pela Tmax. da pirólise Rock-Eval, Índice de Coloração dos esporos, Reflectância da Vitrinita e fluorescência da matéria orgânica.

Código	Sondagem	Prof. (m)	COT (wt.)	Tmax.	ICE	Ro%	Fluor.	Escala
430-99-b	LP-21-6 b	2120	0.67	416	5.0-5.5	-	NF	1
430-99-a	LP-21-6 a	2118	0.64	401	3.5	-	A	5
450-99	V-201-2	2728 (**)	0.38	-	3.5-4.0	-	M	5
451-99	V-201-5	2859 (*)	1.12	414	3.3-4.0	-	Lê-M	3
452-99	V-201-6	2898 (*)	0.95	429	3.5-4.0	0.473	M	1
453-99-a	V-201-7	3000 (*)	0.41	-	-	0.480	M	3
454-99	V-201-4	2123-28	1.73	426	4.0-5.0	0.532	NF	1
456-99	V-101-7	2055	2.68	413	3.0-3.5	0.521	A	6
457-99	V-101-8	2060	4.37	408	2.5-3.5	0.452	Am	5
458-99	V-101-9	2072	1.15	409	5.0-6.0	0.519	Lm-M	4
459-99	V-101-12	2115	1.27	415	4.0-5.5	-	NF	1
460-99	V-101-13	2145	0.52	422	3.5-4.0	0.418	NF	1
464-99	V-31-10	2122	0.13	-	-	-	-	-
465-99	V-31-11	2196	2.41	409	5.0	-	A-Lc-M	5
466-99	V-31-13	2333	0.9	423	4.5-5.0	0.534	NF	1
467-99	V-31-14	2335,5	1.01	415	4.0	0.454	A-M	2
468-99	V-12-41	1953,6	0.28	-	2.5-3.0	0.523	A	4
480-99-a	MM-1-3 a	1886	0.43	-	3.5-4.0	0.397	Le	3
480-99-b	MM-1-3 b	1886	1.5	400	4.0	-	A	5
481-99	MM-1-4	2125	1.62	412	4.0-5.5	0.532	NF	1
483-99	MM-2-3	1840	2.97	401	4.0-5.0	0.448	L-Mc	5
484-99	MM-2-4	1860	1.17	406	5.5-6.0	0.588	Le-M	4
485-99	MM-2-5	1887	1.66	399	5.0-5.5	-	L-M	1
494-99	Cpy IX-31	1935	1.47	419	3.5	-	M	2

V= Varadero (LPN= Litoral Pedraplen Norte, MM=Marbella Mar, MJ= Majaguillar

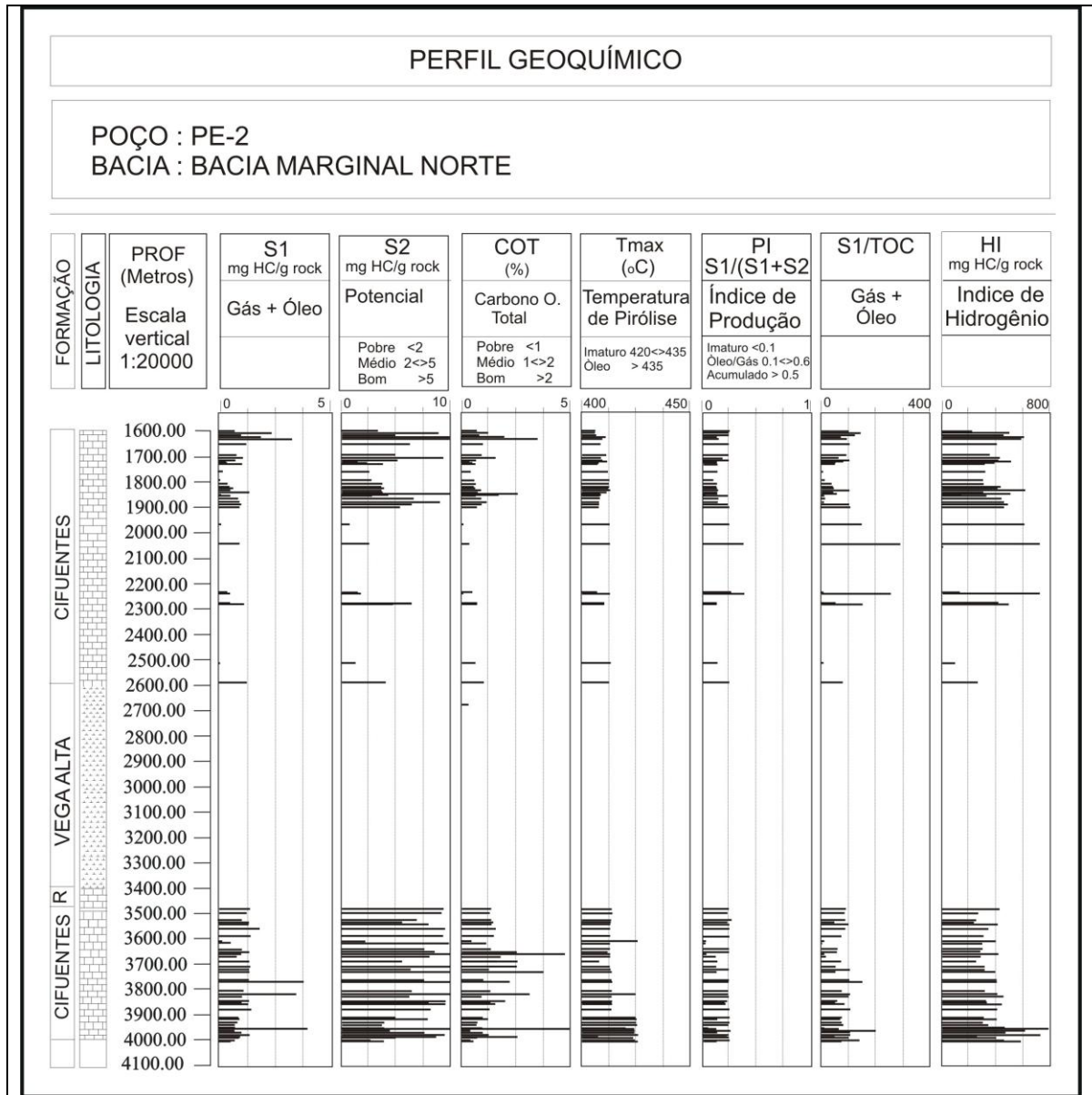


Figura 5.12 – Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes no poço Puerto Escondido 2 (PE-2). Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.

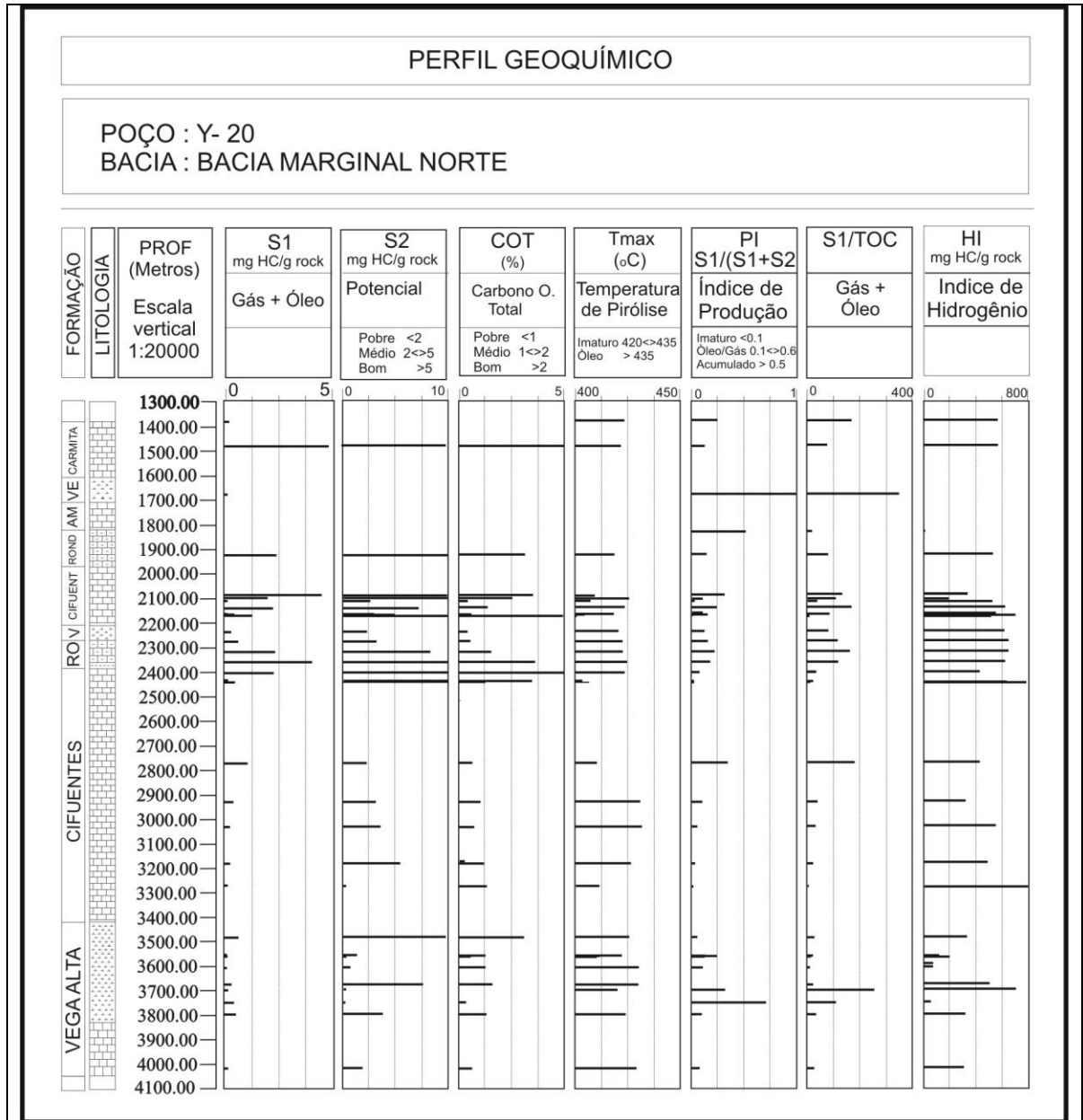


Figura 5.13 – Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes no poço Yumuri 20 (Yu-20). Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.

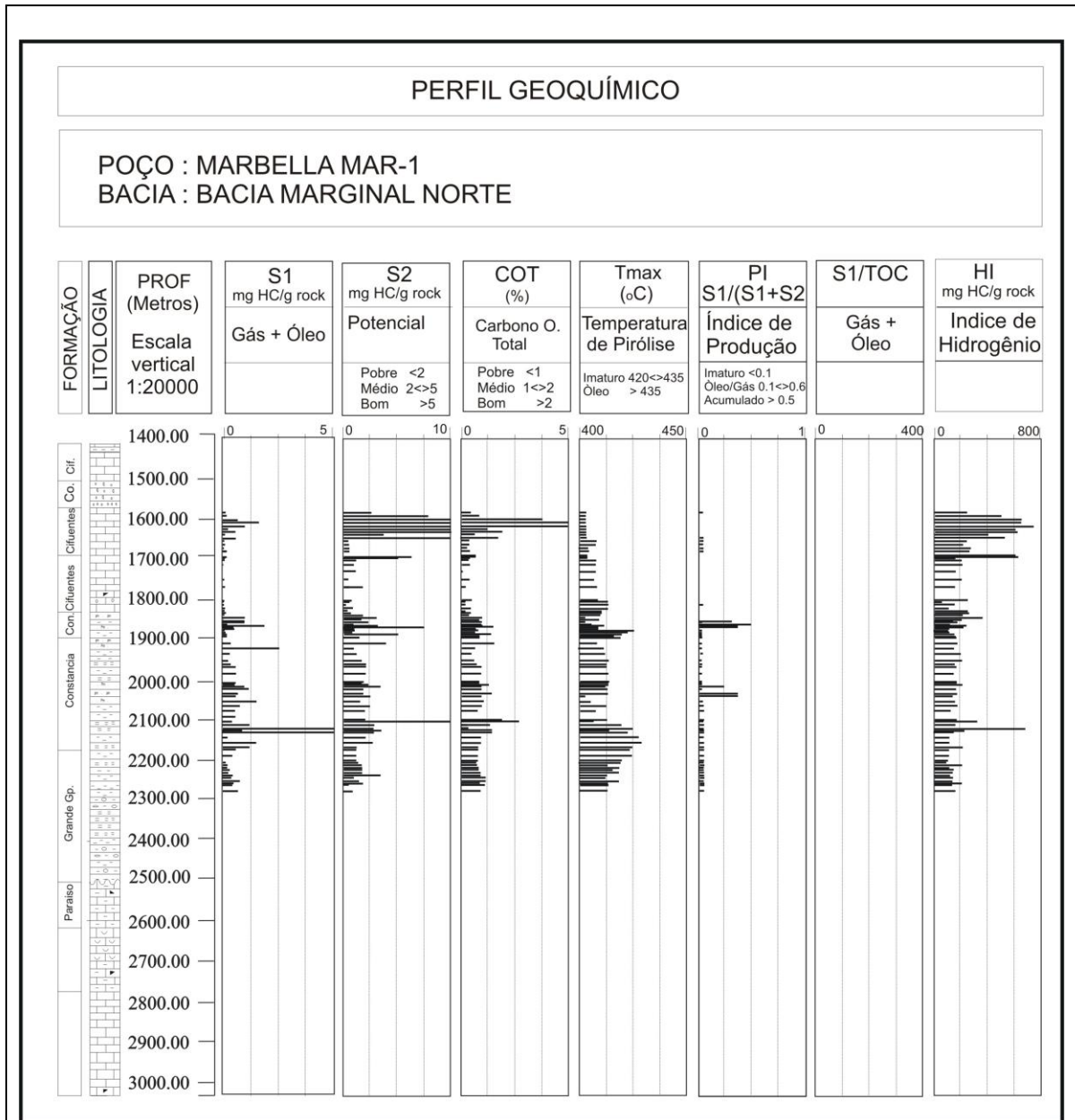


Figura 5.14 – Perfil geoquímico dos parâmetros de Pirólise Rock-Eval da Formação Cifuentes e Constancia no poço Marbella Mar -1. Complementado com análises realizadas no Centro de pesquisa do petróleo (CEINPET; López *et al.*, 1999), Cuba.

Tabela 5.7 – Média percentual dos principais constituintes da matéria orgânica particulada em cada um dos agrupamentos identificados na análise de agrupamento do *modo-Q*. MOA, matéria orgânica amorfa; FOE: fitoclastos opacos equidimensionais; FOA: fitoclastos opacos alongados; FNOP: fitoclastos não opacos; PALC: palinóforos continentais; PALM: palinóforos marinhos.

No. Amostra	Poço	MOA%	FOE	FOA	FNOP	PALC	PALM
<i>Agrupamento1</i>							
FORMAÇÃO CIFUENTES							
355-99	VB103-10	99	0	0	0	0	1
357(1)-99	VB103-12a	97	0	0	0	2	0
357(2)-99	VB103-12b	99	0	0	0	0	1
398-99	BJ-321-6	64	0	0,6	0	29	6
394-99	BJ-318-6	93	0,2	0	0	0	0,6
396-99	BJ-321-2	97,2	0	0	0	0	0,6
397-99	BJ-321-5	95	0	0	0	4	1
401-99	BJ-238A-6	100	0	0	0	0	0
487b-99	VB-100-4b	98	0	0	0	2	0
420-99	Yu20-11	100	0	0	0	0	0
433-99	Lit3-8	98	0	0	0,4	1,6	0
348-99	Mar3-1	99	0,2	0,2	0,2	0,4	0
405-99	PE-2-20	99,8	0	0,2	0	0	0
407-99	PE-2-34	99,8	0	0,2	0	0	0
412-99	Yu18-29	100	0	0	0	0	0
414-99	Yu18-32	98,8	0	0	0	0	1
415-99	Yu18-35	98	0	0	0	0,4	0
416-99	Yu18-36	100	0	0	0	0	0
417-99	Yu18-37	100	0	0	0	0	0
422a-99	Yu20-14a	100	0	0	0	0	0
422b-99	Yu20-14b	92	0	0	0,2	0,2	0
411-99	PE4-1	100	0	0	0	0	0
449a-99	Mar2-3a	100	0	0	0	0	0
449b-99	Mar2-3b	98	0	0	0	2	0
449c-99	Mar2-3c	100	0	0	0	0	0
486-99	LPN1-3	99	0	0	0	1	0
360-99	BJ500-7	100	0	0	0	0	0
363-99	BJ500-10	99,4	0	0	0	0,6	0
488a-99	VB100-6	100	0	0	0	0	0
364-99	BJ500-11	100	0	0	0	0	0
365-99	BJ500-12	100	0	0	0	0	0
426-99	Yu20-38	100	0	0	0	0	0
446-99	Mar3-4	98	0	0	0	2	0
353-99	VB103-7	98	0	0,6	0	1,4	0
349-99	VB102-5	93,6	1,2	0	0,4	2,8	0
351-99	VB102-7	96	0	0,8	1,6	1,6	0
392-99	BJ3-101	86	0	0	0	3	14,4
403-99	PE2-13	87,6	0	0,2	0,2	0,8	2,8
408-99	PE2-36	92,8	0	0,2	0	0,6	6,4
419-99	Yu20-9	94	0	0	0	1	5
431-99	LP21-7	97	0	0	0	3	0
347-99	Mar3-5	90	0	0,6	2,8	4,8	0
Cont. Agrupamento1							
359-99	VB104-5	98	0	0	0	0,6	1,4

Média	96,62	1,6	0,083	0,13	1,46	0,95	
Influxo continental: 3,27;			Influxo marinho: 97,57				
No. Amostra	Poço	MOA%	FOE	FOA	FNONB	ESPOM	ESPOMM

Agrupamento 2

361-99	BJ500-8	91,2	0	0	0	8,2	0,8
390-99	BJ3-92	84,8	0	0	0	15	0
400-99	BJ238A-3	90,8	0	0	0,2	9	0,2
488b-99	VB101-9	83	0	0,4	0	17	0
489a-99	VB-100-6	100	0	0	0	0	0
430b-99	LP21-6b	89	0	0	1	10	0
Média		89,8	0	0,4	1,2	1,37	1
Influxo continental: 2,97				Influxo marinho: 93,77			

Agrupamento 3

428-99	LP21-4	60,6	0	0,4	20,2	1,2	0,2
440-99	Lit1-15	30,8	7,2	4,2	44,8	13	0
432-99	LP21-8	1,4	0,2	0,2	72	27,6	0,2
Média		30,9	7,4	1,6	45,66	13,9	0,13
Influxo continental: 68,56				Influxo marinho: 31,03			

Agrupamento 4

489b-99	BJ500-9	86	0	0	0	0	14
438-99	Lit1-14	70,6	0	2	0,6	7,8	19
473-99	MJ21-5	81,2	0	0	0	0	12,6
476-99	MJ21-9	77	0	0,2	1	3	13,2
Média		78,7	0	2,2	1,6	2,7	14,7
Influxo continental: 6,5				Influxo marinho: 93,4			

Agrupamento 5

352-99	VB102-8	24	12	5,2	40,4	16	3
367-99	BJ3-29	92	3,4	2,8	1,6	0	0
478-99	MJ21-12	79	2	2	3,6	2,4	8
MÉDIA		65	5,8	3,33	15,2	6,1	3,66
Influxo continental: 30,43				Influxo marinho: 68,66			

Agrupamento 6

398-99	BJ321-6	64	0	0,6	0	29	6
369-99	BJ3-66	57,4	2,8	0,8	19,6	19,2	0
427a-99	Yu20-45a	32,6	1,8	1,6	42,4	19	1
362-99	BJ500-9b	70,4	0,4	0,4	1	27,4	0
427b-99	Yu20-45b	75,8	0,4	1	1,8	20	1
Média		60,04	1,08	0,88	12,96	22,92	1,6
Influxo continental: 37,84				Influxo marinho: 61,64			

FORMAÇÃO CONSTANCIA**Agrupamento 1**

465-99	V31-11	93	1,6	0,8	3,4	2,4	0
468-99	V12-41	95	0	0	0	5	0
453-99	V201-7	100	0	0	0	0	0
494-99	Cpy1X-31	95	0	0,2	2	1,2	0
484-99	MM2-4	92	0,6	0	0	5,4	2
MÉDIA		95	0,4	0,2	1,08	2,8	0,4
Influxo continental: 4,48				Influxo marinho: 95,4			

Agrupamento 2

451-99	V201-5	72	2,4	1	16	7,8	0,8
456-99	V101-7	85	0	1	0	11	0
457-99	V101-8	82	0	1	0	16,6	0,2
458-99	V101-9	80	0,2	0,6	0	15	4
Média		79,75	0,65	0,9	4	12,6	1,25
Influxo continental: 18,15				Influxo marinho: 81			

Agrupamento 3

450-99	V201-2	72	0	0,4	0,4	12	15
480a-99	MM1-3a	60	0	0	26	0	11,4
Média		66	0	0,4	13,2	6	16,2
Influxo continental: 19,6				Influxo marinho: 82,2			

Agrupamento 4

460-99	V101-13	0	1	2,2	86,6	10	0
466-99	V31-13	37	3,2	1,6	48	10,2	0
480b-99	MM1-3b	5	0,2	0,8	82	11,2	0,2
481-99	MM1-4	0	3,2	4	77	15,4	0,2
485-99	MM2-5	1,2	3,8	0,4	81	13	0
Média		8,64	2,28	1,8	74,92	11,96	0,2
Influxo continental: 90,96				Influxo marinho: 8,84			

Agrupamento 5

452-99	V201-6	24	12	5,2	40,4	16	0
459-99	V101-12	0,8	2,2	7,6	46,6	29,6	2,6
467-99	V31-14	27,2	11	1,4	39,8	20	0,6
MÉDIA		17,33	8,4	4,73	42,26	21,86	1,06
Influxo continental: 77,28				Influxo marinho: 18,39			

Tabela 5.8 – Média percentual dos três grupos principais da matéria orgânica particulada das formações Cifuentes e Constancia e sua correlação com os parâmetros geoquímicos e de fluorescência da matéria orgânica.

No. Amostra	Poço	MOA%	Fitoclastos %	Palinomorfos %	COT %	Ind. Hidrogênio mg HC/g COT	Fluorescência da m.o. amorfa %
<i>Agrupamento1</i>							
FORMAÇÃO CIFUENTES							
355-99	VB103-10	99	0	0	6,77	998	5
357(1)-99	VB103-12a	97	0	2	5,96	939	5
357(2)-99	VB103-12b	99	0	0	4,32	872	5
398-99	BJ-321-6	64	0,6	29	2,74	749	4
394-99	BJ-318-6	93	0,2	0	2,51	920	5
396-99	BJ-321-2	97,2	0	0	5,38	815	5
397-99	BJ-321-5	95	0	4	2,08	606	5
401-99	BJ-238A-6	100	0	0	4,66	735	4
487b-99	VB-100-4b	98	0	2	4,87	880	5
420-99	Yu20-11	100	0	0	2,85	502	4
433-99	Lit3-8	98	0,4	1,6	2,18	678	5
348-99	Mar3-1	99	0,6	0,4	5,84	854	5
405-99	PE-2-20	99,8	0,2	0	1,23	529	4
407-99	PE-2-34	99,8	0,2	0	1,97	785	4
412-99	Yu18-29	100	0	0	4,47	662	4
414-99	Yu18-32	98,8	0	0	3,04	588	5
415-99	Yu18-35	98	0	0,4	3,66	397	3
416-99	Yu18-36	100	0	0	0,78	386	3
417-99	Yu18-37	100	0	0	1,22	411	3
422a-99	Yu20-14a	100	0	0	0,79	632	5
422b-99	Yu20-14b	92	0,2	0,2	5,07	460	5
411-99	PE4-1	100	0	0	7,09	957	6
449a-99	Mar2-3a	100	0	0	2,67	742	5
449b-99	Mar2-3b	98	0	2	1,63	750	4
449c-99	Mar2-3c	100	0	0	2,71	834	5
486-99	LPN1-3	99	0	1	1,2	53	3
360-99	BJ500-7	100	0	0	0,46	-	3
363-99	BJ500-10	99,4	0	0,6	0,25	-	3
488a-99	VB100-6	100	0	0	0,95	469	4
364-99	BJ500-11	100	0	0	0,52	563	5
365-99	BJ500-12	100	0	0	0,16	-	3
426-99	Yu20-38	100	0	0	2,29	912	6
446-99	Mar3-4	98	0	2	1,05	687	4
353-99	VB103-7	98	0,6	1,4	7,1	993	5
349-99	VB102-5	93,6	1,6	2,8	1,92	819	4
351-99	VB102-7	96	2,4	1,6	0,95	435	4
392-99	BJ3-101	86	0	3	1,84	240	4
403-99	PE2-13	87,6	0,4	0,8	0,73	432	4
408-99	PE2-36	92,8	0,2	0,6	4	485	3
419-99	Yu20-9	94	0	1	1,9	753	4
431-99	LP21-7	97	0	3	1,15	259	3
347-99	Mar3-5	90	3,4	4,8	3,15	720	4
358-99	VB104-3	99	0	0	9,91	841	5
Continuação da tabela 5.8							
359-99	VB104-5	98	0	0,6	6,53	743	5

Média		96,68	0,25	1,5	10,19	627,79	4,53
No. Amostra	Poço	MOA%	Fitoclastos	Esporomorfos	COT %	Ind. Hidrogênio mg HC/g COT	Fluorescência da m.o. amorfa

Agrupamento 2

361-99	BJ500-8	91,2	0	8,2	0,34	-	3
390-99	BJ3-92	84,8	0	15	1	370	4
400-99	BJ238A-3	90,8	0,2	9	0,8	491	4
488b-99	VB101-9	83	0,4	17	0,5	180	3
489a-99	VB-100-6	100	0	0	3,87	618	5
430b-99	LP21-6b	89	1	10	0,64	322	3
Média		89,8	0,26	9,8	1,19	330	3,66

Agrupamento 3

428-99	LP21-4	60,6	31,6	1,2	0,34	-	2
440-99	Lit1-15	30,8	87,8	13	1,21	99	2
432-99	LP21-8	1,4	72,4	27,6	0,67	24	2
Média		30,9	63,93	13,9	0,74	41	2

Agrupamento 4

489b-99	BJ500-9	86	0	0	1,76	515	4
438-99	Lit1-14	70,6	2,6	7,8	0,43	-	2
473-99	MJ21-5	81,2	0	0	0,63	432	4
476-99	MJ21-9	77	1,2	3	0,94	477	4
Média		78,7	1,26	2,7	0,66	303	3,33

Agrupamento 5

352-99	VB102-8	92	5	3	2,07	654	5
367-99	BJ3-29	92	7,8	0	1,18	472	4
478-99	MJ21-12	79	5,6	2,4	1,28	612	5
MÉDIA		87,6	6,13	1,8	1,51	579,3	4,6

Agrupamento 5b

398-99	BJ321-6	64	0,6	29	2,74	749	5
369-99	BJ3-66	57,4	23,2	19,2	0,91	284	3
427a-99	Yu20-45a	32,6	45,8	19	0,6	73	2
362-99	BJ500-9b	70,4	1,8	27,4	0,21	-	2
427b-99	Yu20-45b	75,8	3,2	20	0,97	216	3
Média		60,04	14,92	22,92	1,08	264	3

FORMAÇÃO CONSTANCIA

Agrupamento 1

465-99	V31-11	93	5,8	2,4	2,41	525	4
468-99	V12-41	95	0	5	0,28	-	3
453-99	V201-7	100	0	0	0,41	-	2
494-99	Cpy1X-31	95	2,2	1,2	1,47	376	3
484-99	MM2-4	92	0,6	5,4	1,17	206	3

Continuação da tabela 5.8

MÉDIA		95	0,4	2,8	1,14	221,4	3,2
--------------	--	-----------	------------	------------	-------------	--------------	------------

Agrupamento 2

451-99	V201-5	72	19,4	7,8	1,12	145	3
--------	--------	----	------	-----	------	-----	---

456-99	V101-7	85	1	11	2,68	389	5
457-99	V101-8	82	1	16,6	4,37	415	5
458-99	V101-9	80	0,8	15	1,15	272	4
Média		79,75	22,2	12,6	2,33	305,25	4,25

Agrupamento 3

450-99	V201-2	72	0,8	12	0,38	-	3
480a-99	MM1-3a	60	26	0	0,43	-	4
Média		66	13,4	6	0,40	-	3,5

Agrupamento 4

460-99	V101-13	0	89,8	10	0,52	100	1
466-99	V31-13	37	52,8	10,2	0,9	187	1
480b-99	MM1-3b	5	83	11,2	1,5	40	1
481-99	MM1-4	0	84,2	15,4	1,62	128	1
485-99	MM2-5	1,2	85,2	13	1,66	282	1
Média		8,64		11,96	1,24	147,4	

Agrupamento 5

452-99	V201-6	24	57,6	16	0,95	36	1
459-99	V101-12	0,8	56,4	29,6	1,27	74	1
467-99	V31-14	27,2	52,2	20	1,01	90	1
MÉDIA		17,33	55,4	21,86	1,07	66,6	

BJ-VB= Boca de Jaruco-Via Blanca; Yu-PE= Yumuri-Puerto Escondido; V= Varadero (LPN= Litoral Pedraplen Norte, MM=Marbella Mar, MJ= Majaguillar

424-99	-															
425-99	100															
426-99	100															
427-99 a	32.6	0.8	1.8	1.6	0.8	1.0		1.8	3.2	4.8	1.2	30.4		19.0	1.0	
427-99 b	75.8	0.4		1.0		0.2					0.6	1.0		20	1.0	
428-99	64.6	13.6		0.4						19.8			0.4	1.2	0.2	
429-99	-															
		Resin	Equid.	Lath	Fungos	Traqueíd.	Cortex	Cutícula	Pseudoamorra	Gelificad.	Fibroso	Traqueído sem pits	Membr.	Esporos e pólen	fito	Zóo.
430-99 a	94.8			0.2										1.0		
430-99 b	89.0											1.0		10.0		
431-99	97.0													3.0		
432-99	1.4		0.2	0.2	0.2							72.0		27.6	0.2	
444-99	-															
486-99	99.0													1.0		
438-99	80.6			2.0						0.2	0.4			11.8	25.0	
440-99	43.4		7.2	4.2		0.2	0.2	2.0	15.8	3.0		25.4		17.0		
433-99	98.0					0.4								1.6		
434-99	99.8													0.2		
435-99	99.8													0.2		
449-99 a	100															
449-99 b	98													2.0		
449-99 c	100															
446-99	98.0													2.0		
347-99	91.8	0.0		0.6					2.0	0.2	0.4	0.2		4.8		
348-99	99.0		0.2	0.2							0.2			0.4		
450-99	72.0			0.4		0.2						0.2		12	15	
451-99	84.4		2.4	1.0	0.2			1.2	12	2.0	1.0	0.4	2.6	0.2	7.8	0.6
452-99	24.2	0.2	0.2	12	5.2			3.0	8.4	2.0		28.8	0.2	16.0		
453-99-a	100															
455-99	95.6													2.4	2.0	

456-99	89.0		0.2											11.0		
457-99	80.0			1.0										18.6	0.2	
458-99	80.0		0.2	0.6										16.0	4.0	
459-99	0.6	0.8	0.2	2.2	7.6	0.6		12.4	1.4	4.2	0.6	8.0		48.4	2.6	
460-99	0	1.0	1.0	2.2		0.2		6.2	31	0.2		49		10.0		
464-99	100															
465-99	93.0		1.6	0.8					1.4			2.0		2.4		
466-99	37.4	0.2	3.2	1.6				0.6	3.6	0.6		49.0		10.2		
467-99	30.2		11.0	1.4	0.4	0.2		1.6	0.6	2.4		35.0		30		
468-99	95.0													5.0		
			Equid.	Lath	Fungos	Traqueíd.	Cortex	Cutícula	Pseudoamorfa	Gelificad.	Fibroso	Traqueído sem pits	Membr.	Esporos e pólen	fito	Zóo.
473-99	81.2														12.6	
476-99	77.0			0.2							0.8	0.2		3.0	17.2	
478-99	79.0		2.0	2.0		0.8						2.2	0.6	2.4	8.0	3.0
479-99	94.0					0.2						1.4		4.4	0.2	
490-99	98.0											0.2			1.2	
480-99 a	60.0				1.0					1.0		1.0		26.0	11.4	0.2
480-99 b	5.0		0.2	0.8	0.8	0.6		2.6			0.6	83.0		13.2	0.2	
481-99	0.0		3.2	4.0	0.6	0.6		1.0	1.2			76.0		15.4	0.2	
482-99	90.0	8.4		0.2	0.4									0.8	0.2	
483-99	92.8		5.2	2.6					2.0			0.2				
484-99	92.0		0.6											5.4	2.0	
485-99	1.6		3.8	0.4	0.4	0.2		0.8				82.0		13.0		
486-99	75.0		0.4					0.2				1.4		16.8	0.2	
491-99																
492-99 a																
492-99 b																
493-99																
494-99	98.0		9.0	0.2				1.0	0.6	0.2			0.2	1.2		
496-99	96.0													4.0		

Tabela 5.11 – Correlação das razões dos isoprenóides com os parâmetros de Carbono Orgânico Total, Matéria orgânica Amorfa e índice de Hidrogênio

Amostra	Poço	COT (%)	MOA (%)	IH mg HC/g COT	Pristano/Fitano	Prist/n-C17	Fit/n-C18
353-99	VB103-7	7,1	98	993	0,83	12,72	7,63
354	VB103-9	0,88	90	769	0,8	2	3,53
355-99	VB103-10	6,77	99	998	0,81	2,08	3,64
357(1)-99	VB103-12(1)	5,96	97	939	6,83	2,9	1,02
357(2)-99	VB103-12(2)	4,32	99	872	0,57	4,15	7,09
357(3)-99	VB103-12(3)	5,39	95	854	0,66	2,88	9,96
359-99	VB104-5	6,53	85	743	0,83	1,03	1,13
367-99	BJ3-29	1,18	92	472	0,5	1,13	1,38
390-99	BJ3-92	1	84,8	370	0,43	0,86	1,17
392-99	BJ3-101	1,84	86	240	0,53	1,31	2,11
394-99	BJ318-6	2,51	93	920	0,43	5,51	12,3
399-99	BJ321-7	6,13	nob.	842	0,53	5,85	22,28
401-99	BJ238A-6	4,66	100	735	0,28	3,41	4,31
407-99	PE2-34	1,97	99,8	785	0,71	0,5	0,58
408-99	PE2-36	4	92,8	485	0,6	0,18	0,3
409-99	PE3-2	3,06	99,6	929	0,5	0	0
413-99	Yu18-31	0,93	99,8	876	0,6	1	1
415-99	Yu18-35	3,66	98	397	0,5	1	1,33
416-99	Yu18-36	0,78	100	386	0,4	0,4	0,71
417-99	Yu18-37	1,22	100	411	0,27	0,5	1
489A-99	Yu18-46	3,87	82,8	618	0,7	1,33	2,09
420-99	Yu20-11	2,85	100	502	0,55	1	1,83
421-99	Yu20-12	0,73	98,2	474	0,57	1	1
422-99	Yu20-14b	5,07	92	460	0,5	1	1
423-99	Yu20-27	2,28	83,8	717	0,67	0,77	0,94
427-99	Yu20-45b	0,97	75	216	0,55	0,67	0,67
427-99	Yu20-45A	0,6	32,6	73	0,8	2	1,67
428-99	LP21-4	0,34	64,6	0	0,63	2	2,29
431-99	LP21-7	1,15	97	259	0,54	1,43	1,84
451-99	V201-5	1,12	84,4	145	0,57	0,54	1,28
452-99	V201-6	0,95	24	36	1,29	1,34	0,94
453-99	V201-7	0,41	100	0	0,5	0,72	0,91
455-99	V-515-3	3,56	95,6	897	0,62	1,14	1,63
457-99	V101-8	4,37	80	415	0,76	1,66	2,66
458-99	V101-9	1,15	80	272	0,54	1,29	1,7
459-99	V101-12	1,27	0,8	74	0,13	0,26	1,56
460-99	V101-13	0,52	0	100	0,6	1,38	2,19
468-99	V12-41	0,28	95	0	0,32	2,79	3,56
483-99	MM2-3	2,97	92,8	758	0,53	1,76	1,72
485-99	MM2-5	1,66	1,2	282	1,27	0,8	0,69
486-99	LPN1-3	1,2	75	53	0,53	1,32	1,62
487-99	VB100-4b	4,87	98	880	0,51	3,38	1,8
489-99	Yu18-46a	3,87	82,8	618	1,27	2,82	5,59
490-99	MJ21-11	2,64	98	453	1,69	0,99	0,75

Tabela 5.12 - Correlação das razões dos biomarcadores com os parâmetros de Carbono Orgânico Total (COT), Matéria Orgânica Amorfa (MOA) e Índice de Hidrogênio (mg HC/g COT).

Amostra	Poço	Formação	Prof. (m)	COT (%)	MOA (%)	IH mg HC/g COT	Gam/30 H	C29M/ H	C30M/ H	Hop/Es t	H29/H30	Tri/Penta	C35/C34
353-99	VB103-7	Cifuentes	2088	7,1	98	993	0,44	0,15	0,1	3,05	0,68	0,07	0
354-99	VB103-9	Cifuentes	2097	0,88	90	769	0,41	0,16	0,1	2,97	0,7	0,06	0
355-99	VB103-10	Cifuentes	2098,3	6,77	99	998	0,42	0,16	0,1	3,07	0,7	0,06	0
357(1)-99	VB103-12(1)	Cifuentes	2107,5	5,96	97	939	0,43	0,16	0,1	2,88	0,66	0,06	0
357(2)-99	VB103-12(2)	Cifuentes	2108	4,32	99	872	0,44	0	0,1	2,9	0,77	0,06	0
357(3)-99	VB103-12(3)	Cifuentes	2110	5,39	95	854	0,45	0	0	2,79	0,66	0,05	0
359-99	VB104-5	Cifuentes	2172	6,53	85	743	0,49	0,17	0,07	3,18	0,67	0,05	0
367-99	BJ3-29	Cifuentes	2197	1,18	92	472	0,93	0	0	4,46	0,4	0,05	1,04
390-99	BJ3-92	Cifuentes	3786	1	84,8	370	0,41	0	0	3,55	0,49	0,2	0,76
392-99	BJ3-101	Cifuentes	4037	1,84	86	240	0,16	0	0	1,45	0,55	0,11	1,28
394-99	BJ318-6	Cifuentes	1612	2,51	93	920	0,38	0	0	2,93	0,82	0,05	0
399-99	BJ321-7	Cifuentes	1618	6,13	nob.	842	0,36	0	0	2,9	1	0,06	0
401-99	BJ238A-6	Cifuentes	1860	4,66	100	735	0,38	0	0,12	2,68	0,8	0,05	0
407-99	PE2-34	Cifuentes	3621	1,97	99,8	785	0,25	0	0	3,39	0,76	0,26	1,43
408-99	PE2-36	Cifuentes	3952,2	4	92,8	485	0,25	0	0	5,65	1,13	0,09	1,65

409-99	PE3-2	Cifuentes	1684	3,06	99,6	929	0,39	0	0	4,59	0,72	0,11	1,27
413-99	Yu18-31	Cifuentes	2590,6	0,93	99,8	876	0,58	0	0	4,17	0,63	0,14	1,08
415-99	Yu18-35	Cifuentes	2674	3,66	98	397	0,19	0	0	2,92	0,61	0,11	1,41
416-99	Yu18-36	Cifuentes	2690	0,78	100	386	0,26	0	0	3,3	0,56	0,1	1,31
417-99	Yu18-37	Cifuentes	2746	1,22	100	411	0,59	0	0	3,3	0,52	0,13	1,07
489A-99	Yu18-46	Cifuentes	3152	3,87	82,8	618	0,12	0	0	1,81	0,34	0,05	1,13
420-99	Yu20-11	Cifuentes	2090	2,85	100	502	0,65	0	0	3,5	0,6	0,25	1,05
421-99	Yu20-12	Cifuentes	2135	0,73	98,2	474	0,73	0	0	3,62	0,6	0,16	1,07
422-99	Yu20-14b	Cifuentes	2168	5,07	92	460	0,69	0	0	3,74	0,5	0,11	1,12
423-99	Yu20-27	Cifuentes	2443,5	2,28	83,8	717	0,24	0	0	3,27	0,47	0,15	1,23
427-99	Yu20-45b	Cifuentes	3557	0,97	75	216	0,32	0	0	3,51	0,51	0,12	1,41
427-99	Yu20-45A	Cifuentes	3557,9	0,6	32,6	73	0,11	0	0	3,12	0,59	0,13	0,99
428-99	LP21-4	Cifuentes	1804	0,34	64,6	0	0,18	0	0	4,21	0,64	0,22	0,89
431-99	LP21-7	Cifuentes	2393	1,15	97	259	0	0,41	0	4,03	0,33	0,01	0
451-99	V201-5	Constancia	2859	1,12	84,4	145	0,14	0,24	0	1,13	0,67	0,09	0
452-99	V201-6	Constancia	2898	0,95	24	36	0,26	0	0	3,12	0,53	0,02	0
453-99	V201-7	Constancia	3000	0,41	100	0	0,27	0,16	0	1,74	0,87	0,04	0
455-99	V-515-3	Cifuentes	1909	3,56	95,6	897	0	0	0	2,5	0,89	0,06	0
457-99	V101-8	Constancia	2060	4,37	80	415	0	0,15	0,27	3,37	0,27	0,36	0

458-99	V101-9	Constancia	2072	1,15	80	272	0,79	0	0,24	2	0,41	0,09	0
459-99	V101-12	Constancia	2115	1,27	0,8	74	0,24	0,17	0,07	1,56	0,77	0,13	0
460-99	V101-13	Constancia	2145	0,52	0	100	0,18	0,2	0	1,34	0,79	0,43	0
468-99	V12-41	Constancia	1953,6	0,28	95	0	0,37	0,14	0	1,96	0,23	0,1	0
483-99	MM2-3	Constancia	1840	2,97	92,8	758	1,03	0,09	0	6,68	0,67	0,04	0
485-99	MM2-5	Constancia	1887	1,66	1,2	282	0,33	0	0	2	0,82	0,06	0
486-99	LPN1-3	Cifuentes	1849	1,2	75	53	0,11	0	0	1,1	0,55	0,05	0
487-99	VB100-4b	Cifuentes	2180	4,87	98	880	0,47	0	0,14	3,36	0,6	0,07	0
489-99	Yu18-46a	Cifuentes	3640	3,87	82,8	618	0,67	0	0,11	2,15	0,49	0,03	0
490-99	MJ21-11	Cifuentes	3100	2,64	98	453	0,15	0	0	2,15	0,65	0,11	0

BJ-VB= Boca de Jaruco-Vía Blanca; Yu-PE= Yumuri-Puerto Escondido; V= Varadero (LPN= Litoral Pedraplen Norte, MM=Marbella Mar, MJ= Majaguillar

Tabela 5.13 – Razões dos esteranos para as formações Cifuentes e Constanca.

Código	Poço	Prof. (m)	Formação	C27/C28	C29/C27	C27+C28+C29	%C27	%C28	%C29
353-99	VB103-7	2088	Cifuentes	1,41	0,66	29,39	40,95	26,18	32,88
354-99	VB103-9	2097	Cifuentes	1,39	0,67	29,70	40,69	26,73	32,58
355-99	VB103-10	2098,3	Cifuentes	1,41	0,66	29,39	40,95	26,18	32,88
357-99	VB103-12(1)	2107,5	Cifuentes	1,37	0,66	29,32	40,61	26,67	32,72
357-99(2)	VB103-12(2)	2108	Cifuentes	1,36	0,67	29,45	40,57	26,68	32,75
357-99(3)	VB103-12(3)	2110	Cifuentes	1,37	0,69	29,37	40,16	26,26	33,57
487-99	VB100-4b	2180	Cifuentes	1,49	0,67	31,27	41,84	24,95	33,21
359-99	VB104-5	2172	Cifuentes	1,44	0,66	30,09	40,73	25,32	33,95
367-99	BJ3-29	2197	Cifuentes	0	1,75	0	50,27	24,64	25,09
390-99	BJ3-92	3786	Cifuentes	0	0,91	0	34,53	28,76	36,71
392-99	BJ3-101	4037	Cifuentes	0	0,94	0	34,49	28,70	36,80
394-99	BJ318-6	1612	Cifuentes	2,71	0,87	34,32	36,68	25,12	38,20
399-99	BJ321-7	1618	Cifuentes	1,38	1,12	29,62	36,07	25,89	38,05
401-99	BJ238A-6	1860	Cifuentes	1,34	0,72	29,73	39,57	27,36	33,08
407-99	PE2-34	3621	Cifuentes	0	1,51	0	50,27	24,64	25,09
408-99	PE2-36	3952,2	Cifuentes	0	1,35	0	34,53	28,76	36,71
409-99	PE3-2	1684	Cifuentes	0	1,57	0	34,49	28,70	36,80
413-99	Yu18-31	2590,6	Cifuentes	0	1,65	0	45,34	25,74	28,92
415-99	Yu18-35	2674	Cifuentes	0	1,32	0	44,62	24,95	30,43
416-99	Yu18-36	2690	Cifuentes	0	1,30	0	47,43	24,70	27,87
417-99	Yu18-37	2746	Cifuentes	0	1,59	0	48,68	24,17	27,15
489-99	Yu18-46a	3640	Cifuentes	1,49	0,83	36,99	37,42	24,88	37,70
489 b-99	Yu18-46	3152	Cifuentes	0	1,15	0	38,74	29,44	31,82
420-99	Yu20-11	2090	Cifuentes	0	1,41	0	43,77	27,50	28,73

421-99	Yu20-12	2135	Cifuentes	0	1,50	0	45,88	25,76	28,37
422-99	Yu20-14b	2168	Cifuentes	0	1,57	0	47,73	24,59	27,69
423-99	Yu20-27	2443,5	Cifuentes	0	1,08	0	38,83	28,05	33,12
427b-99	Yu20-45b	3557	Cifuentes	0	1,30	0	41,77	27,82	30,41
427a-99	Yu20-45A	3557,9	Cifuentes	0	0,90	0	35,63	28,67	35,70
428-99	LP21-4	1804	Cifuentes	0	1,33	0	43,55	25,37	31,08
431-99	LP21-7	2393	Cifuentes	1,51	0,80	42,99	38,14	24,09	37,77
451-99	V201-5	2859	Constancia	1,38	0,79	29,31	38,06	29,17	32,77
452-99	V201-6	2898	Constancia	1,50	1,03	30,47	31,87	25,44	42,69
453-99	V201-7	3000	Constancia	1,40	0,89	31,06	37,89	27,32	34,79
455-99	V-515-3	1909	Constancia	1,37	0,78	29,44	39,64	26,62	33,73
457-99	V101-8	2060	Constancia	3,76	0,43	36,72	59,10	8,39	32,51
458-99	V101-9	2072	Constancia	1,44	1,14	50,24	32,37	24,02	43,61
459-99	V101-12	2115	Constancia	1,29	0,89	28,50	36,44	29,38	34,18
460-99	V101-13	2145	Constancia	1,84	0,64	30,13	41,39	28,99	29,62
468-99	V12-41	1953,6	Constancia	2,55	0,44	41,15	55,03	15,76	29,21
483-99	MM2-3	1840	Constancia	2,55	0,44	41,15	55,03	15,76	29,21
485-99	MM2-5	1887	Constancia	1,50	0,80	35,76	37,90	23,86	38,25
486-99	LPN1-3	1849	Constancia	1,31	0,82	27,24	37,42	30,40	32,18
490-99	MJ21-11	3100	Cifuentes	1,26	0,75	26,02	40,59	26,77	32,65

BJ-VB= Boca de Jaruco-Via Blanca; Yu-PE= Yumuri-Puerto Escondido; V= Varadero (LPN= Litoral Pedraplen Norte, MM=Marbella Mar, MJ= Majaguillar

Tabela 5.14- Parâmetros moleculares de maturação das formações Cifuentes e Constanica.

No. Amostra	Poço	Prof. (m)	Formação	Área de exploração	C29 20S/20S+20R	$\alpha\alpha\alpha\text{C}29$ $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	Ts/(Tm+Ts)	IPC
353-99	VB103-7	2088	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,51	0,23	0,60
354-99	VB103-9	2097	Cifuentes	VB-BJ	0,36	0,50	0,27	1,01
355-99	VB103-10	2098,3	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,51	0,26	1,24
357-99(1)	VB103-12(1)	2107,5	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,51	0,26	0,79
357-99(2)	VB103-12 (2)	2108	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,51	0,25	1,09
357-99(3)	VB103-12 (3)	2110	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,50	0,22	1,23
487-99	VB100-4b	2180	Cifuentes	VB-BJ	0,37	0,47	0,33	0,93
359-99	VB104-5	2172	Cifuentes	VB-BJ	0,46	0,50	0,25	1,07
367-99	BJ3-29	2197	Cifuentes	VB-BJ	0,39	0,50	0,09	1,48
390-99	BJ3-92	3786	Cifuentes	VB-BJ	0,21	0,31	0,38	0,99
392-99	BJ3-101	4037	Cifuentes	VB-BJ	0,12	0,23	0,32	1,11
394-99	BJ318-6	1612	Cifuentes	V.B-BJ	0,35	0,46	0,25	1,45
399-99	BJ321-7	1618	Cifuentes	VB-BJ	0,51	0,40	0,29	1,07
401-99	BJ238A-6	1860	Cifuentes	VB-BJ	0,39	0,49	0,29	0,98
489-99	BJ500-9	3640	Cifuentes	VB-BJ	0,34	0,38	0,30	0,03
407-99	PE2-34	3621	Cifuentes	PE-YU	0,26	0,45	0,23	1,19

408-99	PE2-36	3952,2	Cifuentes	PE-YU	0,42	0,63	0,09	1,05
409-99	PE3-2	1684	Cifuentes	PE-YU	0,38	0,55	0,21	0,2
413-99	Yu18-31	2590,6	Cifuentes	PE-YU	0,38	0,62	0,08	1,50
415-99	Yu18-35	2674	Cifuentes	PE-YU	0,40	0,62	0,03	0,67
416-99	Yu18-36	2690	Cifuentes	PE-YU	0,43	0,65	0,04	1,05
417-99	Yu-18-37	2746	Cifuentes	PE-YU	0,44	0,65	0,03	1,67
489-99a	Yu18-46a	3152	Cifuentes	PE-YU	0,40	0,51	0,23	0,93
420-99	Yu20-11	2090	Cifuentes	PE-YU	0,38	0,51	0,12	1,36
421-99	Yu20-12	2135	Cifuentes	PE-YU	0,42	0,51	0,11	1,06
422-99	Yu20-14b	2168	Cifuentes	PE-YU	0,43	0,62	0,10	1,73
423-99	Yu20-27	2443,5	Cifuentes	PE-YU	0,41	0,53	0,12	1,08
427b-99	Yu20-45b	3557	Cifuentes	PE-YU	0,16	0,35	0,09	1,05
427-99a	Yu20-45a	3557,9	Cifuentes	PE-YU	0,39	0,47	0,26	1,73
428-99	LP21-4	1804	Cifuentes	Varadero	0,26	0,25	0,28	1,09
431-99	LP21-7	2393	Cifuentes	Varadero	0,25	0,37	0,64	1,35
486-99	LPN1-3	1849	Cifuentes	Varadero	0,48	0,46	0	0,75
490-99	MJ21-11	3100	Cifuentes	Varadero	0,41	0,55	0,10	1,04
451-99	V201-5	2859	Constancia	Varadero	0,45	0,45	1,00	1,11

452-99	V201-6	2898	Constancia	Varadero	0,34	0,46	1,00	1,40
453-99	V201-7	3000	Constancia	Varadero	0,44	0,42	0,28	1,12
455-99	V-515-3	1909	Constancia	Varadero	0,41	0,50	0,22	1,13
457-99	V101-8	2060	Constancia	Varadero	0,20	0,56	0	0,91
458-99	V101-9	2072	Constancia	Varadero	0,28	0,29	0,48	0,99
459-99	V101-12	2115	Constancia	Varadero	0,46	0,45	0,32	0,99
460-99	V101-13	2145	Constancia	Varadero	0,45	0,45	0,39	1,06
468-99	V12-41	1953,6	Constancia	Varadero	0,47	0,42	0,25	1,09
483-99	MM2-3	1840	Cifuentes	Varadero	0,22	0,45	0	0,94
485-99	MM2-5	1887	Constancia	Varadero	0,31	0,39	0,26	1,10

ANEXOS II - CROMATOGRAMAS

Anexo 1 – Amostra 353-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-7 a 2088 m.

Anexo 2 – Amostra 354-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-9 a 2097 m.

Anexo 3 – Amostra 355-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-10 a 2098,3 m.

Anexo 4 – Amostra 357(1)-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2107,5 m.

Anexo 5 – Amostra 357(2)-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2108 m.

Anexo 6 – Amostra 357(3)-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2110 m.

Anexo 7 – Amostra 358-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB103-12 a 2107,5 m.

Anexo 8 – Amostra 359-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço VB104-5 a 2172 m.

Anexo 9 – Amostra 367-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-29 a 2197 m.

Anexo 10 – Amostra 390-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-92 a 3786 m.

Anexo 11 – Amostra 392-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-3-101 a 4037 m.

Anexo 12 – Amostra 394-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-318-6 a 1612 m.

Anexo 13 – Amostra 399-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-321-7 a 1618 m.

Anexo 14 – Amostra 401-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, no poço BJ-238A-6 a 1860 m.

Anexo 15 – Amostra 407-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço PE-2-34 a 3621 m.

Anexo 16 – Amostra 408-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço PE-2-36 a 3952,2 m.

Anexo 17 – Amostra 409-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço BJ-3-29 a 2197 m.

Anexo 18 – Amostra 413-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-31 a 2590,6 m.

Anexo 19 – Amostra 415-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-35 a 2674 m.

Anexo 20 – Amostra 416-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-36 a 2690m.

Anexo 21 – Amostra 417-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-37 a 2746 m.

Anexo 22 – Amostra 420-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-11 a 2090 m.

Anexo 23 – Amostra 489a-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-18-46 a 3152 m.

Anexo 24 – Amostra 421-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-12 a 2135 m.

Anexo 25 – Amostra 422-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-14a a 2165 m.

Anexo 26 – Amostra 423-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-27a 2443,5 m.

Anexo 27 – Amostra 427b-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-45a a 3557,9 m.

Anexo 28 – Amostra 427a. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço Yu-20-45 b a 3557 m.

Anexo 29 – Amostra 428-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LP-21-4 a 1804 m.

Anexo 30 – Amostra 431-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LP-21-7 a 2393 m.

Anexo 31 – Amostra 451-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-5 a 2859 m.

Anexo 32 – Amostra 452-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-6 a 2898 m.

Anexo 33 – Amostra 453-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V201-7 a 3000 m.

Anexo 34 – Amostra 455-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V15-3 a 1009 m.

Anexo 35 – Amostra 457-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-8 a 2060 m.

Anexo 36 – Amostra 458-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-9 a 2072 m.

Anexo 37 – Amostra 459-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-12 a 2115 m.

Anexo 38 – Amostra 460-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V101-13 a 2145 m.

Anexo 39 – Amostra 468-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a V12-41 a 1953,6 m.

Anexo 40 – Amostra 483-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a MM2-3 a 1840 m.

Anexo 41 – Amostra 485-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a MM2-5 a 1887 m.

Anexo 42 – Amostra 486-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a LPN1-3 a 1849 m.

Anexo 43 – Amostra 487-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a VB100-4b a 3640 m.

Anexo 44 – Amostra 489-99. Cromatogramas de extratos orgânicas e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a VB100-4b a 3640 m.

Anexo 45 – Amostra 490-99. Cromatogramas de extratos orgânicos e fragmentogramas m/z 191 e m/z 217, dos extratos orgânicos no poço a MJ21-11 a 3100 m.

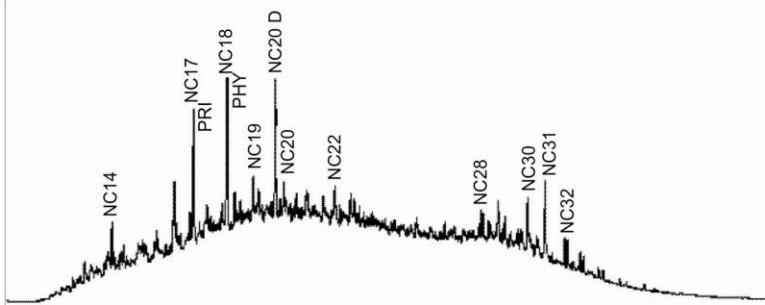
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

Nº Amostra: 353-99

Anexo 1

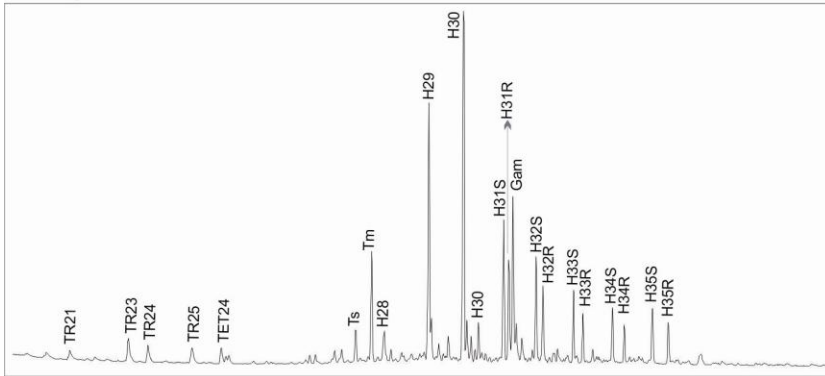
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,83
Pri/nC17:	12,72
Fit/nC18:	7,63
CPI:	0,60

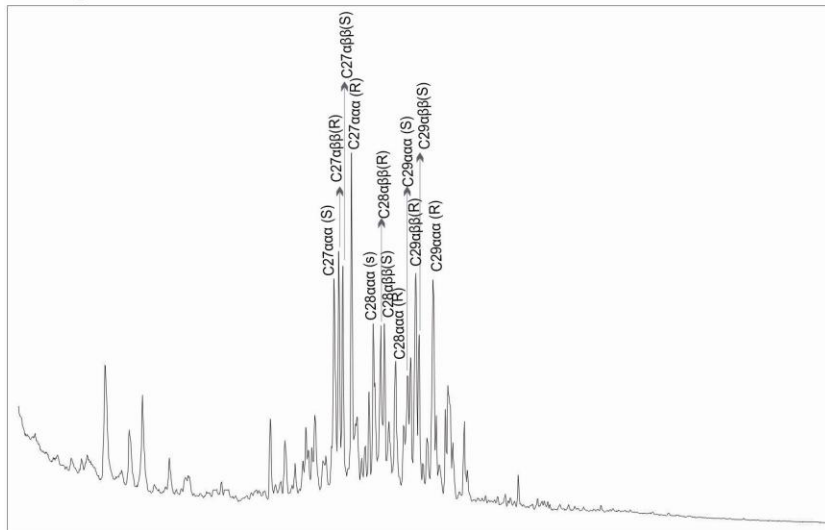
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,23
Gam/C30 Hop:	0,44
C30 Hop/C29 Hop:	1,46
C29M/H:	0,15
C30M/H:	0,10
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,56
H29/H30:	0,68
Tri/Penta:	0,07

Cromatograma de Massa m/z 217



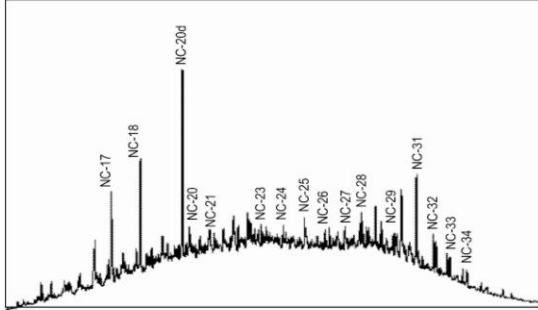
C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,51
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,41
C29/C27:	0,66
C27+C28+C29:	29,39
%C27:	40,95
%C28:	26,18
%C29:	32,88

Bacia: Marginal Cubana

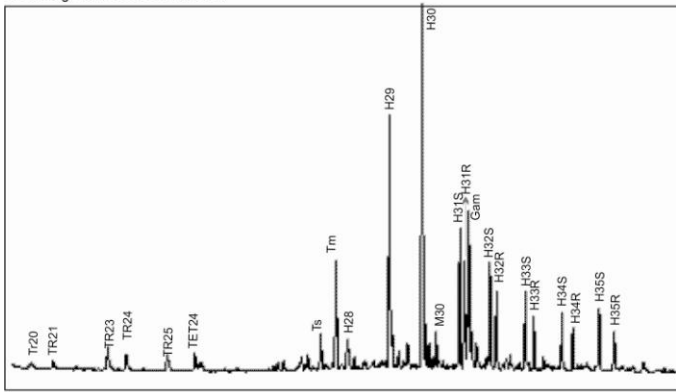
Formação: Cifuentes

N° Amostra: 354-99

Anexo 2



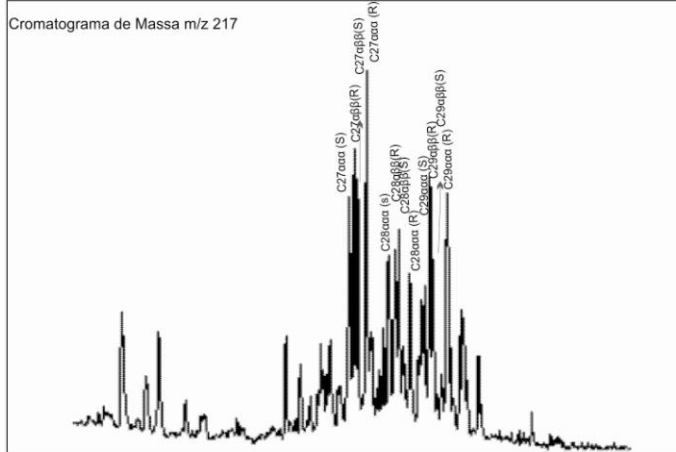
GC Parâmetros
 Pristano/Fitano: 0,8
 Pri/nC17: 2
 Fit/nC18: 3,53
 CPI: 1,01



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,27
 Gam/C30 Hop: 0,41
 H29/H30: 0,7
 C29M/H: 0,16
 C30M/H: 0,1
 C32 S/ (C32+C32R)αβ: 0,57
 Tri/Penta: 0,06

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R): 0,36
 C29αββ/(C29αββ+C29aaa): 0,50
 %C27: 40,69
 %C28: 26,73
 %C29: 32,58
 C27/C28: 1,39
 C29/C27: 0,67

C27+C28+C29:
 %C27:
 %C28:
 %C29:

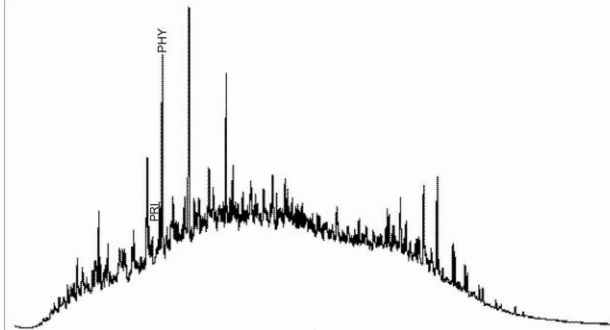
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 355-99

Anexo 3

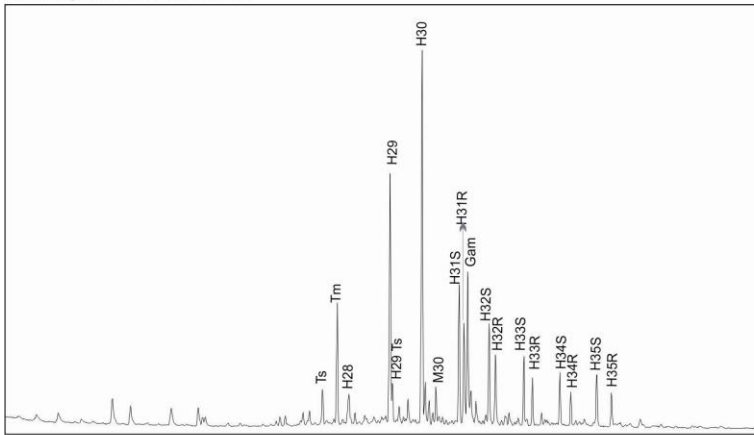
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,81
Pri/nC17:	2,08
Fit/nC18:	3,64
CPI:	1,24

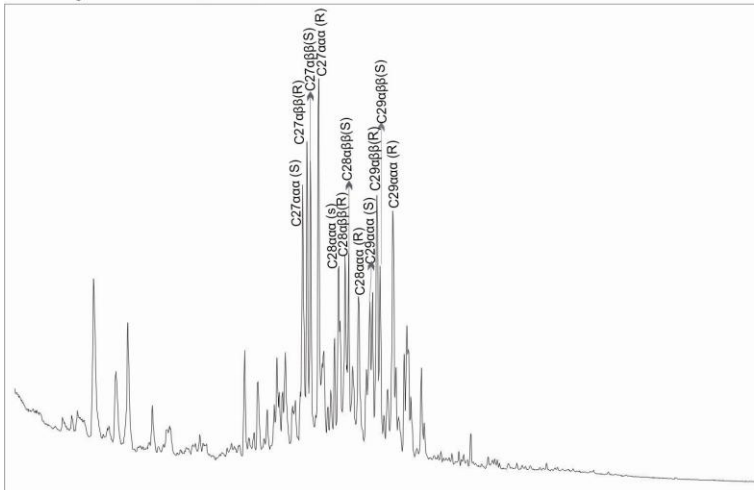
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,26
Gam/C30 Hop:	0,42
C30 Hop/C29 Hop:	1,43
C29M/H:	0,16
C30M/H:	0,10
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	0,70
Tri/Penta:	0,06

Cromatograma de Massa m/z 217



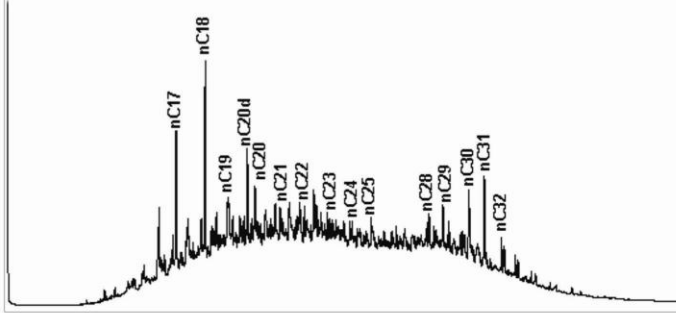
C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,51
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,41
C29/C27:	0,66
C27+C28+C29:	29,39
%C27:	40,95
%C28:	26,18
%C29:	32,88

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 357-99
Anexo 4

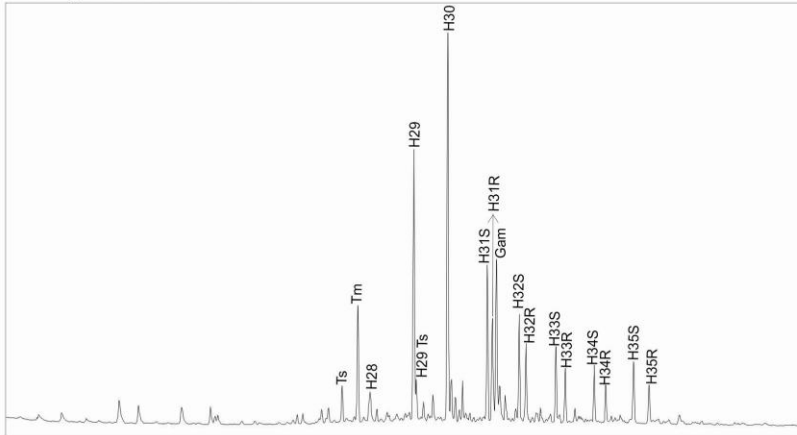
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	6,83
Pri/nC17:	2,90
Fit/nC18:	1,02
CPI:	0,79

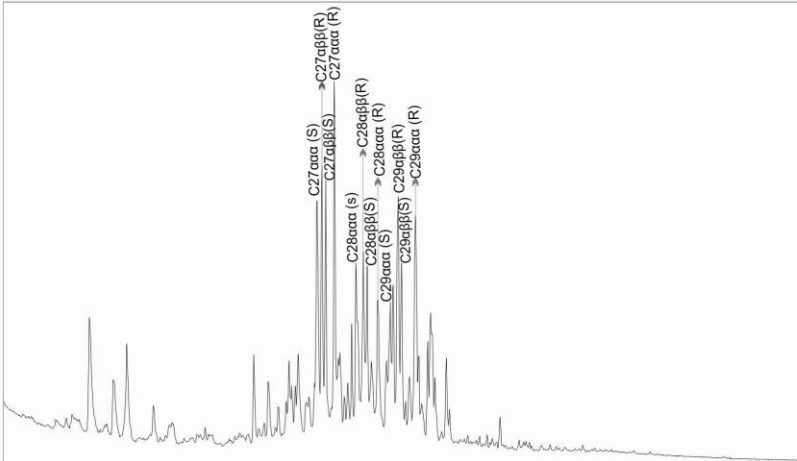
Cromatograma de massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,26
Gam/C30 Hop:	0,43
C30 Hop/C29 Hop:	1,51
C29M/H:	0,16
C30M/H:	0,10
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	0,66
Tri/Penta:	0,06

Cromatografia de Massa m/z 217



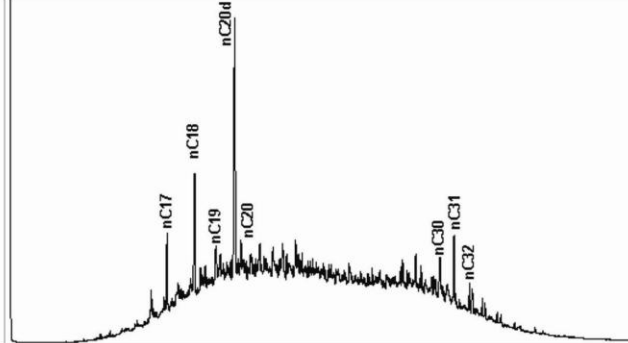
C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,51
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,37
C29/C27:	0,66
C27+C28+C29:	29,32
%C27:	40,61
%C28:	26,67
%C29:	32,72

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 357(2)-99
Anexo 5

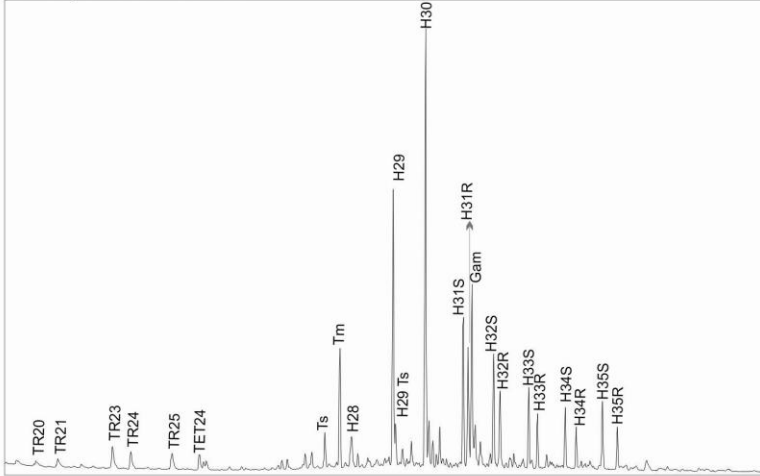
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,57
Pri/nC17:	4,15
Fit/nC18:	7,09
CPI:	1,09

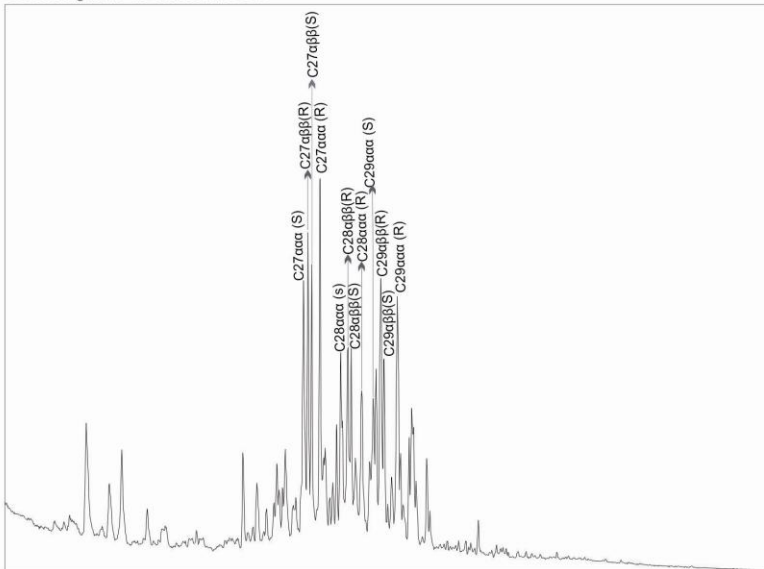
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,25
Gam/C30 Hop:	0,44
C30 Hop/C29 Hop:	1,31
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,10
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	0,77
Tri/Penta:	0,05

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,51
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,36
C29/C27:	0,67

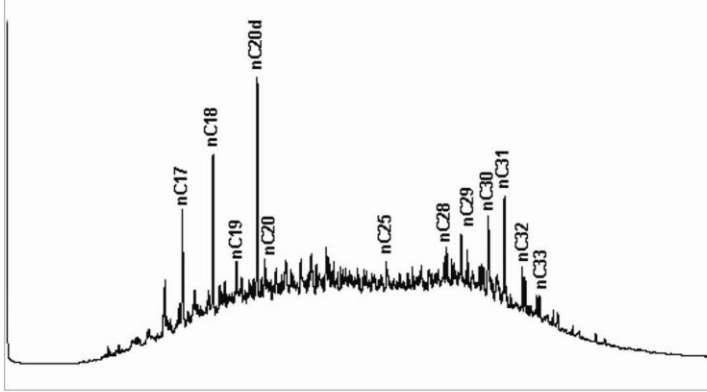
C27+C28+C29:	29,45
%C27:	40,57
%C28:	26,68
%C29:	32,75

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 357(3)-99
Anexo 6

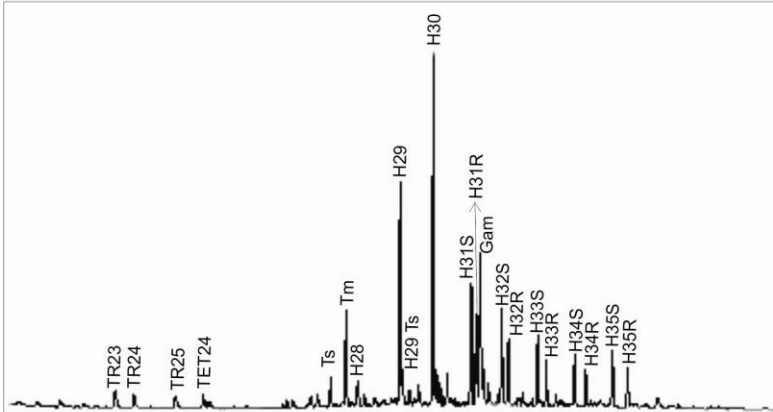
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,66
Pri/nC17:	2,88
Fit/nC18:	9,96
CPI:	1,23

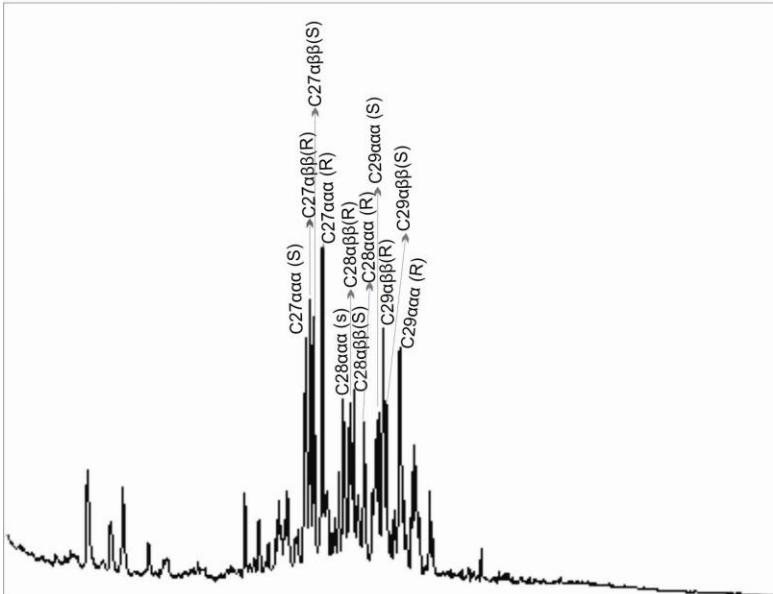
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,22
Gam/C30 Hop:	0,45
C30 Hop/C29 Hop:	1,51
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	0,66
Tri/Penta:	0,05

Cromatografia de Massa m/z 217



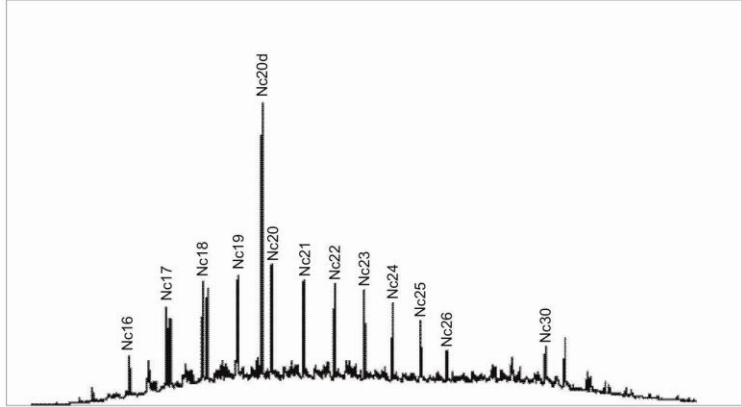
C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,50
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,37
C29/C27:	0,69
C27+C28+C29:	29,37
%C27:	40,16
%C28:	26,26
%C29:	33,57

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 358-99
Anexo 7

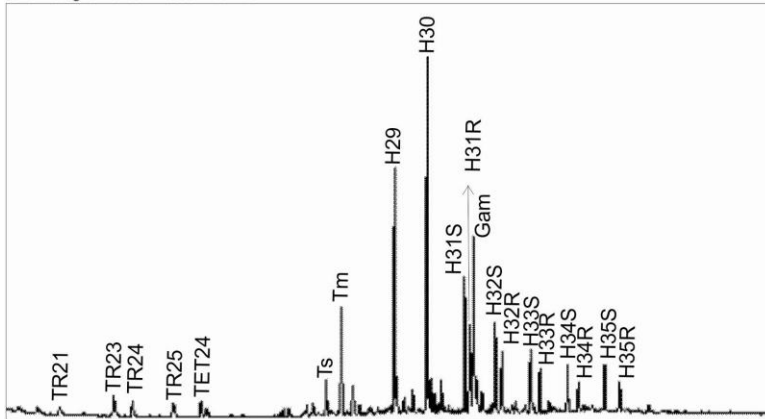
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 0,68
Pri/nC17: 1,06
Fit/nC18: 1,27
CPI: 0,87

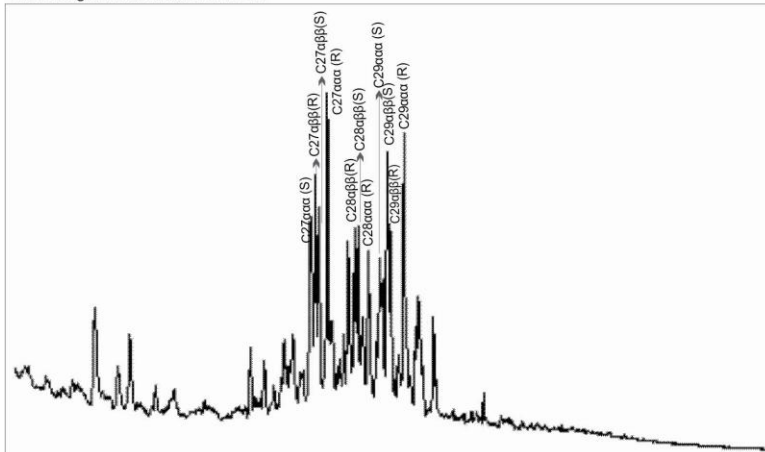
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,25
Gam/C30 Hop:	0,50
C30 Hop/C29 Hop:	1,48
C29M/H:	0,16
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	0,67
Tri/Penta:	0,08

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,50
%C27:	14
%C28:	8
%C29:	11
C27/C28:	3,11
C29/C27:	0,65

C27+C28+C29:	32,51
%C27:	41,83
%C28:	25,66
%C29:	32,51

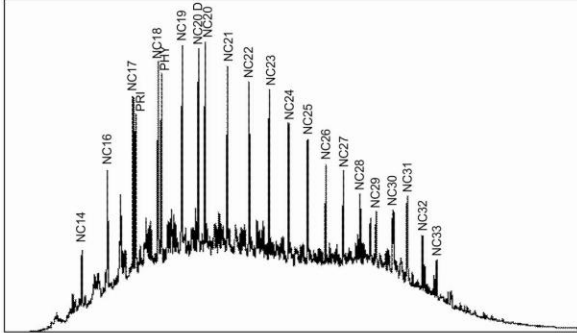
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 359-99

Anexo 8

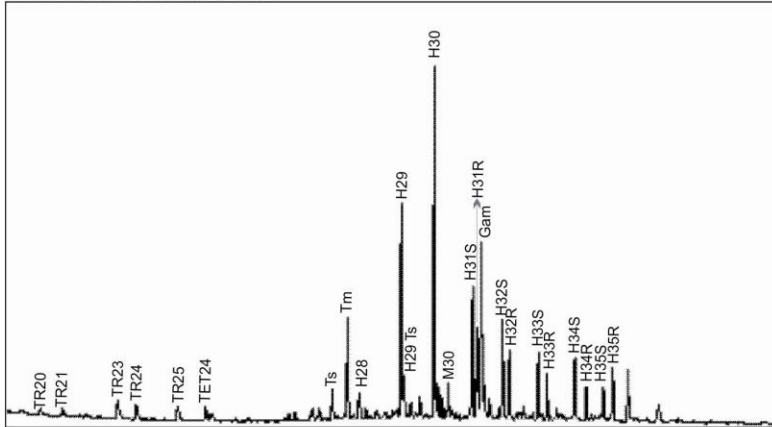
GC saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 0,83
 Pri/nC17: 1,03
 Fit/nC18: 1,13
 CPI: 1,07

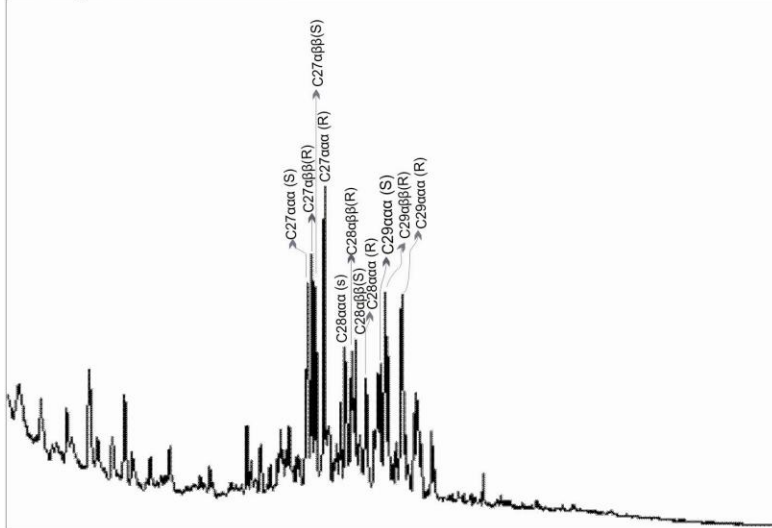
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,25
 Gam/C30 Hop: 0,49
 C30 Hop/C29 Hop: 1,49
 C29M/H: 0,17
 C30M/H: 0,10
 C32 S/ (C32+C32R)ab: 0,57
 H29/H30: 0,67
 Tri/Penta: 0,05

Cromatograma de massa m/z 217



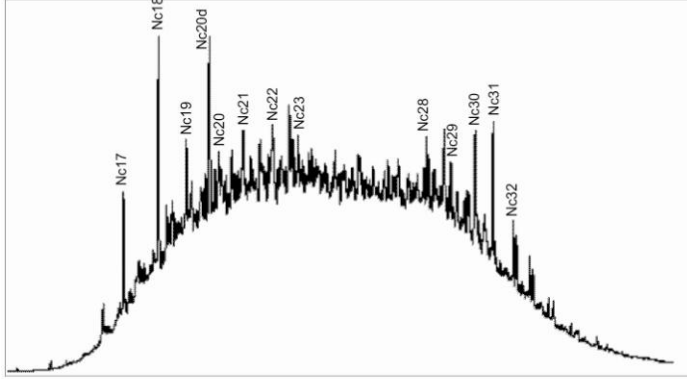
C29S/(C29S+C29R): 0,34
 C29abb/(C29abb+C29aaa): 0,50
 %C27: 12
 %C28: 8
 %C29: 10
 C27/C28: 1,44
 C29/C27: 0,66
 C27+C28+C29: 30,09
 %C27: 40,73
 %C28: 25,32
 %C29: 33,95

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 394-99
Anexo 12

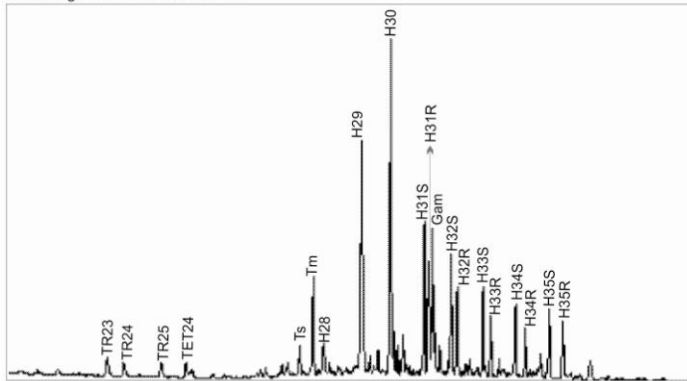
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 0,43
Pri/nC17: 5,51
Fit/nC18: 12,30
CPI: 1,45

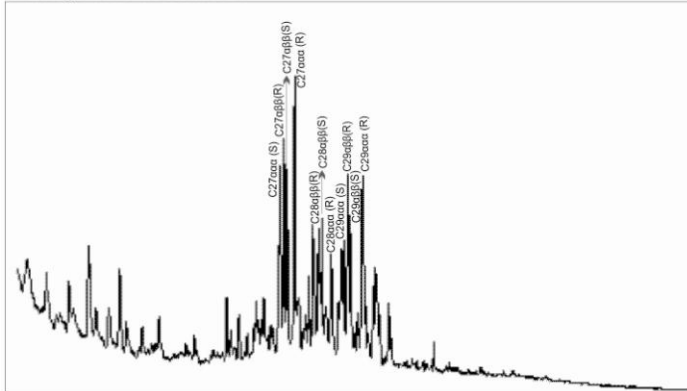
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,25
Gam/C30 Hop: 0,38
C30 Hop/C29 Hop: 1,21
C29M/H: 0,00
C30M/H: 0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab: 0,57
H29/H30: 0,82
Tri/Penta: 0,05

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R): 0,35
C29abb/(C29abb+C29aaa): 0,46
%C27: 13
%C28: 9
%C29: 13
C27/C28: 2,71
C29/C27: 0,87

C27+C28+C29: 34,32
%C27: 36,68
%C28: 25,12
%C29: 38,20

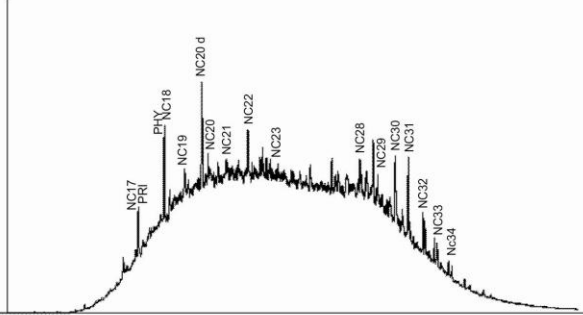
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 399-99

Anexo13

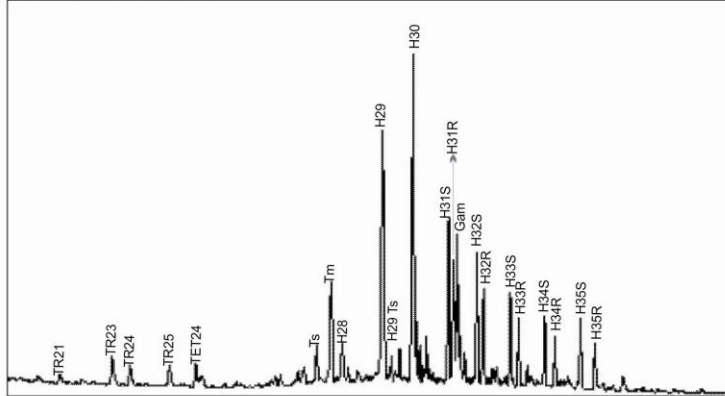
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,53
Pri/nC17:	5,85
Fit/nC18:	22,28
CPI:	1,07

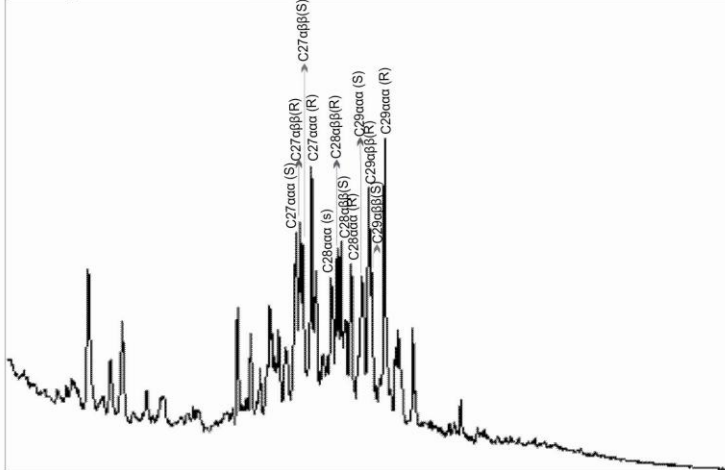
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,29
Gam/C30 Hop:	0,36
C30 Hop/C29 Hop:	1,00
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,57
H29/H30:	1,00
Tri/Penta:	0,06

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,51
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,40
%C27:	11
%C28:	8
%C29:	11
C27/C28:	1,38
C29/C27:	1,12
C27+C28+C29:	29,62
%C27:	36,07
%C28:	25,89
%C29:	38,05

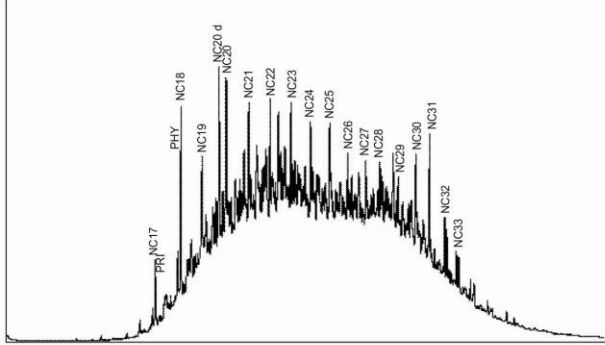
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 401-99

Anexo 14

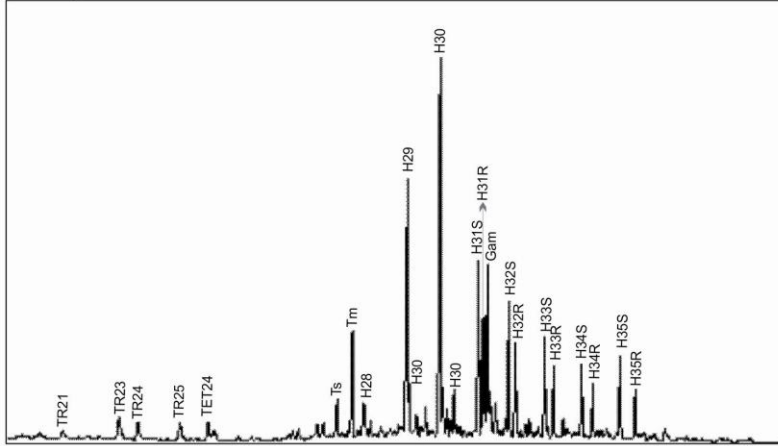
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,28
Pri/nC17:	3,41
Fit/nC18:	4,31
CPI:	0,98

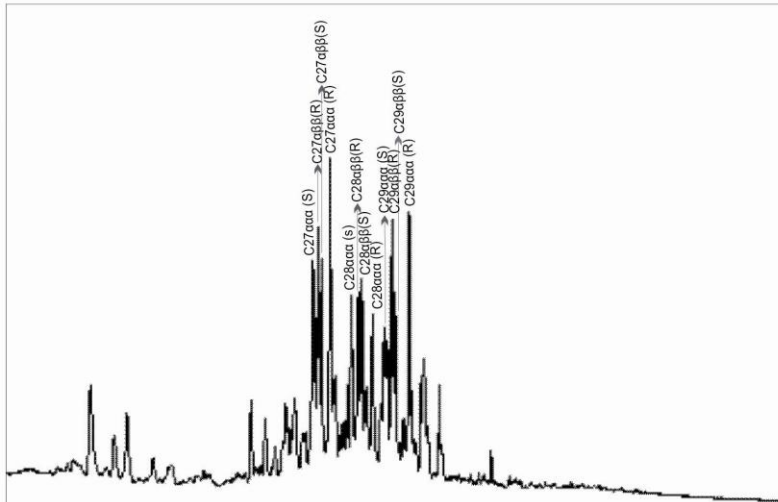
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,29
Gam/C30 Hop:	0,38
C30 Hop/C29 Hop:	1,25
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,12
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,56
H29/H30:	0,80
Tri/Penta:	0,05

Cromatografia de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,39
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,49
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,34
C29/C27:	0,72

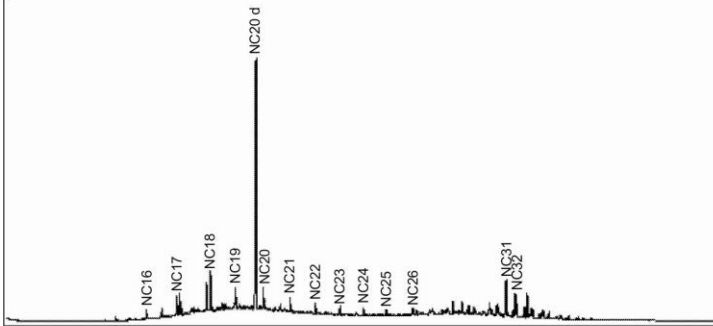
C27+C28+C29:	29,73
%C27:	39,57
%C28:	27,36
%C29:	33,08

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

Nº Amostra: 431-99
Anexo 30

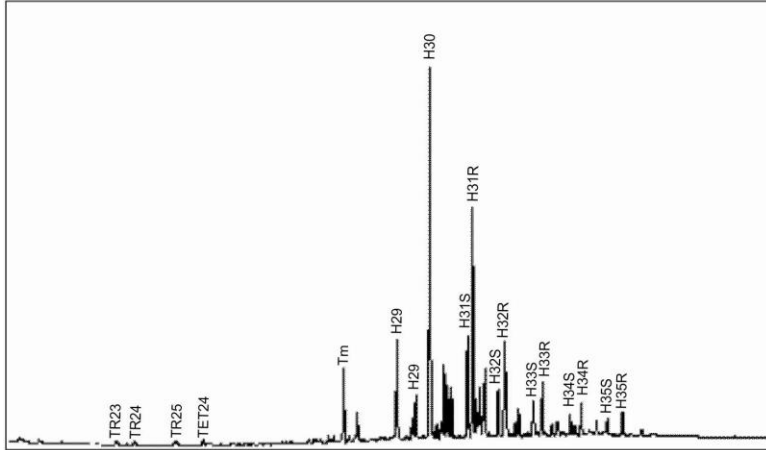
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,54
Pri/nC17:	1,43
Fit/nC18:	1,84
CPI:	1,35

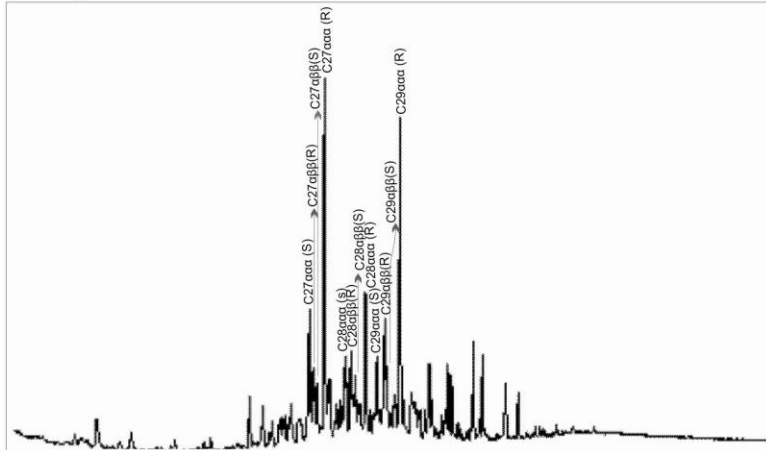
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,64
Gam/C30 Hop:	0,00
C30 Hop/C29 Hop:	3,00
C29M/H:	0,41
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,28
H29/H30:	0,33
Tri/Penta:	0,01

Cromatografia de Massa m/z 217



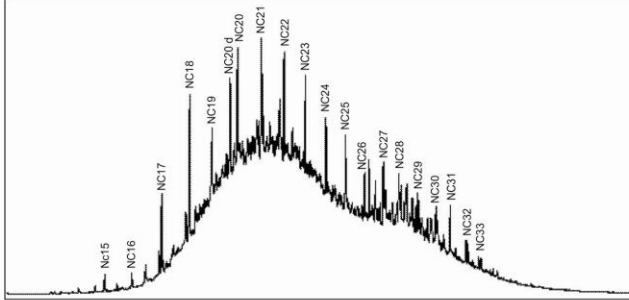
C29S/(C29S+C29R):	0,25
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,37
%C27:	16
%C28:	10
%C29:	16
C27/C28:	1,51
C29/C27:	0,80
C27+C28+C29:	42,99
%C27:	38,14
%C28:	24,09
%C29:	37,77

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constancia

N° Amostra: 451-99
Anexo 31

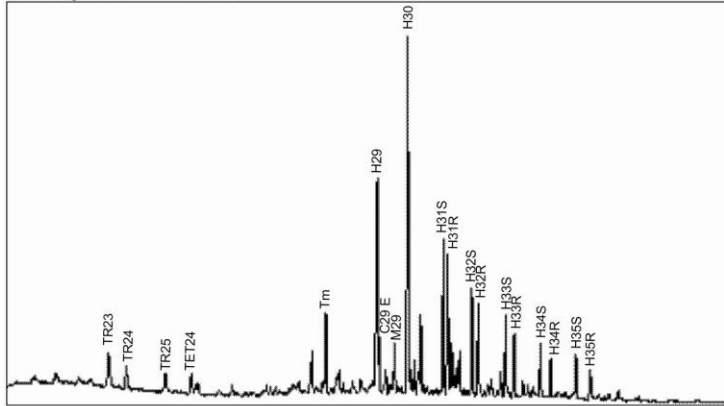
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,57
Pri/nC17:	0,54
Fit/nC18:	1,28
CPI:	1,11

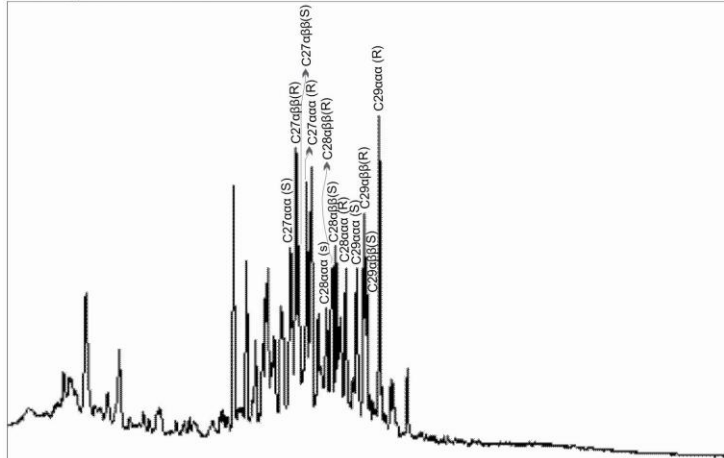
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	1,00
Gam/C30 Hop:	0,14
C30 Hop/C29 Hop:	1,49
C29M/H:	0,24
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,53
H29/H30:	0,67
Tri/Penta:	0,09

Cromatografia de Massa m/z 217



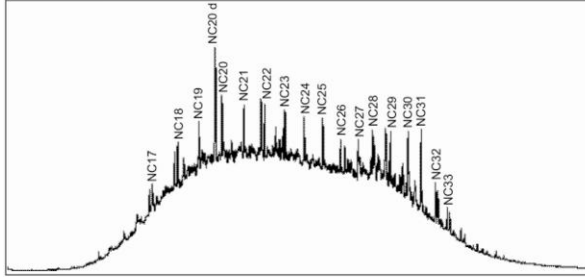
C29S/(C29S+C29R):	0,45
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,45
%C27:	11
%C28:	9
%C29:	10
C27/C28:	1,38
C29/C27:	0,79
C27+C28+C29:	29,31
%C27:	38,06
%C28:	29,17
%C29:	32,77

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 455-99
Anexo 34

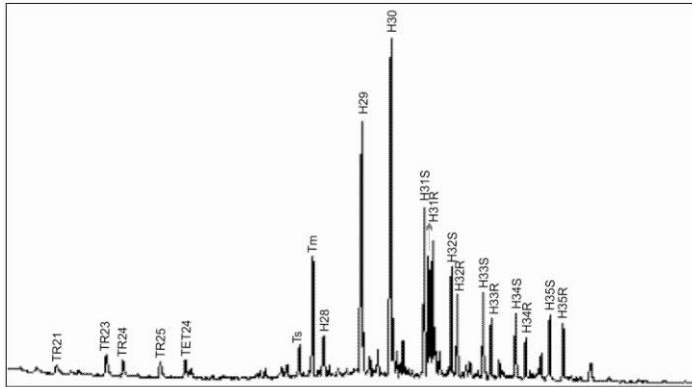
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,62
Pri/nC17:	1,14
Fit/nC18:	1,63
CPI:	1,13

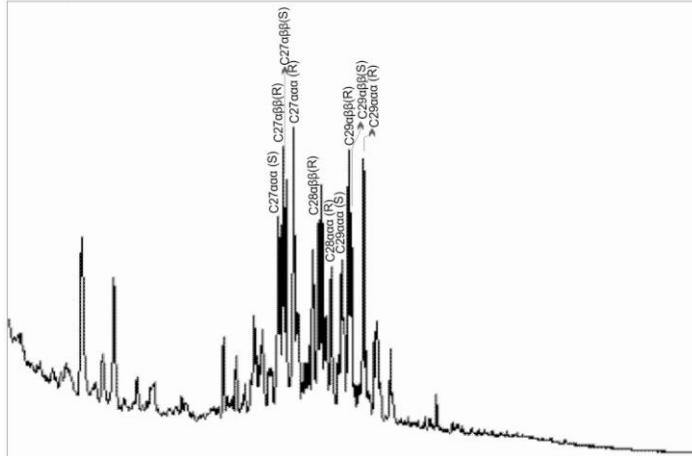
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,22
Gam/C30 Hop:	0,00
C30 Hop/C29 Hop:	1,12
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,56
H29/H30:	0,89
Tri/Penta:	0,06

Cromatografia de Massa m/z 217



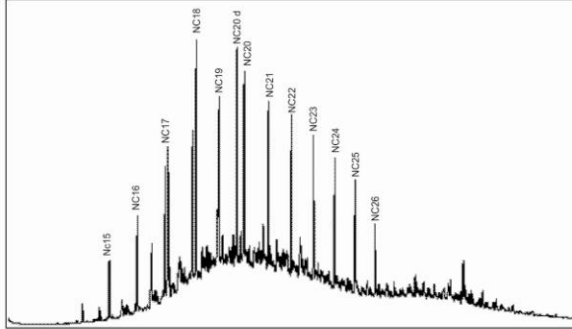
C29S/(C29S+C29R):	0,41
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,50
%C27:	12
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,37
C29/C27:	0,78
C27+C28+C29:	29,44
%C27:	39,64
%C28:	26,62
%C29:	33,73

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constançia

N° Amostra: 458-99
Anexo 36

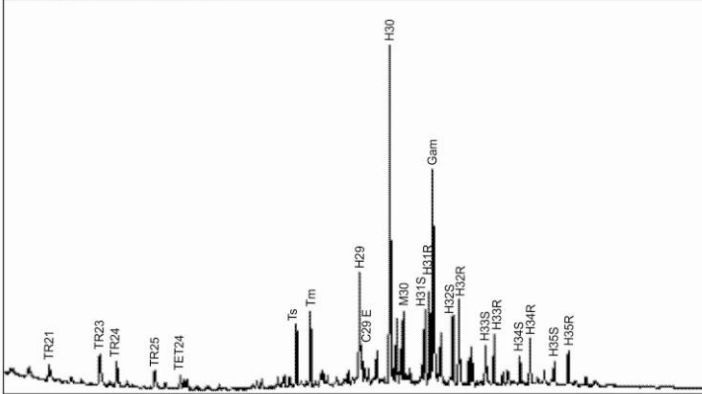
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,54
Pri/nC17:	1,29
Fit/nC18:	1,70
CPI:	0,99

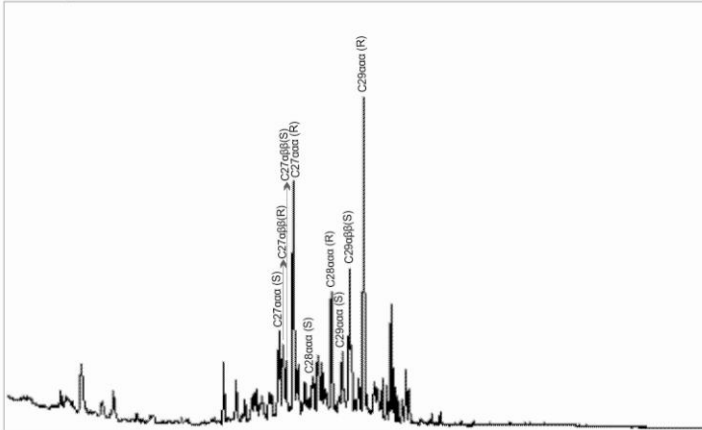
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,48
Gam/C30 Hop:	0,79
C30 Hop/C29 Hop:	2,42
C29M/H:	0,00
C30M/H:	0,24
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,49
H29/H30:	0,41
Tri/Penta:	0,09

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,28
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,29
%C27:	16
%C28:	12
%C29:	22
C27/C28:	1,44
C29/C27:	1,14
C27+C28+C29:	50,24
%C27:	32,37
%C28:	24,02
%C29:	43,61

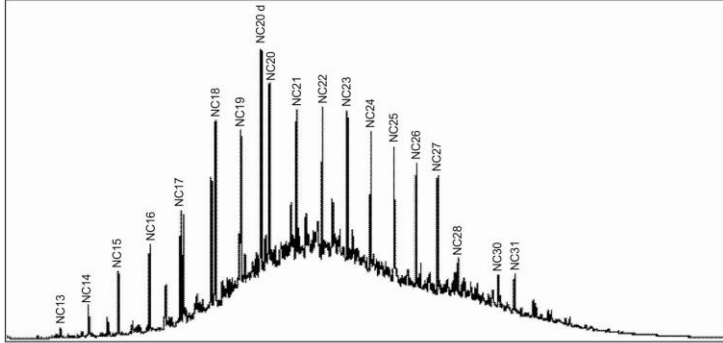
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constancia

N° Amostra: 459-99

Anexo 37

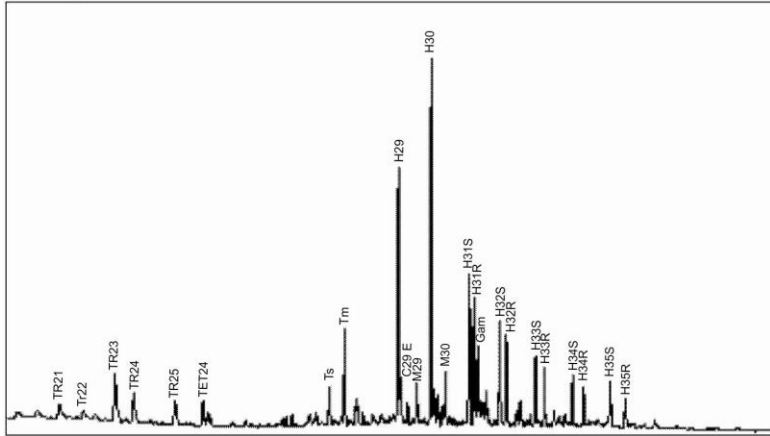
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,13
Pri/nC17:	0,26
Fit/nC18:	1,56
CPI:	0,99

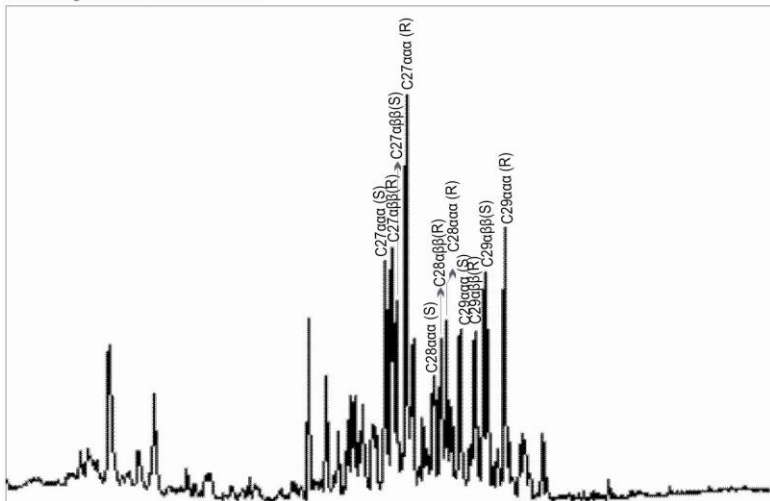
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,32
Gam/C30 Hop:	0,24
C30 Hop/C29 Hop:	1,30
C29M/H:	0,17
C30M/H:	0,07
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,51
H29/H30:	0,77
Tri/Penta:	0,13

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,46
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,45
%C27:	10
%C28:	8
%C29:	10
C27/C28:	1,29
C29/C27:	0,89
C27+C28+C29:	28,50
%C27:	36,44
%C28:	29,38
%C29:	34,18

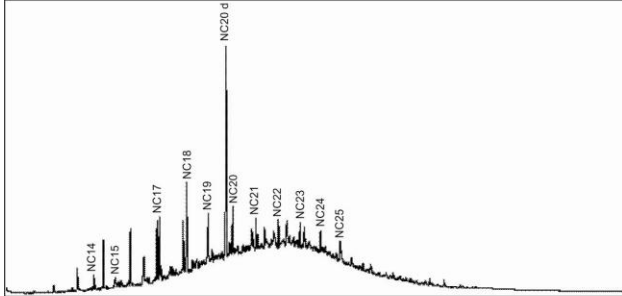
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constança

N° Amostra: 460-99

Anexo 38

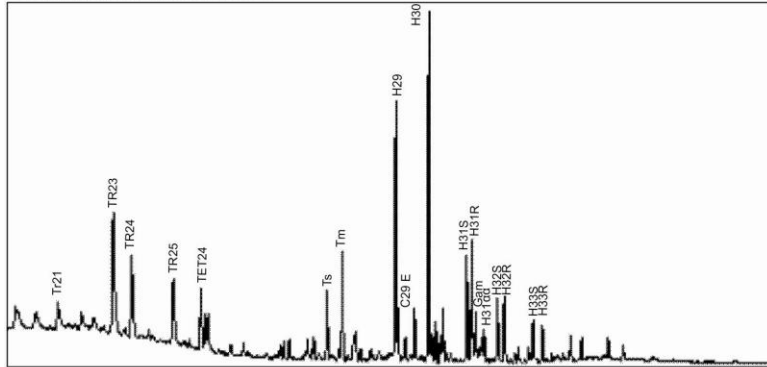
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 0,60
 Pri/nC17: 1,38
 Fit/nC18: 2,19
 CPI: 1,06

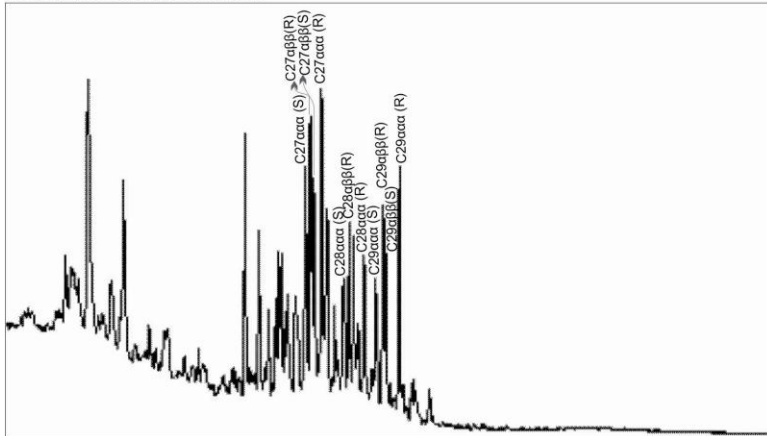
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,39
 Gam/C30 Hop: 0,18
 C30 Hop/C29 Hop: 1,27
 C29M/H: 0,20
 C30M/H: 0,00
 C32 S/ (C32+C32R)ab: 0,47
 H29/H30: 0,79
 Tri/Penta: 0,43

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R): 0,45
 C29abb/(C29abb+C29aaa): 0,45
 %C27: 12
 %C28: 9
 %C29: 9
 C27/C28: 1,84
 C29/C27: 0,64

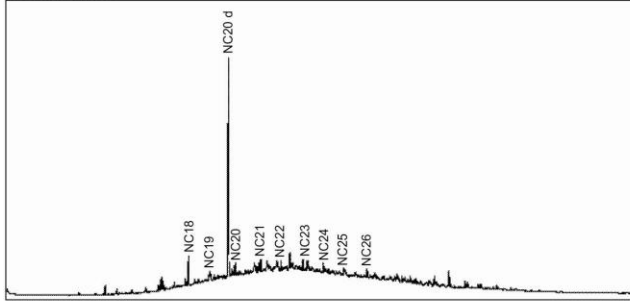
 C27+C28+C29: 30,13
 %C27: 41,39
 %C28: 28,99
 %C29: 29,62

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constancia

N° Amostra: 468-99
Anexo 39

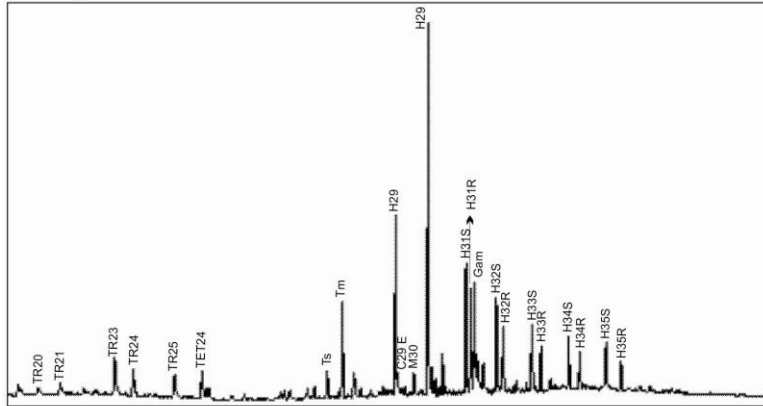
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,32
Pri/nC17:	2,79
Fit/nC18:	3,56
CPI:	1,09

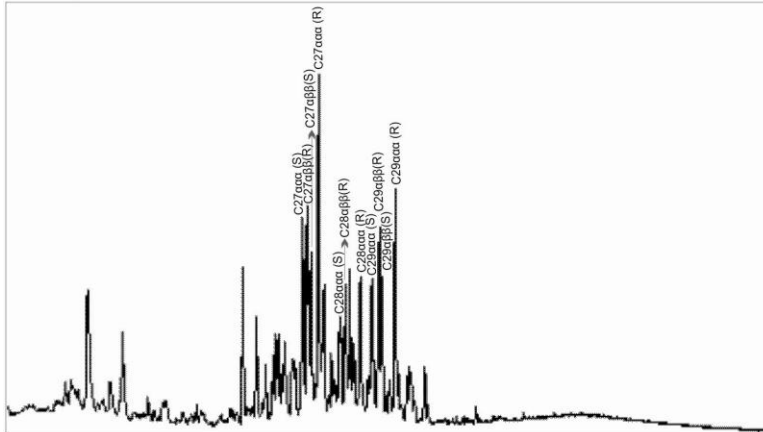
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,25
Gam/C30 Hop:	0,37
C30 Hop/C29 Hop:	1,89
C29M/H:	0,14
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,55
H29/H30:	0,53
Tri/Penta:	0,10

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,47
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,42
%C27:	23
%C28:	6
%C29:	12
C27/C28:	2,55
C29/C27:	0,44
C27+C28+C29:	41,15
%C27:	55,03
%C28:	15,76
%C29:	29,21

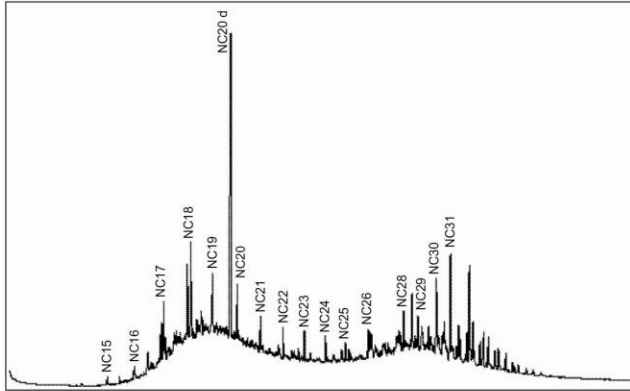
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Constancia

N° Amostra: 483-99

Anexo 40

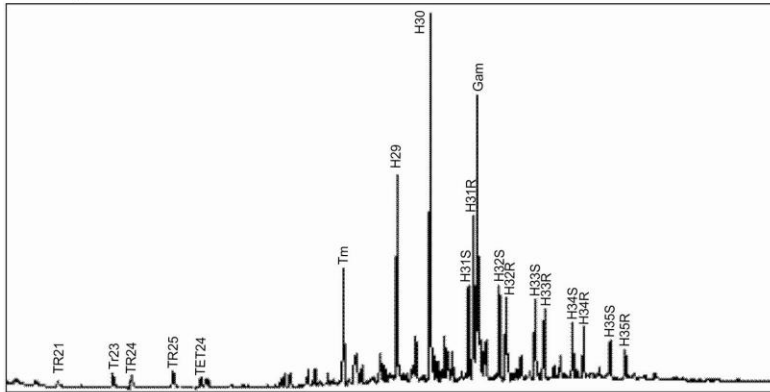
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,53
Pri/nC17:	1,76
Fit/nC18:	1,72
CPI:	0,94

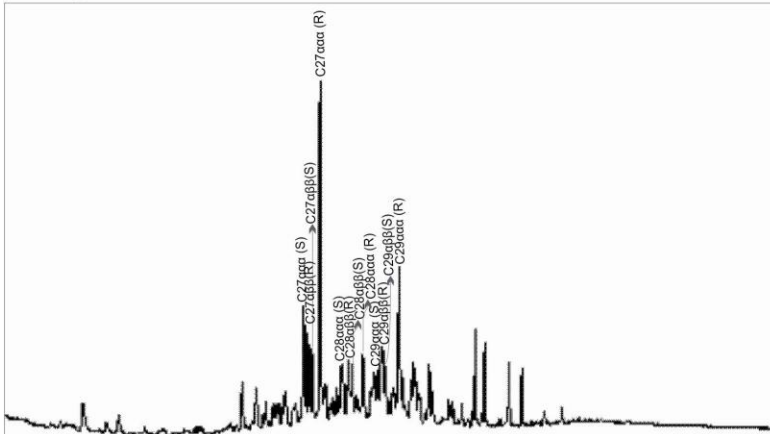
Cromatograma de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,00
Gam/C30 Hop:	1,03
C30 Hop/C29 Hop:	1,48
C29M/H:	0,09
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,44
H29/H30:	0,67
Tri/Penta:	0,04

Cromatograma de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,22
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,45
%C27:	23
%C28:	6
%C29:	12
C27/C28:	2,55
C29/C27:	0,44
C27+C28+C29:	41,15
%C27:	55,03
%C28:	15,76
%C29:	29,21

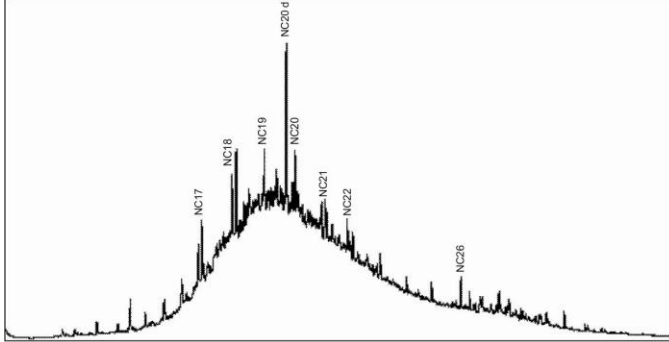
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 486-99

Anexo 42

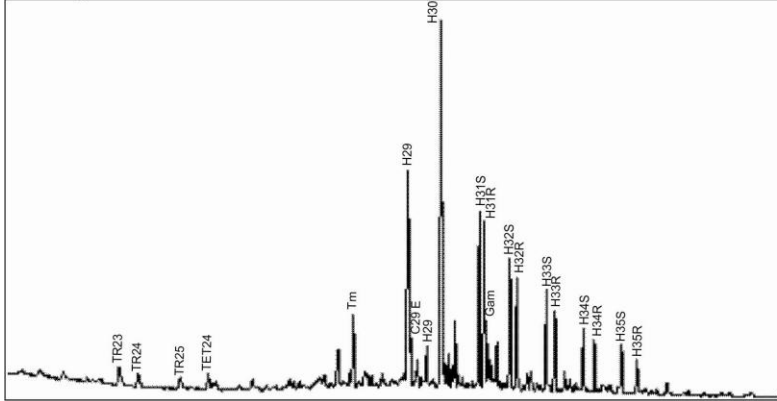
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano:	0,53
Pri/nC17:	1,32
Fit/nC18:	1,62
CPI:	0,75

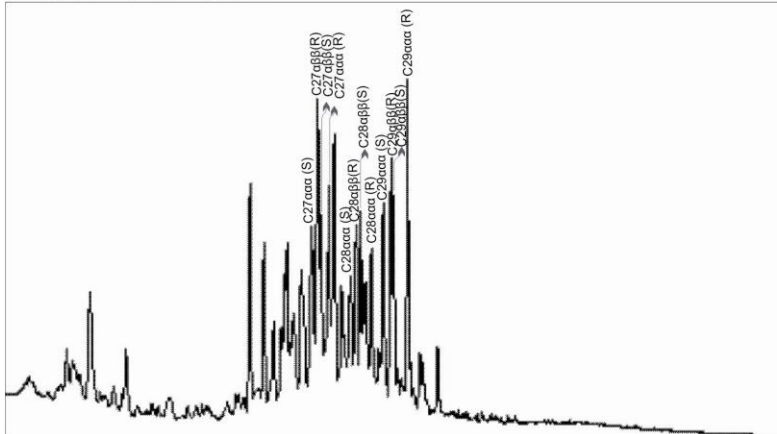
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts):	0,00
Gam/C30 Hop:	0,11
C30 Hop/C29 Hop:	1,83
C29M/H:	0,23
C30M/H:	0,00
C32 S/ (C32+C32R)ab:	0,52
H29/H30:	0,55
Tri/Penta:	0,05

Cromatografia de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R):	0,48
C29abb/(C29abb+C29aaa):	0,46
%C27:	10
%C28:	8
%C29:	9
C27/C28:	1,31
C29/C27:	0,82

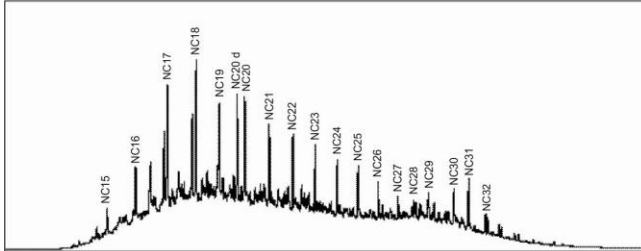
C27+C28+C29:	27,24
%C27:	37,42
%C28:	30,40
%C29:	32,18

Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 487b-99
Anexo 43

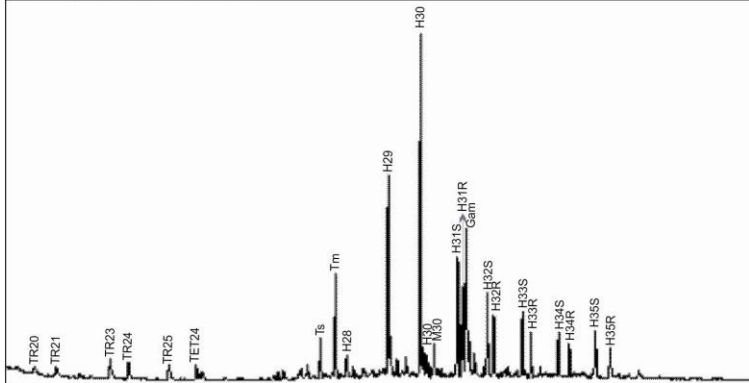
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 0,51
Pri/nC17: 3,38
Fit/nC18: 1,80
CPI: 0,93

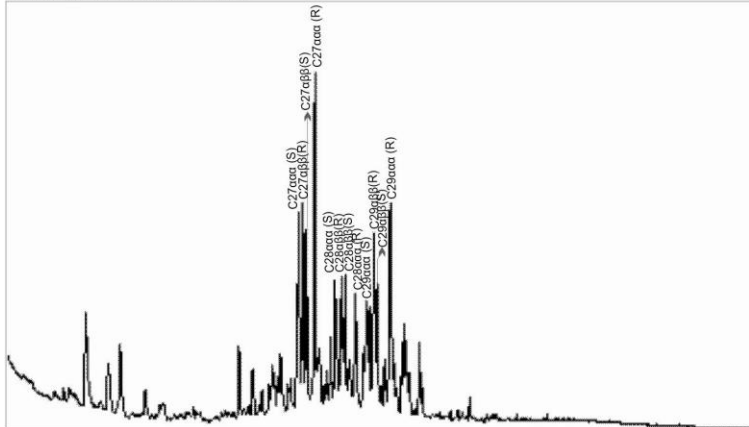
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,33
Gam/C30 Hop: 0,47
C30 Hop/C29 Hop: 1,67
C29M/H: 0,00
C30M/H: 0,14
C32 S/ (C32+C32R)ab: 0,52
H29/H30: 0,60
Tri/Penta: 0,07

Cromatografia de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R): 0,37
C29abb/(C29abb+C29aaa): 0,47
%C27: 13
%C28: 8
%C29: 10
C27/C28: 1,49
C29/C27: 0,67

C27+C28+C29: 31,27
%C27: 41,84
%C28: 24,95
%C29: 33,21

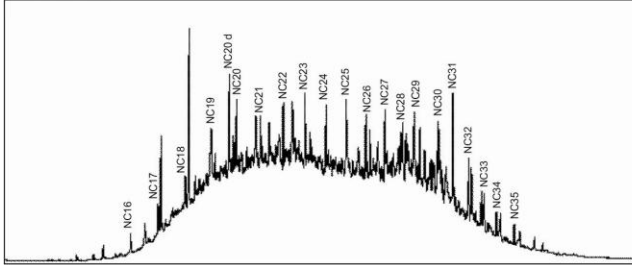
Bacia: Marginal Cubana

Formação: Cifuentes

N° Amostra: 489-99

Anexo 44

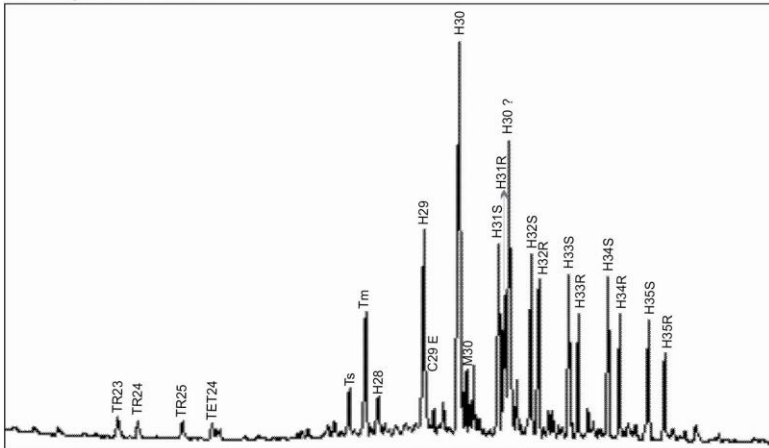
GC Saturados



GC Parâmetros

Pristano/Fitano: 1,27
 Pri/nC17: 2,82
 Fit/nC18: 5,59
 CPI:

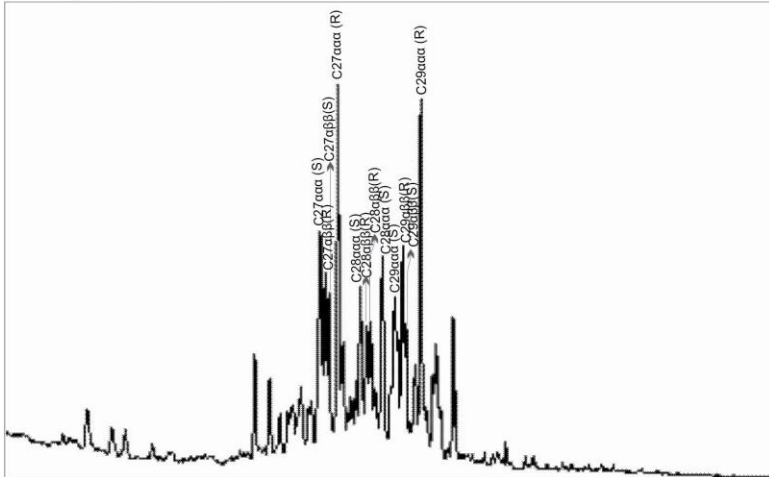
Cromatografia de Massa m/z 191



Razões Terpanos e Esteranos

Ts/(Tm+Ts): 0,30
 Gam/C30 Hop: 0,67
 C30 Hop/C29 Hop: 2,04
 C29M/H: 0,00
 C30M/H: 0,11
 C32 S/ (C32+C32R)ab: 0,58
 H29/H30: 0,49
 Tri/Penta: 0,03

Cromatografia de Massa m/z 217



C29S/(C29S+C29R): 0,34
 C29abb/(C29abb+C29aaa): 0,38
 %C27: 14
 %C28: 9
 %C29: 14
 C27/C28: 1,49
 C29/C27: 0,83

C27+C28+C29: 36,99
 %C27: 37,42
 %C28: 24,88
 %C29: 37,70

ANEXOS III – LÂMINAS DOS AGRUPAMENTOS DA PALINOFÁCIES

FORMAÇÃO CIFUENTES

LÂMINA 8 – 1,2. Matéria orgânica amorfa em grumos (luz azul fluorescente); 3. Matéria orgânica amorfa em grumos (luz transmitida); 4,5. Dinoflagelados proximais e MO amorfa; 6. Alga; 7,8. MO amorfa em grumos com inclusões de matéria algálica (luz transmitida e luz azul fluorescente); 9,10. MO amorfa finamente disseminada (Luz transmitida e luz azul fluorescente); 11,12. Polens (luz transmitida e luz azul fluorescente); 13,14. Carbonatos com MO amorfa dispersa e impregnação de betume (luz incidente). **Agrupamento 1.**

LÂMINA 9 – 1,2. Carbonatos com MO amorfa e impregnação de betume (luz azul fluorescente); 3. MO amorfa em grumos fluorescente e pólen, também se observa MO amorfa sem fluorescência; 4. MO amorfa e cianobactérias; 5,6. MO amorfa em grumos com matriz heterogênea; 7. MO amorfa com acritarca; 8,9. Dinoflagelados proximais; 10. Polen sacado e MO amorfa finamente disseminada. **Agrupamento 2**

LÂMINA 10 – 1,2. MO amorfa e resina; 3. Fitoclastos translúcidos bioestruturados e fitoclastos opacos, esporo; 4. Fitoclastos translúcidos de cor marrom e pólen (luz transmitida). **Agrupamento 3.**

LÂMINA 11 – 1,2,4. MO amorfa finamente disseminada e acritarca (luz transmitida e luz azul fluorescente); 3. MO algálica (Lamalginita); 5,6,7,8. MO amorfa em grandes grumos com impregnação de betume (Luz transmitida e luz azul fluorescente); 9. Acritarca; 10. Dinoflagelados proximais (luz transmitida). **Agrupamento 4.**

LÂMINA 12 – 1. MO amorfa e betume (luz transmitida); 2. MO amorfa pelicular (luz azul fluorescente); 3. Pólen; 4. Palinoforaminífero e MO amorfa finamente disseminada; 5. Fitoclasto opaco alongado; 6. Carbonato com impregnação de betume; 7,8. MO amorfa pelicular (luz transmitida e luz azul fluorescente). **Agrupamento 5**

LÂMINA 13 – 1,2. MO amorfa com pequenos acritarcas (luz azul fluorescente); 3. Palinoforaminífero; 4. MO amorfa em grumos; 5. Dinoflagelado proximal; 6. MO amorfa fina disseminada com esporo e fitoclastos opacos alongados e fitoclastos translúcidos de cor marrom (luz transmitida); 7. MO amorfa em grandes grumos de cor marrom (luz transmitida); 8. MO amorfa com matriz heterogênea, possivelmente inclusões de pirita. **Agrupamento 5b.**

FORMAÇÃO CONSTANCIA

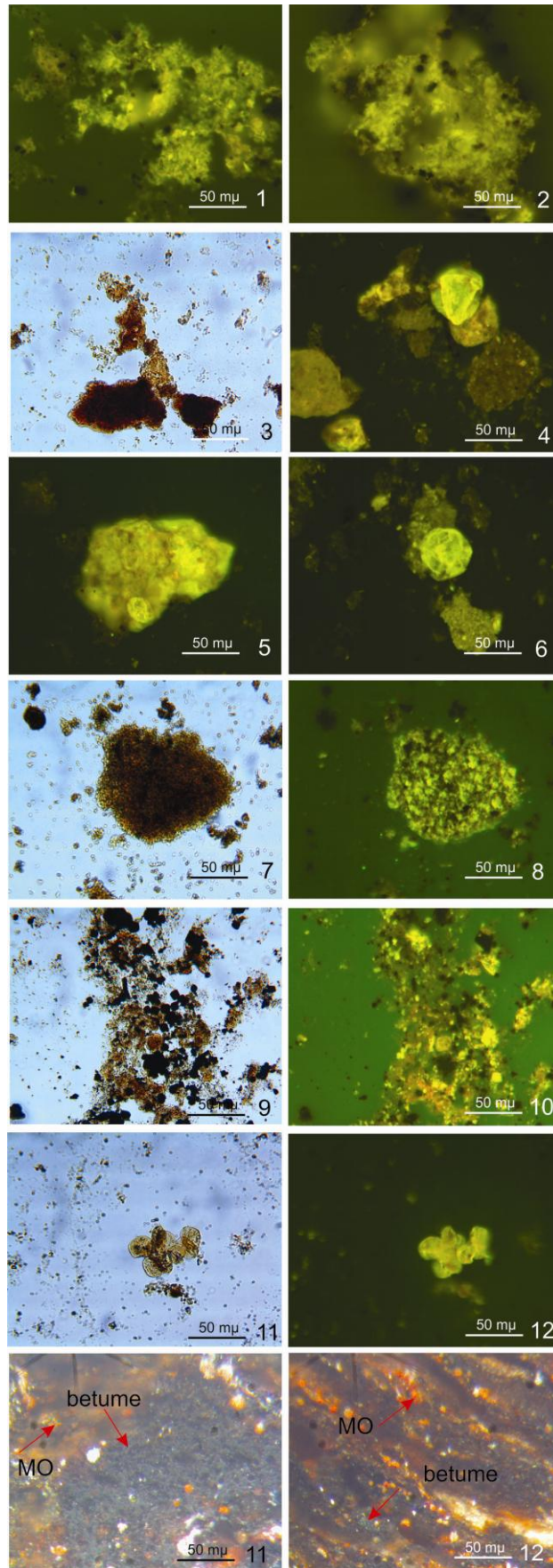
LÂMINA 14 – 1. Matéria orgânica amorfa pelicular (luz azul fluorescente); 2. Matéria orgânica amorfa (MO) com matriz granular heterogênea fluorescente e opaca (luz azul fluorescente); 3. Polens; 4. MO amorfa com matriz granular fluorescente; 5,6. MO amorfa granular (luz transmitida e luz azul fluorescente); 7,8. MO amorfa pelicular com pouca fluorescência e inclusões de material fluorescente; 9,10. Carbonatos (rocha total) com foraminíferos. **Agrupamento 1.**

LÂMINA 15 – 1, 2,7,8,9. MO amorfa em grumos (luz transmitida e luz azul fluorescente); 3,4. Matéria orgânica algálica (Lamalginita) em luz transmitida e luz azul fluorescente; 5. MO amorfa pelicular (luz fluorescente); 6. MO amorfa pelicular com fitoclastos opacos alongados e opacos equidimensionais; 10. Polens. **Agrupamento 2.**

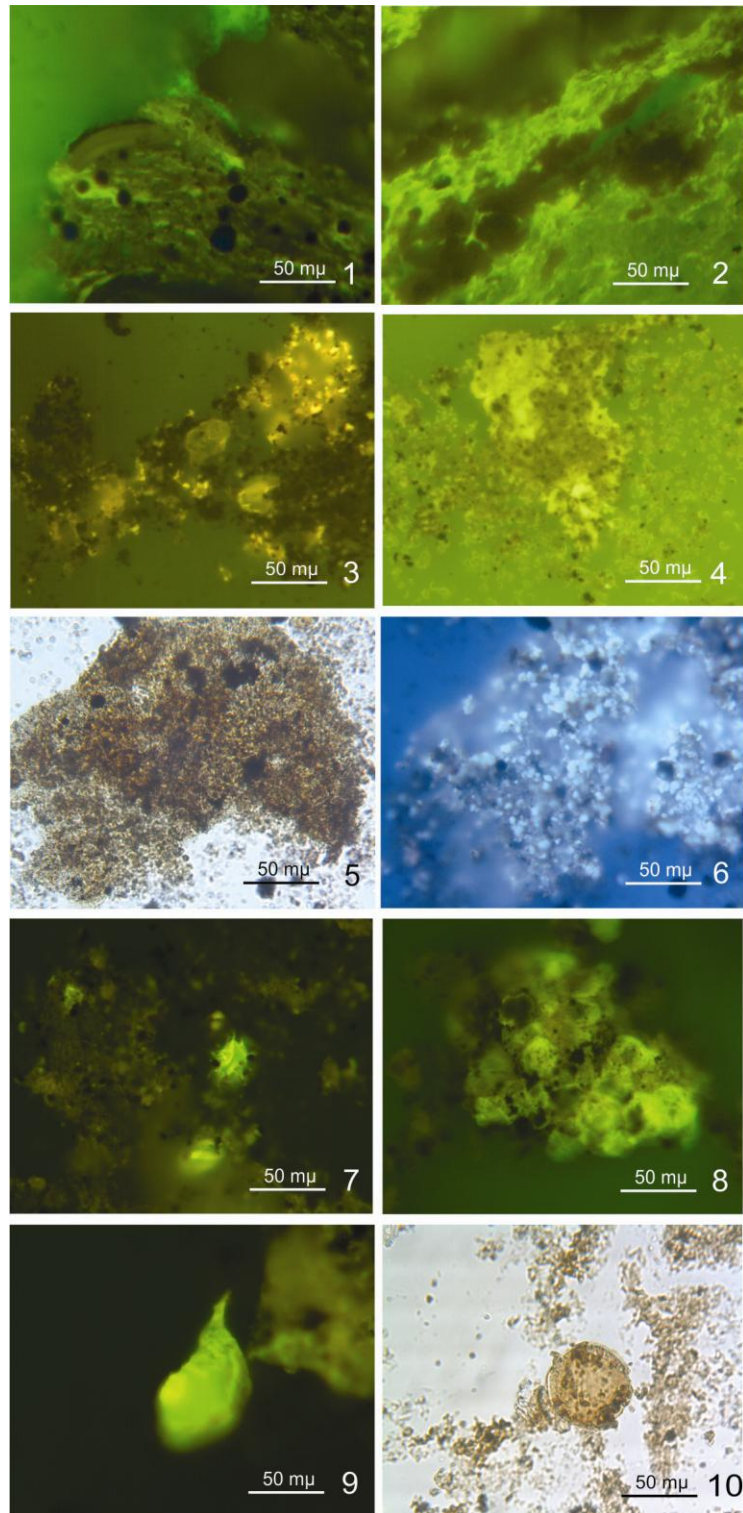
LÂMINA 16 – 1. MO amorfa em grumos na cor marrom (luz transmitida); 2,3. MO amorfa finamente disseminada com dinoflagelados proximais; 4. MO amorfa com matriz granular heterogênea e inclusões de pirita; 5,6. MO amorfa em grandes grumos, se observa esferas de algas (luz transmitida e luz azul fluorescente); 7. Dinoflagelado proximal (*Gonyaulacysta longicornis*) em luz azul fluorescente; 8. MO amorfa finamente disseminada com inclusões de MO de vaegetais. **Agrupamento 3.**

LÂMINA 17 – 1. MO amorfa em grumos com fitoclastos e algas (luz azul fluorescente); 2,4,6,7. Fitoclastos translúcidos bioestruturados na cor marrom (luz transmitida); 3. Cutícula (Luz azul fluorescente); 5. Esporo de parede fina; 8. Esporo com parede ornamentada. **Agrupamento 5.**

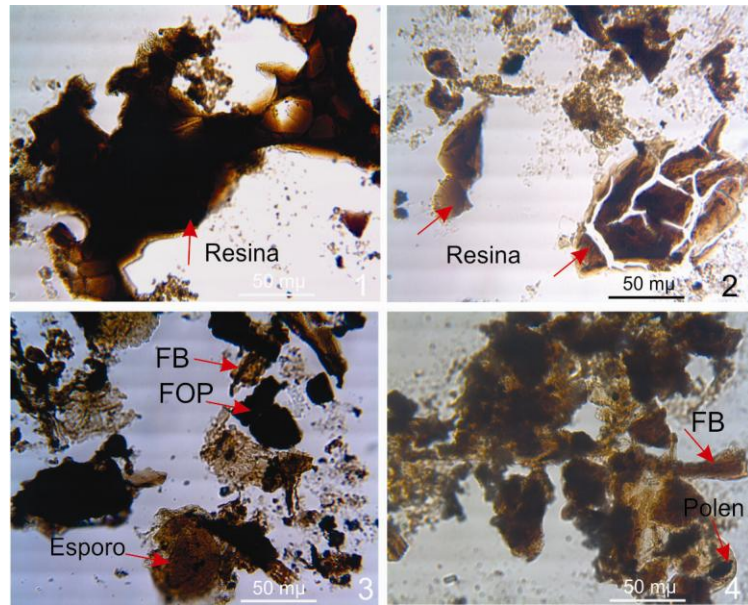
LÂMINA 18 – 1. Esporos de parede ornamentada e fitoclastos (luz transmitida); 2. Fitoclasto opaco bioestruturado, polen e alga (luz transmitida); 3. Fitoclastos e polens (Luz azul fluorescente); 4. Cutícula; 5,6. Fitoclastos translúcidos e opacos (luz transmitida); 7. Fitoclastos translúcidos bioestruturados e polens (luz transmitida); 8. Dinoflagelado proximal. **Agrupamento 5.**



LÂMINA 8



LÂMINA 9



LÂMINA 10

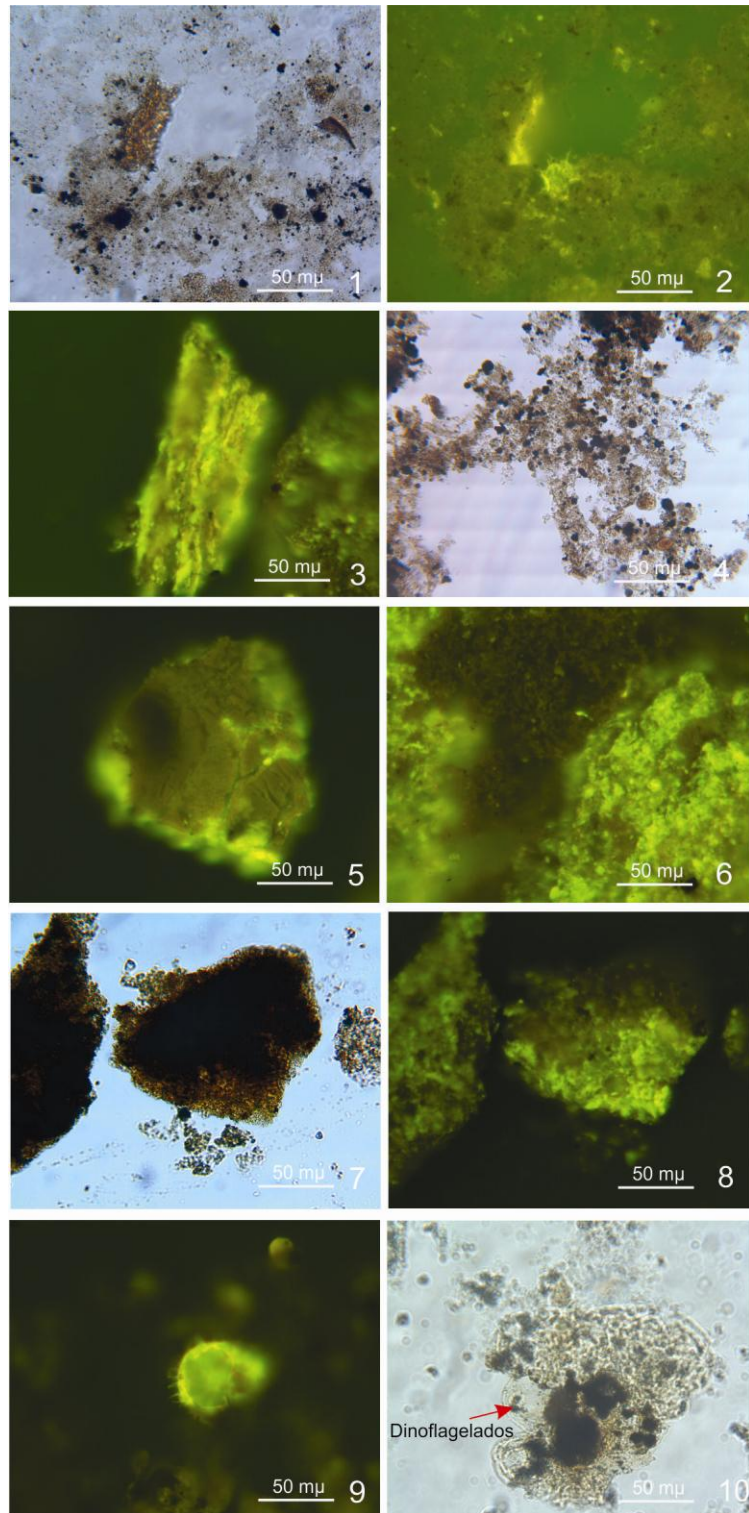


LÁMINA 11

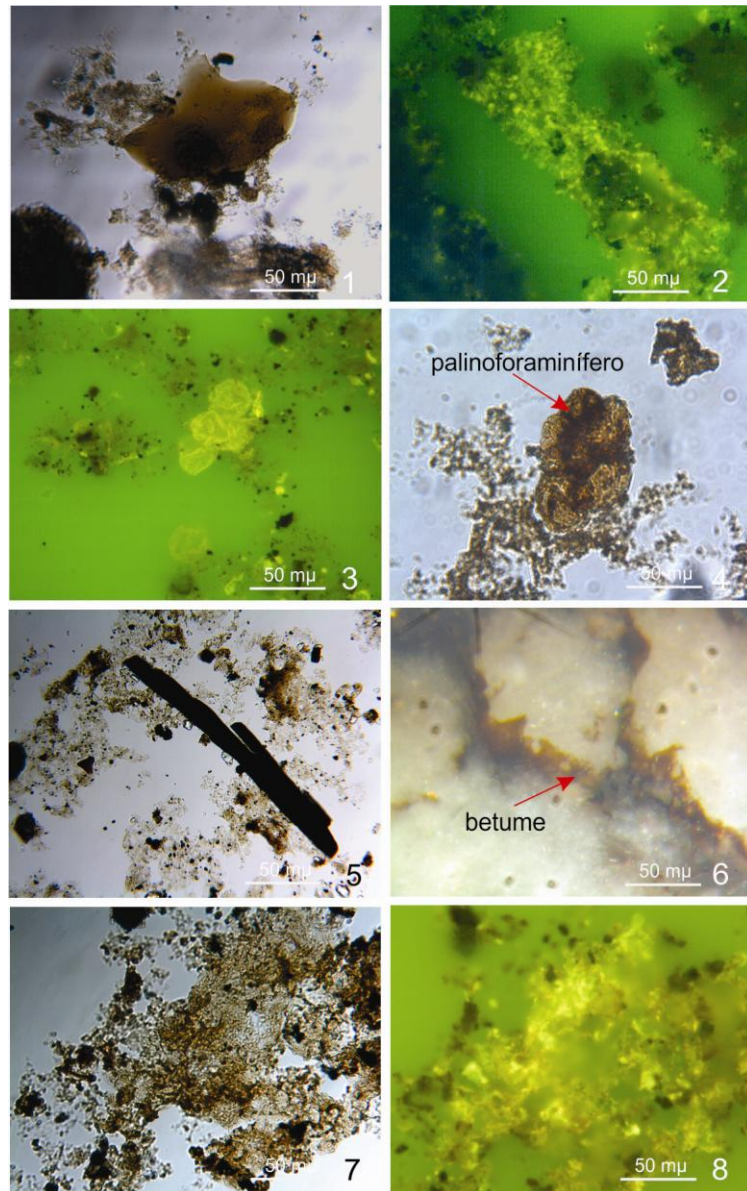
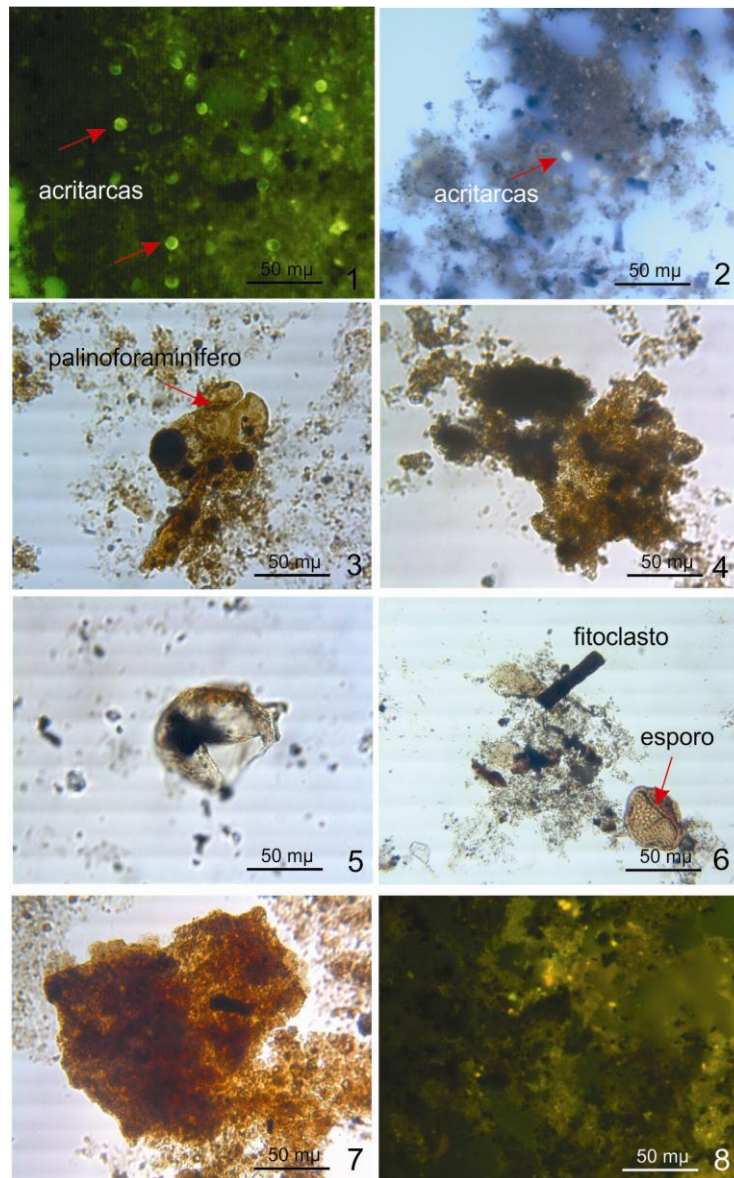
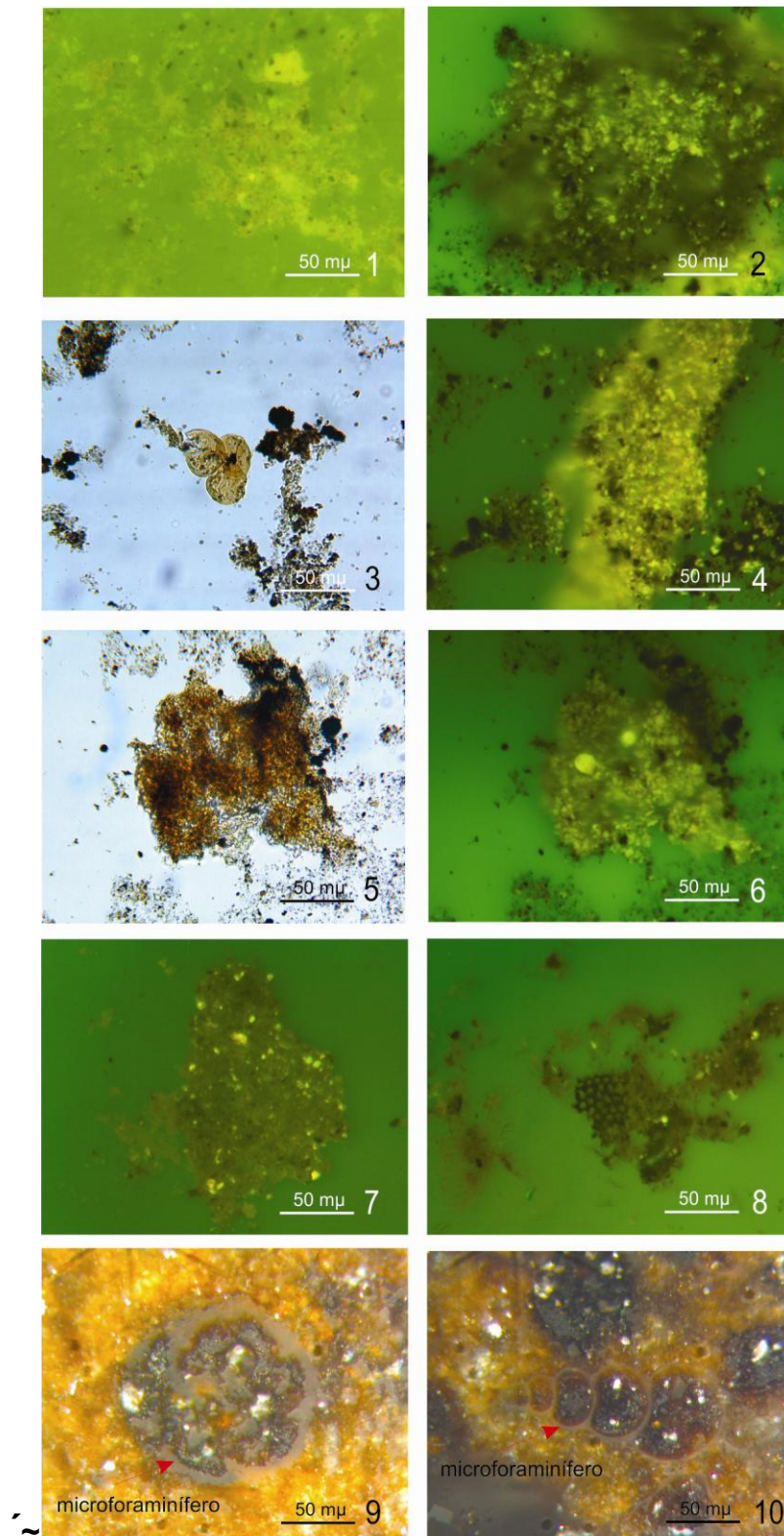


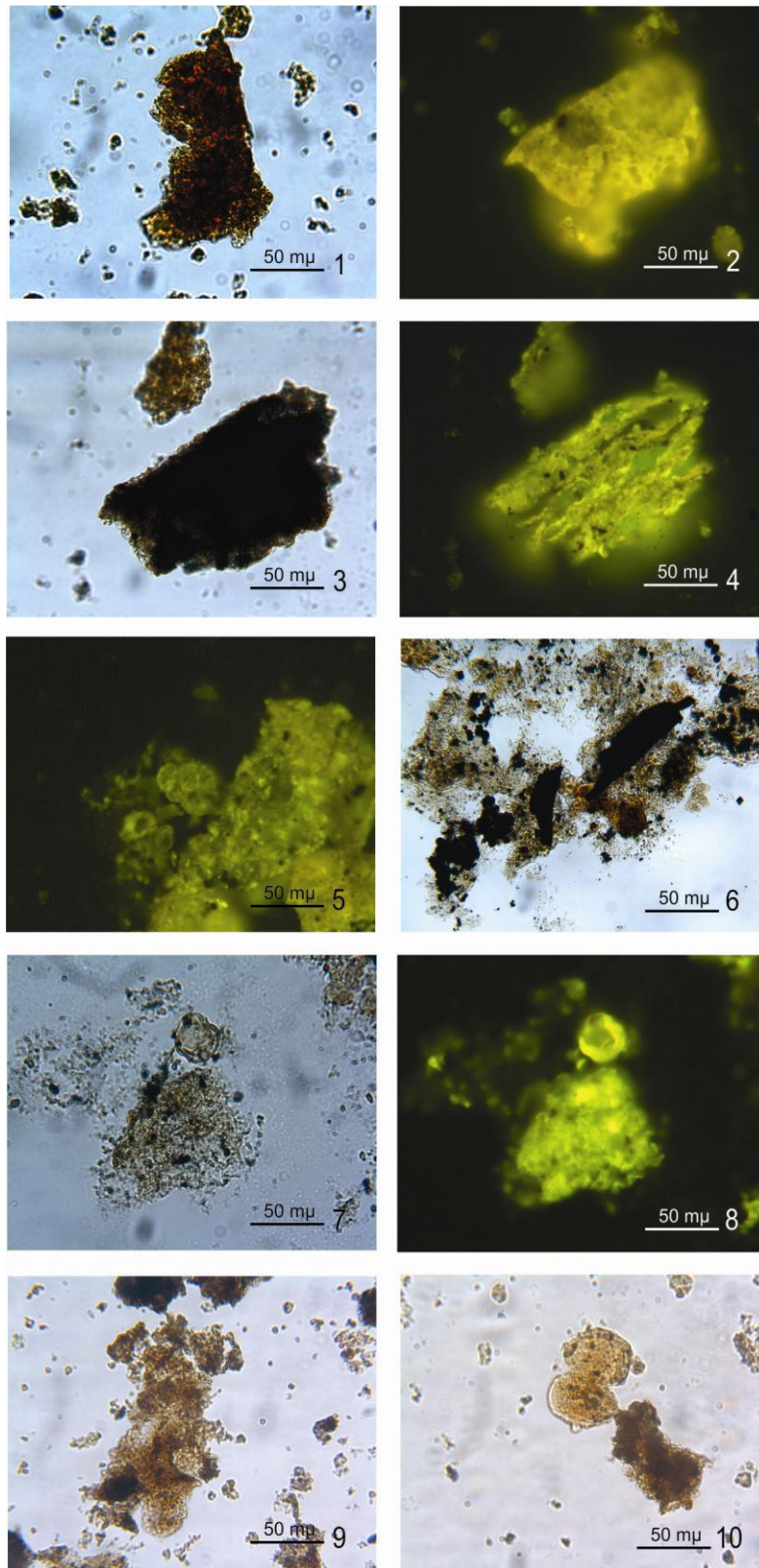
LÁMINA 12



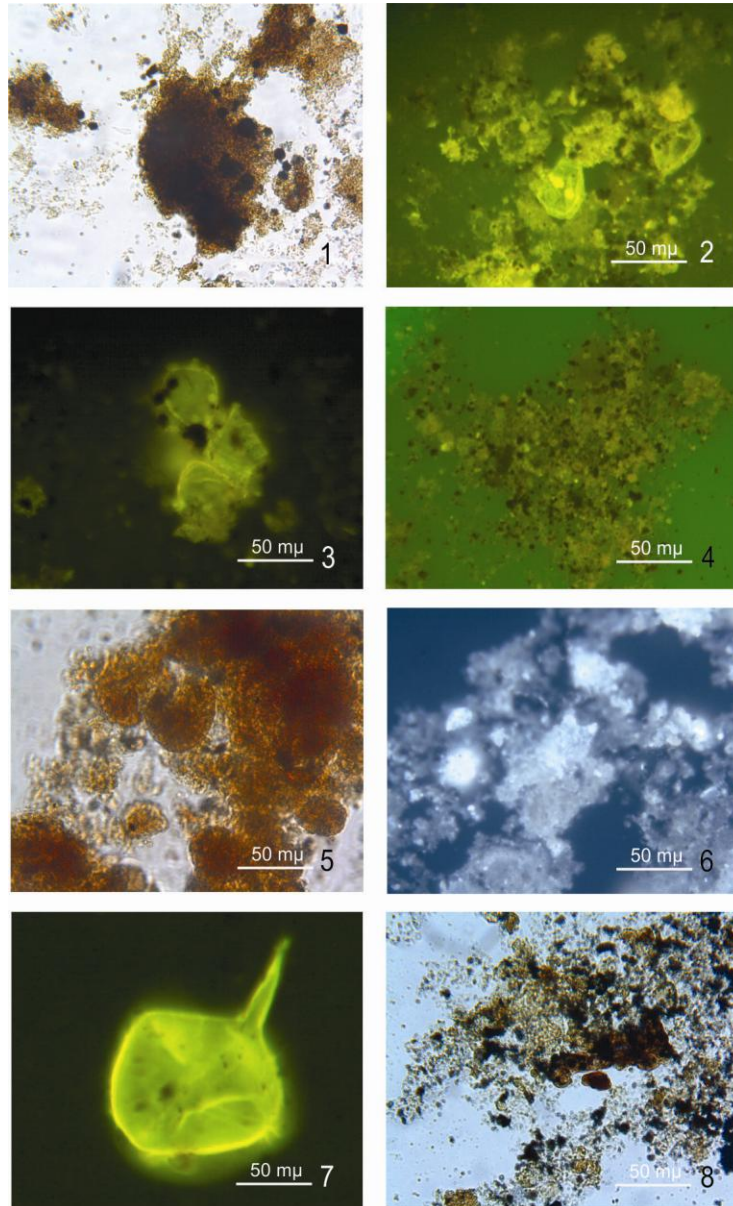
LÂMINA 13



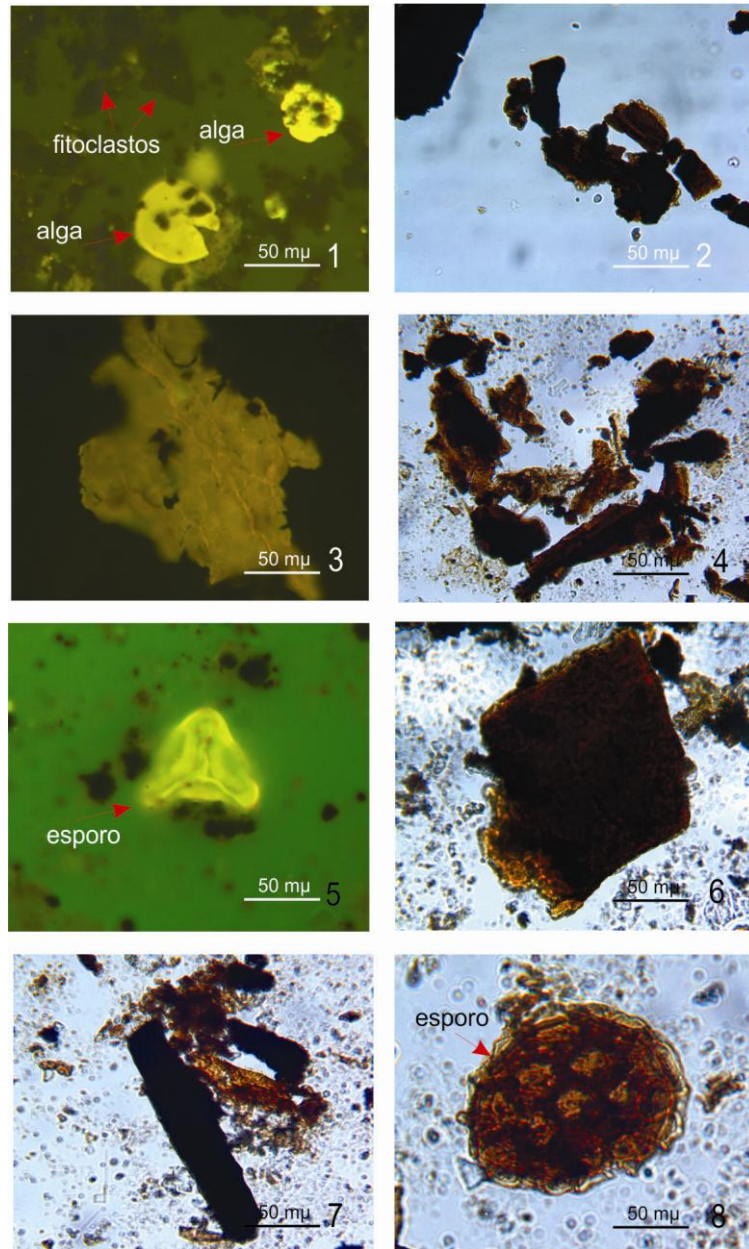
LÂMINA 14



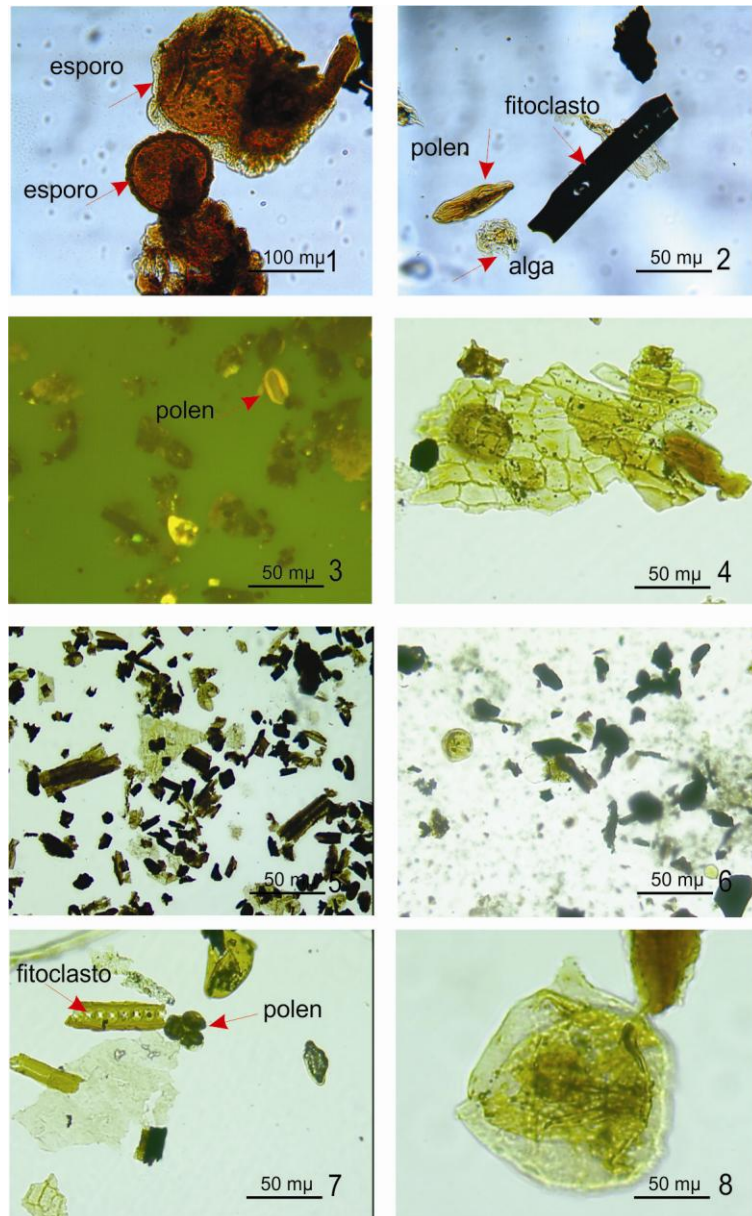
LÂMINA 15



LÂMINA 16



LÂMINA 17



LÂMINA 18