

CORRELAÇÃO ENTRE A FACIOLOGIA E A GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS TAR SANDS DA FORMAÇÃO PIRAMBÓIA, TRIÁSSICO DA BACIA DO PARANÁ, FAZENDA BETUMITA, NO ESTADO DE SÃO PAULO

Matheus de Almeida GARCIA ¹, Helio Jorge P. Severiano RIBEIRO ¹,
Eliane Soares de SOUZA ¹, Jorge Alberto TRIGUIS ²

(1) Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo/LENEP, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF. Rodovia Amaral Peixoto, km 163, Avenida Brenand s/n – Imboacica. CEP 27925-310. Macaé, RJ.

Endereços eletrônicos: almeida_matheus@yahoo.com.br; severian@lenep.uenf.br; eliane@lenep.uenf.br

(2) Departamento de Geologia e Geofísica Aplicada, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Rua Barão de Jeremoabo, s/n – Campus de Ondina. CEP 40170-115. Salvador, BA. Endereço eletrônico: triguis@ufba.br

Introdução
Área de Estudo
Contexto Geológico
Conceitos Sobre Petróleo
Metodologia
Resultados e Discussão
Conclusão
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – Este trabalho tem objetivo correlacionar as fácies eólicas dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia com os óleos nelas contidos, buscando vinculações do tipo de óleo e a faciologia. Tais arenitos afloram na Fazenda Betumita, no centro leste do Estado de São Paulo, e são impregnados com óleo modificados por processos de alteração secundária, como biodegradação e *water washing*. As amostras foram coletadas durante as atividades de campo e catalogadas de acordo com as fácies sedimentares. As amostras foram analisadas geoquimicamente por extração da matéria orgânica solúvel, para o cálculo de saturação óleo em rocha e cromatografia líquida para separação das frações do petróleo. Os resultados obtidos permitem concluir que existe uma correlação entre os tipos de fácies e as características geoquímicas do óleo, tanto quanto nos processos de alteração secundária.

Palavras-chave: Formação Pirambóia, arenitos asfálticos, geoquímica de reservatório, biodegradação, Bacia do Paraná.

ABSTRACT – *M. de A. Garcia, H.J.S. Ribeiro, E.S. de Souza, J.A. Triguis - Correlation between faciology and organic geochemistry of the Pirambóia Formation tar sands, Betumita Farm, Triassic of the Paraná Basin, São Paulo State.* This study aimed to correlate the tar sands sedimentary eolic facies of the Pirambóia formation with organic geochemistry characteristics of the oils contained in each one. These tar sands outcrops in Betumita Farm in central eastern part of São Paulo State, and are impregnated with oil modified by secondary alteration process, such as biodegradation and water washing. The samples were collected during field work and cataloged according to its sedimentary facies. The samples were analyzed by extraction of soluble organic matter, calculating its oil saturation and after the oil fractions were separated by liquid chromatography. In face of the results obtained could be conclude a correlation between the type of facies and the oil geochemistry characteristics, as well as the fractions of oil in each facies when occur the secondary alteration process.

Keywords: Pirambóia Formation, tar sands, reservoir geochemistry, biodegradation, Paraná Basin.

INTRODUÇÃO

Os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia têm sido reportados na literatura geológica há muito tempo, sendo considerado o marco inicial da pesquisa de petróleo no Brasil. Tais arenitos são caracterizados como reservatórios exumados, com fortes níveis de biodegradação e sua exposição a céu aberto, além do ineditismo, proporcionam excelentes oportunidades para avaliar o modelo exploratório ou mesmo caracterizar eventuais reservatórios (Araújo, 2006). Estes arenitos possuem principalmente granulometria média, boa

permo-porosidade, com estratificação cruzada de médio porte depositado em ambiente desértico úmido (Assine et al., 2004). A maior acumulação de arenito asfáltico da borda leste da bacia do Paraná (Fazenda Betumita) ocorre na região do Alto Estrutural do Anhembi com volume estimado de 5,7 milhões de barris de óleo (Thomaz Filho, 1982).

Análises geoquímicas dos hidrocarbonetos contidos nos arenitos da Formação Pirambóia apontam os folhelhos da Formação Irati como rocha geradora,

formando um sistema petrolífero Irati-Pirambóia (Araújo et al., 2000). O objetivo deste trabalho foi caracterizar por métodos geoquímicos as exudações

de óleo contidas na Formação Pirambóia, quanto à saturação e qualidade, para realizar correlações do tipo de óleo e fácies sedimentares.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na borda leste da Bacia do Paraná, no centro leste do Estado de São Paulo, nas cercanias do município de Anhembi. Tal localidade encontra-se no sítio de propriedade do Sr. Agostinho Gonçalves (Fazenda Betumita) desmembrado da antiga Fazenda Moquém, com coordenadas UTM N 7.479.664/E 806.119 (Figura 1). Esta área foi escolhida por ser a ocorrência mais

expressiva de arenitos asfálticos da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo.

O acesso à área pode ser feito, a partir da cidade de Piracicaba, através da Rodovia SP-147, em direção ao município de Anhembi. A cerca de 45 Km de Piracicaba pega-se uma estrada de terra na margem sul-sudeste da rodovia, seguindo cerca de 3,5 km em direção a antiga Fazenda Moquém.

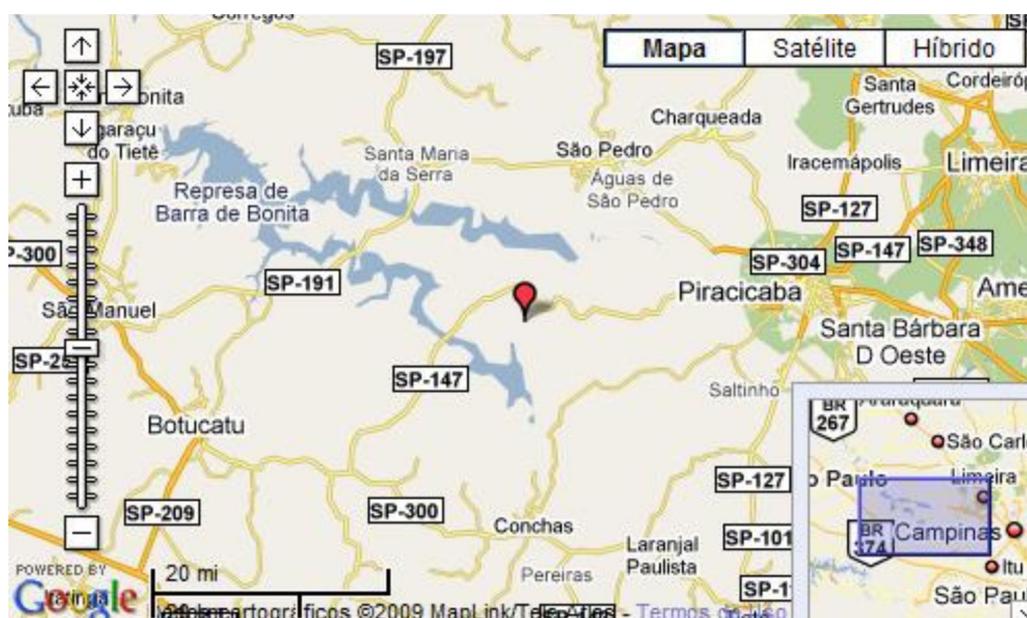


FIGURA 1. Mapa geológico do Estado de São Paulo, com destaque para localização da Fazenda Betumita (Fonte: <http://www.rdtec.com.br/rdgeomg/localmaster.htm>).

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Paraná constitui-se numa bacia intracratônica sul-americana, consistindo numa ampla sinéclise desenvolvida inteiramente sobre a crosta continental, cuja evolução começa no Ordoviciano indo até o Cretáceo (Milani et al., 2007). Tem mais de 7.000 m de espessura, sendo preenchida por rochas sedimentares e por um expressivo pacote de rochas vulcânicas que cobre cerca de 70% da superfície da bacia. Possui um formato alongado na direção NNE-SSO (Figura 2), com cerca de 1.750 km de comprimento e largura média de 900 km, abrangendo uma área de cerca de 1.700.000 km², sendo a maior parte no Brasil, com cerca de 1.100.000 km², com 100.000 km² no Paraguai

e outros 100.000 km² no Uruguai e na Argentina com 400.000 km², onde é conhecida como Chaco-Paraná (Zalán, 1990).

Segundo Milani et al. (1994) a litoestratigrafia da bacia está subdividida em oito grupos e duas formações (Figura 3): Rio Ivaí (Ordoviciano ao Siluriano), Paraná (Devoniano), Itararé (Permo-carbonífero), Guatá (Permiano), Passa Dois (Permo-triássico), São Bento (Juro-cretáceo), Caiuá e Bauru ambos do Cretáceo e as formações Pirambóia e Rosário do Sul, também denominada Sanga do Cabral, ambas do neotriássico. Esta subdivisão litoestratigráfica encontra correspondência em seis sequências deposicionais limitadas por

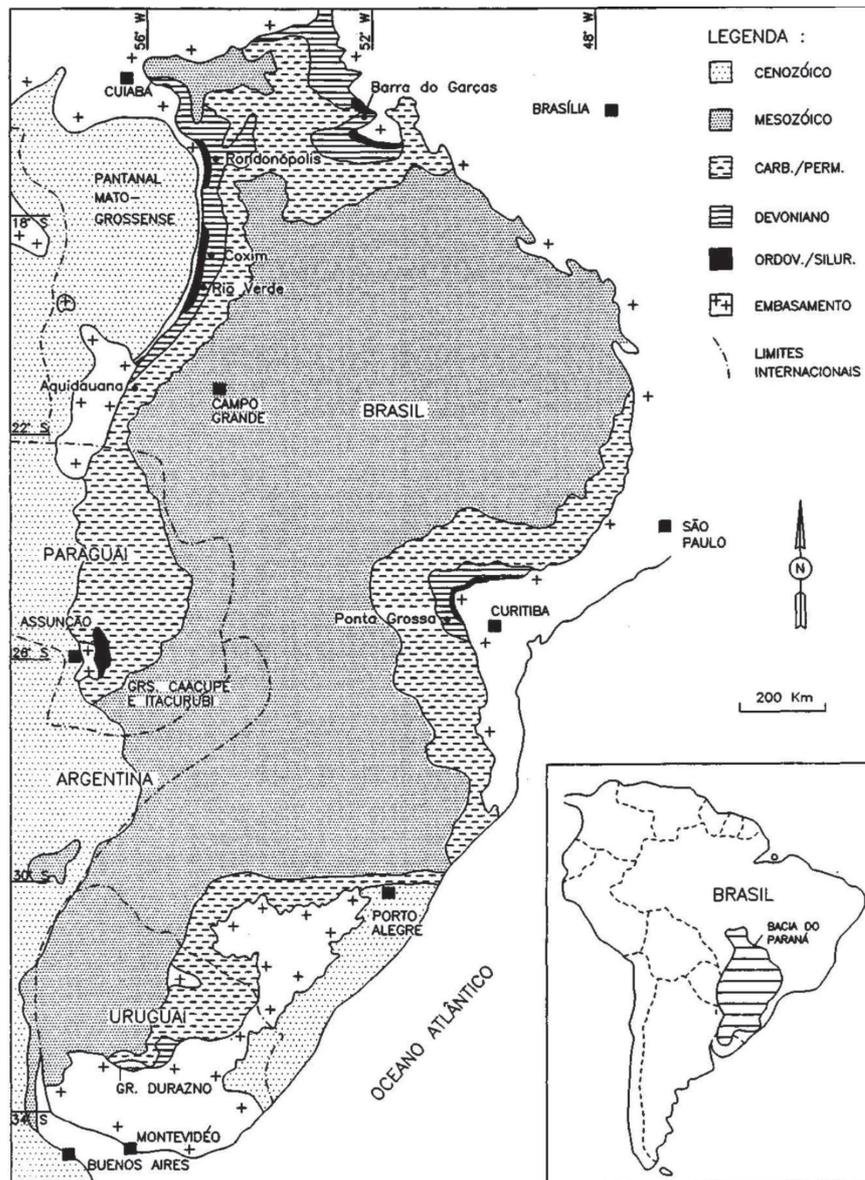


FIGURA 2. Mapa geológico da bacia do Paraná. (Assine et al., 1998).

expressivas discordâncias regionais (Milani et al., 1994, 1995): Ordovício-siluriana (Grupo Rio Ivaí), Devoniana (Grupo Paraná), Carbonífera-eotriássica (grupos Itararé, Guatá e Passa Dois), Neotriássica (formações Pirambóia e Rosário do Sul), Jurássica-eocretácea (Grupo São Bento) e Neocretácea (grupos Caiuá e Baurú). Posteriormente, Milani (1997, 2004) redefinem estas unidades em seis Supersequências (sequências de segunda ordem): Supersequência Rio Ivaí (Caradociano-Llando-veriano), Supersequência Paraná (Lochkoviano-Frasniano), Supersequência Gondwana I (Westphaliano-Scythiano) constituída pelos grupos Itararé, Guatá, Passa Dois e as formações Pirambóia e Sanga do Cabral, Supersequência Gondwana II (Neoanísiano-Eonoriano) que correspondente a Formação Santa Maria de ocorrência localizada no

Estado do Rio Grande do Sul, Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Berriasiano) composta pelo Grupo São Bento e Supersequência Bauru (Senoniano). Segundo Milani (2004) cada uma destas supersequências corresponde a uma fase distinta de evolução tectônica da bacia, onde a Supersequência Rio Ivaí foi depositada num “rifte central” associado a esforços transtensionais que aproveitaram zonas de fraquezas de lineamentos brasileiros. A Supersequência Paraná assenta-se em uma depressão formada por flexuramento litosférico de ampla escala na margem SW do Gondwana, formando um grande golfo com conexão com águas oceânicas do Panthalassa. A subsidência que gerou a Supersequência Gondwana I ainda é motivo de controvérsia; não obstante, é sugerida uma correlação temporal com a Orogenia Sanra-

faélica, entretanto, sendo questionado se a mesma poderia ser a responsável por uma subsidência flexural situada a 2.000 km de distância do orógeno. A Supersequência Gondwana II corresponde a um mecanismo distensivo de subsidência, semelhantemente aos riftes triássicos da Argentina. A subsidência da Supersequência Gondwana III é precedida por um extenso período de quiescência tectônica quando foram depositados os arenitos eólicos da Formação Botucatu do Grupo São Bento, após o que ocorre a reativação de antigas suturas e criação de novas falhas e fraturas, associadas ao rifteamento sul-atlantiano, quando e onde foi extravasado o exuberante pacote de rochas basálticas da Formação Serra Geral do mesmo grupo. Por último, a Supersequência Bauru foi depositada numa depressão originada por soerguimentos marginais nas bordas da bacia, ou mesmo, formada pela carga litostática do espesso intervalo de basaltos (cerca de 2.000 m).

A Formação Pirambóia é constituída por arenito avermelhado e esbranquiçado, fino a médio, localmente conglomerático, apresentando estratificações cruzadas de médio a grande porte, tendo sido depositada sob condições continentais em ambiente flúvio-eólico associado, localmente, a lagos rasos. Inicialmente, ela foi considerada por Almeida (segundo Assine et al. 2004) como pertencente à parte basal da Formação Botucatu. Posteriormente, Soares (1975) individualizou e formalizou a Formação Pirambóia, mapeando-a no Estado de São Paulo separadamente da Formação Botucatu. A Formação Pirambóia aflora predominantemente na borda nordeste da bacia, nos estados de São Paulo e Paraná, desaparecendo para sul em direção ao Estado de Santa Catarina, onde a Formação Botucatu assenta-se discordantemente sobre a Formação Rio do Rasto do Grupo Passa Dois. A sua espessura é variável, desde alguns metros em afloramento até 400 m em subsuperfície. Considerando ser esta uma unidade afossilífera, o seu posicionamento estratigráfico ainda é controverso. Em alguns trabalhos é considerada

crono-correlata à Formação Rosário do Sul e Santa Maria (Milani et al., 1994), crono-correlata às formações Rio do Rasto e Sanga do Cabral (Milani, 2004), ou seja, interdigitada com a primeira, ou ainda crono-correlata às formações Santa Maria e Caturrita (Soares & Assine, 1992). Invariavelmente, a maioria dos pesquisadores considera o topo da Formação Pirambóia marcado por uma marcante discordância erosiva de dezenas de milhões de anos, separando-a dos arenitos também eólicos da Formação Botucatu sobreposta; enquanto que a base ora é interpretado como uma interdigitação com a Formação Rio do Rasto ou ora assentando sobre uma discordância erosiva no topo desta mesma unidade. A Formação Pirambóia distingue-se dos arenitos eólicos sobrepostos da Formação Botucatu, pela maior frequência de camadas com estratificações cruzadas de baixo ângulo e/ou estratificações plano-paralelas, típico de interduna úmido, caracterizando-a como um sistema eólico úmido (Assine et al., 2004), diferenciando-se da Formação Botucatu que é interpretada como um sistema eólico seco.

A Formação Pirambóia se caracteriza na Bacia do Paraná por ocorrer como *tar sands* (arenitos impregnados de petróleo ou arenitos asfálticos) em algumas regiões, principalmente no Estado de São Paulo. Tem-se conhecimento da existência de mais de 20 ocorrências de exsudação de óleo no estado, sendo a mais significativa à situada na Fazenda Betumita, na localidade de Anhembí, próxima a cidade de Piracicaba. Thomaz Filho (1982), baseando em dados de sondagens, efetuou uma cubagem desta ocorrência e chegou a um valor de 6 milhões de barris de óleo minerável. Além disto, baseando-se nos parâmetros usados nesta cubagem, estimou para outras quatro ocorrências no estado (Moqué, Morro do Bofete, Guareí e Capela Velha) um volume adicional de mais 26 milhões de barris de óleo minerável, totalizando, portanto, 32 milhões de barris de óleo minerável, valor este que também é citado por Milani et al. (1990).

CONCEITOS SOBRE QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Elementos como o nitrogênio, enxofre e oxigênio (heteroátomos) frequentemente se inserem nas estruturas básicas dos hidrocarbonetos, formando os compostos NSO, que compõem as classes das resinas e asfaltenos (Tissot & Welte, 1984). Encontra-se sob a forma gasosa, líquida ou sólida, em poros e fraturas, em geral de rochas sedimentares. Os hidrocarbonetos são grupos de compostos que apresentam apenas átomos de carbono e hidrogênio em suas moléculas e sua composição, em função de sua presença,

pode ser expressa levando em conta suas seguintes classes: compostos aromáticos e alifáticos ou saturados.

Os hidrocarbonetos alifáticos ou saturados são aqueles que possuem apenas ligações simples entre seus átomos na cadeia. Dentre os principais representantes dessa classe estão as n-alcenos ou parafinas, iso-alcenos, ciclo-alcenos e ainda os alcenos. Os compostos aromáticos são formados por hidrocarbonetos insaturados e cíclicos, com ligações duplas e alternadas em suas cadeias, sendo representados por hidrocarbonetos aromáticos e cicloalcanoaromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos possuem cadeia fechada com um ou mais

anéis benzênicos. Já os cicloalcanos aromáticos possuem um ou mais anéis aromáticos fundidos com cicloalcanos, e ramificados por cadeias de radicais alquilas.

Os compostos NSO contém em sua estrutura básica átomos diferentes de carbono e hidrogênio, chamados heteroátomos. Devido à elevada eletronegatividade destes átomos, a estrutura da molécula adquire alta polaridade, sendo considerada a fração mais polar do óleo. As resinas e asfaltenos, principais representantes desse grupo, são estruturas complexas com núcleos de compostos policíclicos aromáticos ou naftenoaromáticos que formam a porção de maior peso molecular do petróleo.

Dentro do reservatório ou durante a migração vários processos podem alterar a composição química do petróleo original. Os processos mais efetivos dentro do reservatório são biodegradação e *water washing*. A biodegradação é um processo natural no qual os microorganismos, presentes nas águas meteóricas, podem degradar os compostos orgânicos contidos no petróleo tanto sob condições anaeróbicas quanto aeróbicas, sendo o ambiente aeróbico mais expressivamente encontrado (Cookson, 1995). Este processo altera negativamente as propriedades, qualidade e valor econômico do petróleo. As alterações moleculares causadas por este processo são acompanhadas por aumento do teor de enxofre, acidez, viscosidade, conteúdo de metais, ao mesmo tempo em que decresce o grau API (aumento de densidade e viscosidade).

Estudos realizados em laboratório e em campo têm mostrado que as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos e a de resinas e asfaltenos, diferem em relação à susceptibilidade ao ataque microbiano, normalmente seguindo uma ordem decrescente de biodegradabilidade relativa (Connan, 1984; Peters & Moldowan, 1993): n-alcanos, iso-alcanos, aromáticos de baixo peso molecular, cicloalcanos

(esteranos > hopanos), aromáticos de elevado peso molecular e compostos NSO (resinas e asfaltenos).

Dentro dos reservatórios de petróleo a fase aquosa sempre coexiste com a fase de hidrocarbonetos. Até recentemente, a água em contato com reservatório de hidrocarbonetos era considerada como essencialmente imiscível. Contudo, verifica-se que grande quantidade de água pode estar presente na fase de hidrocarbonetos e quantidades significantes de hidrocarbonetos podem dissolver-se na água. Em particular, quando grande quantidade de água é colocada em contato com o óleo do reservatório, a composição do mesmo tende a ser modificada. Devido a esta alteração composicional, diz-se que o óleo foi lavado por água, denominando-se esse fenômeno de *water washing*. O resultado desse processo é a remoção dos compostos mais solúveis em água. Segundo Lafargue & Thiez Le (1996); Hemptinne (2001) e Shakir & Hemptinne (2007) os gases leves e os compostos aromáticos de baixo peso molecular (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são os hidrocarbonetos mais afetados por esse processo.

Outro fator importante é a interação entre o óleo e a superfície da rocha reservatório. Wilhelms et al. (1996, segundo Pan et al., 2005) assumiram que o petróleo ao entrar no sistema de poros do reservatório interage fortemente com as superfícies minerais do mesmo, isso se torna mais acentuado com a presença de minerais de argila na rocha reservatório. Isto ocorre devido à maior polaridade dos minerais de argila que facilitam as reações com os compostos do petróleo. Pan et al., (2005), estudando amostras de óleo coletadas no Golfo de Bohai, China, verificou que o óleo adsorvido nas superfícies minerais da rocha reservatório é dominado por resinas e asfaltenos. Esses grupos compõem a classe dos compostos mais polares do petróleo, otimizando suas reações com a rocha reservatório.

METODOLOGIA

Foram realizados trabalhos de campo para localização das ocorrências dos arenitos asfálticos. Nestes afloramentos foi feito um levantamento das características sedimentológicas e estratigráficas e coleta de amostras (Figura 4), além de um amplo registro fotográfico.

Foram coletadas 26 amostras de forma seletiva, com base na classificação de fácies estabelecida por Caetano-Chang (1997). As fácies que predominaram nos afloramentos amostrados foram de interduna úmido (Iu) e seco (Is), foreset de avalanche (Da) e de quedas de grão (Dq) e de cauda de foreset com migração de ripples (Dcr) e com avalanche (Dca), como pode ser visto na Tabela 1.



FIGURA 4. Coleta de amostra por plugagem.

TABELA 1. Principais características das fácies amostradas na formação Pirambóia.
 Convenções: mf – muito fina, f – fina, m – média, st- silte, G.I – gradação inversa. Modificado de Caetano-Chang (1997).

Depósito	Fácies	Código	Processos Sedimentares	Litologia	Estratificação e Inclinação dos Estratos Cruzados	Estruturas Especiais
Duna	Foreset	Da	Avalanche	Areia f-mf (Centimétricas)	Cruzada Alta-Moderada	Pin-stripe G.I
		Dq	Queda de grãos	Areia mf-st (Milimétricas)		G.I
	Cauda de Foreset	Dcr	Migração de ripples	Areia f-m Bi (Milimétricas)	Cruzada (base tangencial) baixa	Ôndulas eólicas G.I
		Dca	Avalanche	Areia m (Centimétricas)	Cruzada Moderada	Línguas de avalanche G.I
Interduna	Seca	Is	Migração de ripples + Queda de grãos	Areia mf-f/m (Sub-centimétricas)	Contínua/ Descontínua Sub horizontal	Granule ripples Scour-troughs G.I
	Úmida	Iu	Queda de grãos + Migração de ripples	Areia mf-m/st (Bi localizado)	Incipiente Aspecto maciço Sub horizontal	Ôndulas eólicas raras

Depósito	Porte das Estratificações Cruzadas Espessuras dos Sets ou Depósitos	Associações Laterais e Verticais	Relações de Contato	Outras Feições	Ocorrências na Unidade
Duna	Estratificação de pequeno a grande porte com dominância de grande porte Sets e cosets geralmente métricos	Frequentes associações entre as fácies D. Intercalam-se a depósitos de Interduna principalmente associações com depósitos fluviais e lençóis de areia são relativamente comuns	Superfícies de 2° e 3° ordem entre fácies. Transição entre fácies I Contatos erosivos com outros depósitos.	Estruturas colapsadas devido à atividade de organismos vertebrados. Deformação dos foresets próximos ao contato com Iu	Comuns da base ao topo. Dominantes nas porções médias e superior
	Decimétricos a métricos				Dominantes na porção inferior.
Interduna	Depósitos decimétricos a métricos	Associações com fácies Iu é comum. Freqüente intercalação com fácies de dunas.	Transição entre fácies I Contatos erosivos com outros depósitos.	Bioturbações são raras	Comuns no topo e parte média e raras na base
	Depósitos métricos	Associações com fácies Interduna é comum. Freqüentes intercalações com fácies de dunas; associação com depósitos fluviais, lençóis de areia e sabkhas		Ôndulas de adesão. Bioturbações são comuns. Deformações por sobrecarga	Comuns nas porções médias e inferiores. Raras no topo

Posteriormente as amostras foram trituradas para extração da matéria orgânica solúvel (MOS). Foi utilizado um Extrator Soxhlet para extração da MOS e como solvente orgânico utilizou-se o 400 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) PA - ACS. A extração durou cerca

de 72 horas. Após a extração o solvente foi evaporado em capela de exaustão, a temperatura ambiente. A massa de MOS extraída foi pesada para o cálculo da porcentagem de óleo em rocha.

Entre os métodos modernos de análise, a cromato-

grafia ocupa um lugar destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, especialmente quando se trata de misturas complexas, como é o caso do petróleo. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, onde uma permanece estacionada enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (solvente líquido) sobre a fase estacionária (sólido), os componentes da mistura são distribuídos entre elas, de tal forma que os solventes dissolvem os solutos de polaridade semelhantes. Assim, cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais desses compostos (Collins et al., 1990).

Neste trabalho a referida técnica foi empregada

na separação das principais frações de hidrocarbonetos presentes na MOS. A fração de MOS da amostra resultante da etapa anterior, foi colocada em uma coluna cromatográfica contendo como fase estacionária sílica-gel ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ativada a 180°C durante 8 horas. Os solventes utilizados como fase móvel foram, nesta ordem: 30 mL de n-hexano (C_6H_{14}), que carregou os componentes saturados da amostra; 30 mL de diclorometano, que separou os componentes aromáticos, conferindo à coluna cromatográfica uma coloração amarelada e 30 mL de metanol (CH_3OH), deslocando, por sua vez, os compostos polares do extrato. Estes componentes também são chamados de compostos NSO (nitrogênio, enxofre e oxigênio). Após esta etapa, cada fração separada foi pesada e então calculada a porcentagem de cada fração na MOS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises geoquímicas (saturação de óleo, % de HC saturados, % HC aromáticos e % de compostos NSO) foram organizados em tabelas e classificadas em ordem crescente de saturação de óleo, de % de HC saturados, de % HC aromáticos, de % de compostos NSO e por agrupamento de fácies para melhor visualização das correlações.

Na interpretação da relação saturação de óleo *versus* tipo de fácies (Tabela 2) é nítido um agrupamento da fácies de *foreset* de dunas com os maiores valores de saturação de óleo. Isto pode ser explicado devido ao processo deposicional ser de maior energia o que implicaria em ausência de argilas e de grãos menores, implicando em maior seleção e, por conseguinte, em melhores características de porosidade e permeabilidade. Cabe ressaltar que a Amostra 02, interpretada também como *foreset* de Duna, apresenta uma saturação de óleo anômala de 3,16%. Isto pode ser explicado pela baixa concentração de HC que é visualmente constatado (Figura 5). Para melhor explicar esta anomalia será necessário fazer uma descrição petrográfica desta amostra, bem como, fazer medidas de porosidade e permeabilidade, o que se pretende realizar em fases futuras desta pesquisa.

Na análise da Tabela 3, de ordem crescente de % de HC saturados, constata-se, no geral, uma tendência de relação inversa com a % de compostos NSO, ou seja, quanto menor a % de HC saturados maior é a % de compostos NSO. Isto se explica pela ordem natural de biodegradação do óleo em que primeiro são degradados os HC saturados, depois os HC aromáticos e por último e com muito pouca biodegradação os

compostos NSO (Connan, 1984; Peters & Moldowan, 1993; Bennett & Later, 2008). Duas exceções são as amostras 08 e 20 que apresentam valores semelhantes de % de HC saturados (~ 15 %), baixos valores de % de HC aromáticos (~5%) e elevados valores de % de compostos NSO (~79%). Tal situação pode ser explicada pelo posicionamento do local onde foram retiradas às amostras, bem como pela faciologia. As amostras 08 e 20 foram coletadas na parte mais superior do afloramento, ou seja, aparentemente estiveram sempre exposta à ação de águas meteóricas, contrariamente à maioria das demais amostras que foram coletadas na cava da antiga lavra de *tar sand* que esteve em atividade na década de 40 do século XX. Desta forma, considerando que os HC's aromáticos são mais polares que os HC's saturados, isto favorece o processo de lavagem dos HC's aromáticos, denominado de *water washing* (Shakir & Hemptinne, 2007). Do ponto de vista da faciologia, estas duas amostras constituem-se em fácies de interduna úmida (Iu) e, portanto, com provável maior quantidade de partículas de argilo-minerais. Assim, os argilo-minerais que são partículas polares atraem as moléculas dos compostos NSO, aumentando a sua concentração no óleo retido no reservatório (Pan et al., 2005 e Liu et al., 2005).

Na Tabela 4, de ordem crescente de % de HC's aromáticos, observa-se uma tendência inversa em relação à % de compostos NSO, ou seja, o aumento da % de HC's aromáticos corresponde a uma tendência de diminuição dos valores de % de compostos NSO. Nesta tabela destacam-se os baixos valores de % de HC's aromáticos das amostras 08 e 20 (~5%) já

TABELA 2.
Ordem crescente
de saturação
óleo/rocha.

Amostra	Saturação O/R %	Saturados %	Aromáticos %	NSOs %	Fácies
01	2,97	22,22	30,70	47,08	Interduna / Foreset
02	3,16	26,97	38,65	34,38	Duna de Foreset
03	3,90	17,75	22,25	60,00	Duna de Foreset
04	4,11	20,24	27,86	51,90	Duna Cauda de Foreset
05	5,06	16,72	15,89	67,39	Interduna Úmido
06	5,56	5,49	12,78	81,80	Interduna Aquosa
07	6,08	22,22	15,85	61,93	Duna de Foreset
08	6,31	15,45	4,30	80,25	Interduna Úmido
09	6,36	15,25	15,25	69,50	Duna de Foreset
10	6,72	18,59	25,37	56,04	Duna Cauda de Foreset
11	6,81	35,32	25,32	39,36	Duna de Foreset
12	6,82	11,87	30,65	57,48	Duna Cauda de Foreset
13	6,99	14,14	21,71	64,15	Interduna Úmido
14	7,44	14,32	25,73	59,95	Duna Cauda de Foreset
15	7,52	14,32	28,64	57,04	Duna de Foreset
16	7,87	13,44	17,21	69,35	Duna de Foreset
17	7,89	13,30	20,03	66,67	Duna de Foreset
18	8,62	17,92	21,79	60,29	Duna de Foreset
19	9,38	3,33	15,71	80,95	Duna de Foreset
20	9,64	14,98	6,35	78,67	Interduna Úmido
21	10,45	7,94	48,11	43,11	Duna de Foreset
22	10,47	12,50	42,30	45,20	Duna de Foreset
23	10,94	15,57	25,51	58,92	Duna de Foreset
24	11,02	20,62	24,51	54,87	Duna de Foreset
25	11,25	15,07	25,62	59,31	Duna de Foreset
26	11,78	15,40	18,38	66,22	Duna de Foreset



FIGURA 5. Visão do afloramento onde foi coletada a Amostra 15A, ressaltando a baixa saturação de óleo.

discutidos anteriormente. Além disto, não se consegue interpretar correlações entre os valores de ordem crescente de % de HC's aromáticos e o tipo de fácies.

Na Tabela 5, de ordem crescente de % de compostos NSO, verifica-se uma concentração das fácies de interduna (Iu e Ia) nos maiores valores de % de compostos de NSO, na faixa de 65 a 80%, o que se

explica pela expectativa de maior quantidade de argila neste tipo de fácies, conforme já discutido anteriormente. Cabe ressaltar que nesta faixa das amostras com 65 a 80 % de compostos NSO encontram-se algumas amostras da fácies de *foreset* de duna. Isto pode ser explicado, como no caso da amostra 19 (3% de saturados, 15% de aromáticos e 81% de NSO), por uma intensa biodegradação dos componentes saturados do óleo (Connan, 1984; Peters & Moldowan, 1993; Bennett & Later, 2008).

Na Tabela 6, de parâmetros geoquímicos por agrupamento de fácies, existe uma boa distinção entre fácies de *foreset* de duna e fácies de interduna, na correlação com os valores de % de compostos NSO. A fácies de *foreset* de duna apresenta, no geral, valores variando de 50 a 60% de compostos NSO, destacando-se os valores anômalos da amostra 19, já explicado no parágrafo anterior, e da amostra 02 que tem baixa saturação de óleo, atribuído à baixa permo-porosidade, já discutido anteriormente, que pode também ter protegido o óleo da biodegradação, ou seja, a baixa permo-porosidade impediu que as águas meteóricas chegassem até o intervalo.

Amostra	Saturação O/R %	Saturados %	Aromáticos %	NSOs %	Fácies
19	9,38	3,33	15,71	80,95	Duna de Foreset
06	5,56	5,49	12,78	81,80	Interduna Aquosa
21	10,45	7,94	48,11	43,11	Duna de Foreset
12	6,82	11,87	30,65	57,48	Duna Cauda de Foreset
22	10,47	12,50	42,30	45,20	Duna de Foreset
17	7,89	13,30	20,03	66,67	Duna de Foreset
16	7,87	13,44	17,21	69,35	Duna de Foreset
13	6,99	14,14	21,71	64,15	Interduna Úmido
15	7,52	14,32	28,64	57,04	Duna de Foreset
14	7,44	14,32	25,73	59,95	Duna Cauda de Foreset
20	9,64	14,98	6,35	78,67	Interduna Úmido
25	11,25	15,07	25,62	59,31	Duna de Foreset
09	6,36	15,25	15,25	69,50	Duna de Foreset
26	11,78	15,40	18,38	66,22	Duna de Foreset
08	6,31	15,45	4,30	80,25	Interduna Úmido
23	10,94	15,57	25,51	58,92	Duna de Foreset
05	5,06	16,72	15,89	67,39	Interduna Úmido
03	3,90	17,75	22,25	60,00	Duna de Foreset
18	8,62	17,92	21,79	60,29	Duna de Foreset
10	6,72	18,59	25,37	56,04	Duna Cauda de Foreset
04	4,11	20,24	27,86	51,90	Duna Cauda de Foreset
24	11,02	20,62	24,51	54,87	Duna de Foreset
01	2,97	22,22	30,70	47,08	Interduna Foreset
07	6,08	22,22	15,85	61,93	Duna de Foreset
02	3,16	26,97	38,65	34,38	Duna de Foreset
11	6,81	35,32	25,32	39,36	Duna de Foreset

TABELA3.
Ordem crescente
de HC saturados.

TABELA4.
Ordem crescente
de HC aromático.

Amostra	Saturação O/R %	Saturados %	Aromáticos %	NSOs %	Fácies
08	6,31	15,45	4,30	80,25	Interduna Úmido
20	9,64	14,98	6,35	78,67	Interduna Úmido
06	5,56	5,49	12,78	81,80	Interduna Aquosa
09	6,36	15,25	15,25	69,50	Duna de Foreset
19	9,38	3,33	15,71	80,95	Duna de Foreset
07	6,08	22,22	15,85	61,93	Duna de Foreset
05	5,06	16,72	15,89	67,39	Interduna Úmido
16	7,87	13,44	17,21	69,35	Duna de Foreset
26	11,78	15,40	18,38	66,22	Duna de Foreset
17	7,89	13,30	20,03	66,67	Duna de Foreset
13	6,99	14,14	21,71	64,15	Interduna Úmido
18	8,62	17,92	21,79	60,29	Duna de Foreset
03	3,90	17,75	22,25	60,00	Duna de Foreset
24	11,02	20,62	24,51	54,87	Duna de Foreset
11	6,81	35,32	25,32	39,36	Duna de Foreset
10	6,72	18,59	25,37	56,04	Duna Cauda de Foreset
23	10,94	15,57	25,51	58,92	Duna de Foreset
25	11,25	15,07	25,62	59,31	Duna de Foreset
14	7,44	14,32	25,73	59,95	Duna Cauda de Foreset
04	4,11	20,24	27,86	51,90	Duna Cauda de Foreset
15	7,52	14,32	28,64	57,04	Duna de Foreset
12	6,82	11,87	30,65	57,48	Duna Cauda de Foreset
01	2,97	22,22	30,70	47,08	Interduna / Foreset
02	3,16	26,97	38,65	34,38	Duna de Foreset
22	10,47	12,50	42,30	45,20	Duna de Foreset
21	10,45	7,94	48,11	43,11	Duna de Foreset

TABELA 5.
Ordem crescente de
Compostos NSOs.

Amostra	Saturação O/R %	Saturados %	Aromáticos %	NSOs %	Fácies
02	3,16	26,97	38,65	34,38	Duna de Foreset
11	6,81	35,32	25,32	39,36	Duna de Foreset
21	10,45	7,94	48,11	43,11	Duna de Foreset
22	10,47	12,50	42,30	45,20	Duna de Foreset
01	2,97	22,22	30,70	47,08	Interduna / Foreset
04	4,11	20,24	27,86	51,90	Duna Cauda de Foreset
24	11,02	20,62	24,51	54,87	Duna de Foreset
10	6,72	18,59	25,37	56,04	Duna Cauda de Foreset
15	7,52	14,32	28,64	57,04	Duna de Foreset
12	6,82	11,87	30,65	57,48	Duna Cauda de Foreset
23	10,94	15,57	25,51	58,92	Duna de Foreset
25	11,25	15,07	25,62	59,31	Duna de Foreset
14	7,44	14,32	25,73	59,95	Duna Cauda de Foreset
03	3,90	17,75	22,25	60,00	Duna de Foreset
18	8,62	17,92	21,79	60,29	Duna de Foreset
07	6,08	22,22	15,85	61,93	Duna de Foreset
13	6,99	14,14	21,71	64,15	Interduna Úmido
26	11,78	15,40	18,38	66,22	Duna de Foreset
17	7,89	13,30	20,03	66,67	Duna de Foreset
05	5,06	16,72	15,89	67,39	Interduna Úmido
16	7,87	13,44	17,21	69,35	Duna de Foreset
09	6,36	15,25	15,25	69,50	Duna de Foreset
20	9,64	14,98	6,35	78,67	Interduna Úmido
08	6,31	15,45	4,30	80,25	Interduna Úmido
19	9,38	3,33	15,71	80,95	Duna de Foreset
06	5,56	5,49	12,78	81,80	Interduna Aquosa

Amostra	Saturação O/R %	Saturados %	Aromáticos %	NSOs %	Fácies
04	4,11	20,24	27,86	51,90	Duna Cauda de Foreset
10	6,72	18,59	25,37	56,04	Duna Cauda de Foreset
12	6,82	11,87	30,65	57,48	Duna Cauda de Foreset
14	7,44	14,32	25,73	59,95	Duna Cauda de Foreset
07	6,08	22,22	15,85	61,93	Duna de Foreset
17	7,89	13,30	20,03	66,67	Duna de Foreset
18	8,62	17,92	21,79	60,29	Duna de Foreset
19	9,38	3,33	15,71	80,95	Duna de Foreset
22	10,47	12,50	42,30	45,20	Duna de Foreset
23	10,94	15,57	25,51	58,92	Duna de Foreset
25	11,25	15,07	25,62	59,31	Duna de Foreset
02	3,16	26,97	38,65	34,38	Duna de Foreset
11	6,81	35,32	25,32	39,36	Duna de Foreset
21	10,45	7,94	48,11	43,11	Duna de Foreset
24	11,02	20,62	24,51	54,87	Duna de Foreset
26	11,78	15,40	18,38	66,22	Duna de Foreset
16	7,87	13,44	17,21	69,35	Duna de Foreset
09	6,36	15,25	15,25	69,50	Duna de Foreset
03	3,90	17,75	22,25	60,00	Duna de Foreset
15	7,52	14,32	28,64	57,04	Duna de Foreset
06	5,56	5,49	12,78	81,80	Interduna Aquosa
13	6,99	14,14	21,71	64,15	Interduna Úmido
05	5,06	16,72	15,89	67,39	Interduna Úmido
20	9,64	14,98	6,35	78,67	Interduna Úmido
08	6,31	15,45	4,30	80,25	Interduna Úmido
01	2,97	22,22	30,70	47,08	Interduna / Foreset

TABELA 6.
Agrupamento
de fácies.

CONCLUSÃO

Os resultados até agora atingidos se mostraram bastante animadores, comprovando a tese inicial de correlação entre a faciologia e os parâmetros geoquímicos. Este controle da faciologia nas características

geoquímicas dos óleos que impregnam os reservatórios pode estar associado à forma em que o reservatório foi preenchido ou, mais provavelmente, no controle dos processos de biodegradação do óleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ (Proc. E-26/110.281/2008-APQ1) e ao CNPq (Proc. 477405/2006-1) pelo apoio financeiro a este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, F.F.M. Botucatu, a Triassic desert of South America. In: IUGS, INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 19, 1953, Argel, Argélia. **Comptes Rendu...** Argel: IUGS, 1953, section 19, fasc. 7, p. 9-24.
2. ARAÚJO, L.A.; TRIGÜIS, J.A.; CERQUEIRA, J.R.; FREITAS, L.C.S. The atypical permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: MELLO, M.R. & KATZ, B.J. (Coords.), **Petroleum systems of South Atlantic margins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, p. 377-402, (American Association of Petroleum Geologists, Memoir # 73), 2000.
3. ARAÚJO, C.C.; YAMAMOTO, J.K.; ROSTIROLLA, S.P. Arenitas asfálticas na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. **Boletim Geociências da Petrobrás**, v. 14, n. 1, p. 47-70, 2006.
4. ASSINE, M.L.; PIRANHA, J.M.; CARNEIRO, C.D.R. Os paleodesertos Pirambóia e Botucatu. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (Coords.), **Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca. Produções Culturais Ltda., p. 77-92, 2004.
5. ASSINE, M. L.; PERINOTTO, J. A. J.; ALVARENGA, C. J. S.; PETRI, S. Arquitetura estratigráfica, tratos deposicionais e paleogeografia da Bacia do Paraná (Brasil) no Neo-Ordoviciano / Eo-Siluriano. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, n. 1, p. 61-76, 1998.
6. BENNETT, B. & LARTER, S.R. Biodegradation scales: Applications and limitations. **Organic Geochemistry**, v. 39, Issue 8, p. 1222-1228, 2008.
7. CAETANO-CHANG, M.R. **A Formação Pirambóia no Centro-Leste do Estado de São Paulo**. Rio Claro, 1997. 196 p. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
8. COLLINS, C.H.; O' REILLY, J.E.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**, 5ª edição, São Paulo: Editora Unicamp, p. 141-168, 1990.
9. CONNAN, J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: BROOCKS, J. (Coord.), **Advances in Petroleum Geochemistry**. London: Academic Press, v. 1, p. 299-335, 1984.
10. COOKSON, T. **Bioremediation engineering: design and application**. New York: McGraw Hill Inc, 525 p., 1995.
11. HEMPTINNE, J.C. DE; PEUMERY, R.; RUFFIER-MERAY, V.; MORACCHINI, G.; NIAGLIN, J. Compositional changes resulting from the water washing of a petroleum fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 29, Issues, p. 39-51, 2001.
12. LAFARGUE, E. & LE THIEZ, P. Effect of water washing on light ends compositional heterogeneity. **Organic Geochemistry**, v. 24, p. 1141-1150, 1996.
13. LIU, J.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Interaction forces in bitumen extraction from oil sands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, Issue 2, p. 507-520, 2005.
14. MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. Porto Alegre, 1997. 255 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande Sul.
15. MILANI, E.J. Comentários sobre a origem e evolução da tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (Coords.), **Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo, Beca Produções Culturais Ltda., p. 265-279, 2004.
16. MILANI, E.J.; ASSINE, M.L.; SOARES, P.C.; DAEMON, R.F. A sequência ordovício-siluriana da Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 9, n. 2/4, p. 301-320, 1995.
17. MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.
18. MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
19. MILANI, E.J.; WOLF, S.; FRANÇA, A.B.; CUNHA, P.R.C.; ARAÚJO, L.M. Potencial petrolífero e prospectividade da Bacia do Paraná – uma visão atual. Curitiba: DEPEX / NEXPAR / SEINT, **Relatório Interno** 01/90, 99 p., 1990.
20. PAN, C.; FENG, J.; TIAN, Y.; YU, L.; LUO, X.; SHENG, G.; FU, J. Interaction of oil components and clay minerals in reservoir sandstones. **Organic Geochemistry**, v. 36, Issue 4, p. 633-654, 2005.
21. PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide**. Prentice Hall, Inc., 363 p., 1993.
22. SHAKIR, S. & HEMPTINNE, J.C. DE. The effect of diffusion on the modeling of the water-washing phenomenon. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, Issues 3-4, p. 403-412, 2007.

23. SOARES, P.C. Divisão estratigráfica do Mesozóico no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 5, n. 4, p. 229-251, 1975.
24. SOARES, P.C. & ASSINE, M.L. A seqüência triássico-jurássica da Bacia do Paraná. **Acta Geologica Leopoldensia**, v. 36, p. 137-139, 1992.
25. THOMAZ FILHO, A. Ocorrência de arenito betuminoso em Anhembi (SP) - cubagem e condicionamento geológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 32, 1982, Salvador. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982, v. 5, p. 2344-2348.
26. TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. **Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 699 p., 1984.
27. ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M.A.M.; VIERA, I.S.; APPI, V.T.; ZANATTO, O.A. Bacia do Paraná. In: RAJA GABAGLIA, G.P.; MILANI, E.J. (Coords.), **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS, p. 135-168, 1990.
28. <http://www.rdtec.com.br/rdgeomg/localmaster.htm>. Acessado em: 15dez2009.

*Manuscrito Recebido em: 4 de janeiro de 2010
Revisado e Aceito em: 3 de agosto de 2010*