



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Rafael Oliveira Reis dos Santos

**A geoquímica orgânica na Formação Irati, com ênfase na influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás: Área de Forquilha (SC)**

Rio de Janeiro

2017

Rafael Oliveira Reis dos Santos

**A geoquímica orgânica na Formação Irati, com ênfase na influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás: Área de Forquilha (SC)**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

S237 Santos, Rafael Oliveira Reis dos.  
A geoquímica orgânica na Formação Irati, com ênfase na influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás: área de Forquilha (SC) / Rafael Oliveira Reis dos Santos. – 2017.  
208f.: il.

Orientador: René Rodrigues.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Geoquímica orgânica – Forquilha (SC) – Teses. 2. Geologia estratigráfica- – Forquilha (SC) – Teses. 3. Diabásio – Forquilha (SC) – Teses. 4. Análise térmica – Teses. 5. Estratigrafia química – Teses. I. Rodrigues, René. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 550.4(816.4)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7: 5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Rafael Oliveira Reis dos Santos

**A geoquímica orgânica na Formação Irati, com ênfase na influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás: Área de Forquilha (SC)**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestrado, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Aprovada em 29 de maio de 2017.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador)

Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi

Faculdade de Geologia – UERJ

---

Prof. Dr. Marcus Vinícius Berao Ade

Faculdade de Geologia – UERJ

Rio de Janeiro

2017

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq por ter viabilizado financeiramente todos os possíveis gastos durante o desenvolvimento do trabalho. Sem essa ajuda seria bem mais difícil.

Ao Professor Dr. René Rodrigues por ter me dado a oportunidade de desenvolver esta dissertação, sempre atendendo as muitas dúvidas com muita paciência e respeito.

À banca examinadora, composta pelos professores Marcus Berao e Sérgio Bergamashi.

Ao leitor crítico Marcus Berao por suas críticas bastante construtivas que contribuíram para a evolução do trabalho.

Aos funcionários dos laboratórios Marcos, Carmen e Danielle por terem me ensinado e ajudado com os procedimentos analíticos.

Ao meu irmão Rennan por seus questionamentos relevantes de geoquímica orgânica que agregaram para esta dissertação. Além disso, sempre me deu forças até os minutos finais desta apresentação.

Aos meus pais por terem me dado toda a base de que precisava para chegar até este momento.

A minha namorada Mariana por ter me ajudado demais com todo o referencial e por ter me dado muita força nos momentos mais difíceis.

Ao Consultor Sênior da Petrobras Laury Medeiros por ter me auxiliado com calma e paciência nos momentos finais desta apresentação, contribuindo muito para o entendimento de várias dúvidas de geoquímica.

À minha Gerente Silmara Campos por sua enorme compreensão e gentileza em me conferir algumas folgas na reta final do desenvolvimento da dissertação.

## RESUMO

SANTOS, Rafael Oliveira Reis dos. *A geoquímica orgânica na Formação Irati, com ênfase na influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás: Área de Forquilha (SC)*. 2017. 208 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Durante o Eopermiano e o Neopermiano depositou-se a Formação Irati na Bacia do Paraná, constituída por siltitos e folhelhos do Membro Taquaral e por intercalações entre folhelhos oleígenos e calcários do Membro Assistência. Um estudo geoquímico orgânico detalhado da Formação Irati foi realizado em amostras coletadas no poço PVD-359 localizado no município de Forquilha no Estado de Santa Catarina (SC), visando a melhor compreensão das principais transformações ocorridas na matéria orgânica durante o aumento da maturidade térmica através de duas soleiras de diabásio. Para isso, inicialmente foram definidas seis unidades quimioestratigráficas (A até F) utilizando os dados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel, sendo posteriormente analisadas por pirólise Rock-Eval e cromatografias líquida e gasosa. Todas as unidades apresentaram amostras contendo altas razões homohopano C31 (S/(S+R)), homohopano C32 (S/(S+R)), esterano C29 (S/(S+R)), esterano C29 ( $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha)$ ), que caracterizam a evolução térmica devido as intrusivas. Obviamente, devido a maior proximidade com as soleiras de diabásio as unidades B, C e F são os intervalos mais afetados pelo halo térmico. Este efeito é bem mais acentuado em amostras localizadas em profundidades de até 1,5 vezes a espessura da intrusiva, quando ocorrem drásticas diminuições principalmente nos teores de enxofre total (%S) e nos valores de S1, S2, e IH que chegam a praticamente zero com o início da fase de geração de gás. Na análise dos biomarcadores, as distribuições mostram principalmente aumentos da razão tricíclico/pentacíclico (TRI/PENTA) e do índice de metilfenantrenos (MF). As unidades C e F por serem siliciclásticas e apresentarem baixa variação de fácies orgânicas, apresentaram aumentos mais notáveis também nas razões Ts/(Ts+Tm), C29Ts/(C29Ts+C29), diahopano C30/ hopano (DIA30/(DIA30+C30)), homohopano C32 (S/(S+R)), diaesteranoC27/esteranoC27 (DIA27 $\beta\alpha$ S/EST27 $\beta\beta$ S) devido ao aumento da evolução térmica. Em profundidades em torno de 1 vez a espessura da intrusiva, com a maior destruição do hopano (C30) ocorrem aumentos significativos das razões tetracíclico C24/pentacíclico (TETRA24/PENTA), hopano C29/hopano C30 (C29/C30) e gamacerano/hopano (G/C30), indicando maior estabilidade térmica desses compostos em altas temperaturas. O efeito térmico do diabásio também afeta os teores de carbono orgânico total (%COT), porém em regiões bem próximas do corpo intrusivo (~0,5 vezes a espessura do diabásio). Nessas porções, apenas o índice de metilfenantrenos (MF) continuou aumentando, indicando a maior utilidade dos hidrocarbonetos aromáticos relativamente aos saturados na avaliação da evolução, pois seus isômeros se estabilizam sob maiores temperaturas.

Palavras-chave: Geoquímica Orgânica. Quimioestratigrafia. Maturidade térmica. Halo térmico.

Diabásio

## ABSTRACT

SANTOS, Rafael Oliveira Reis dos. *The organic geochemistry in the Irati Formation with emphasis on the influence of diabase intrusions in oil and gas generation: Forquilha area (SC)*. 2017. 208 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The deposition of Irati Formation in the Paraná Basin occurred during the Eopermian and Neopermian, which is composed by shales and siltstones of Taquaral Member and by interbedded bituminous shales and carbonates of the Assistência Member. A detailed organic geochemical study of Irati Formation was made in samples collected in the PVD-359 well situated in the Forquilha city of the Santa Catarina State (SC), aiming a better comprehension of principal transformations occurred in organic matter during the increase of thermal maturity by two diabase sills. For this, six quimiostatigraphic units (A to F) initially were defined using the total organic carbon (%COT), total sulfur (%S) and insoluble residue (%RI), being subsequently analyzed by pyrolysis Rock-Eval and liquid and gas chromatography. All samples from all units exhibit high ratios homohopane C31 (S/(S+R)), homohopane C32 (S/(S+R)), sterane C29 (S/(S+R)) and sterane C29 ( $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ), characterizing thermal evolution from the intrusions. Obviously, because of the higher proximities with the diabase sills the units B, C and F are the intervals more affected by the thermal halo. This effect is much more pronounced in samples located at depths up to 1,5 times the intrusion thickness, when occur drastic decreases mainly in total sulfur contents (%S) and in the values of S1, S2 and IH that reaches practically zero at the beginning of the gas generation phase. The increase of this effect also reflects in the liquid chromatography results, which the proportions of saturated and aromatic hydrocarbons considerably decreases in relation to the proportions of resins and asphaltenes (non-hydrocarbons). Biomarkers analyses show principally increases in the ratios of tricyclic/pentacyclic and methylphenanthrene index. The units C and F being siliciclastics and having low organic facies variations, also showed more notable rises in the ratios Ts/(Ts+Tm), C29Ts/(C29Ts+C29), dihopane C30/hopane, homohopane C32 (S/(S+R)), diasterane C27/sterane C27 due to the increase of thermal evolution. At depths about 1 time the thickness of the intrusive, the greater hopane destruction causes significant rises in the ratios tetracyclic C<sub>24</sub>/pentacyclic, hopane C29/hopane C30 and gammacerane/hopane, indicating greater thermal stabilities of this compounds in high temperatures. The total organic carbon is also affected by the heat of diabases, but in closer regions from the intrusive body (~0,5 times of the diabase thickness). In that regions, only the methylphenanthrene index continued to rise, indicating greater utility of aromatic hydrocarbons comparatively to the saturated in the evolution evaluation because their isomers stabilizes at higher temperatures.

Keywords: Organic Geochemistry. Chemostratigraphy. Thermal maturity. Thermal Halo.  
Diabase

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mapa de Localização e Geológico da Bacia do Paraná.....	24
Figura 2 –	Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná.....	27
Figura 3 –	Assinatura estratigráfica da Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná.....	28
Figura 4 –	Assinatura estratigráfica das supersequências Rio Ivaí e Paraná da Bacia do Paraná.....	29
Figura 5 –	Os conceitos de “núcleo cratônico” e de “rifte central” da Bacia do Paraná.....	30
Figura 6 –	Estrutura do embasamento da Bacia do Paraná.....	31
Figura 7 –	Contexto geotectônico Fanerozóico da margem sul do Godwana.....	32
Figura 8 –	Carta estratigráfica da Bacia do Paraná com a Supersequência Gondwana I em detalhe.....	37
Figura 9 –	Trama estrutural da Bacia do Paraná e a cozinha permiana de hidrocarbonetos.....	41
Figura 10 –	Posicionamento espacial das soleiras de diabásio na Formação Irati na área de Taquara Verde (SC).....	42
Figura 11 –	Modelo de geração e migração primária do sistema petrolífero permiano da Bacia do Paraná.....	43
Figura 12 –	Localização do Poço PVD-359 com o mapa de falhas da região.....	44
Figura 13 –	Descrição dos testemunhos do poço PVD-359.....	45
Figura 14 –	Fluxograma analítico.....	46
Figura 15 –	Cromatograma de íon total e fragmentogramas dos esteranos e triterpanos.....	50
Figura 16 –	GCEM-EM da amostra na profundidade 22,40m pertencente a unidade quimioestratigráfica D.....	52
Figura 17 –	GC-EM-EM da amostra na profundidade 38m pertencente a unidade quimioestratigráfica A.....	54
Figura 18 –	Reação geral da fotossíntese.....	57
Figura 19 –	Ciclo redox geral do carbono orgânico.....	58
Figura 20 –	Evolução geral da matéria orgânica durante e após a sedimentação.....	59

Figura 21 –	Deposição da matéria orgânica em ambientes deposicionais óxicos e anóxico.....	62
Figura 22 –	Comparação esquemática da taxa de sedimentação versus carbono orgânico total (TOC%) em sedimentos de ambientes anóxicos e óxicos..	63
Figura 23 –	Classificação e evolução térmica dos querogênios segundo diagrama tipo van Krevelen .....	64
Figura 24 –	Estruturas químicas das classes de terpenóides construídas da unidade isopreno.....	69
Figura 25 –	Caminhos redutores e oxidantes do fitol para os isoprenóides C19 e C20	71
Figura 26 –	Hopano Des-E, um 17,21-secohopano C24.....	74
Figura 27 –	Estrutura do 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H) hopano C30.....	75
Figura 28 –	Dois grupos de óleos da Nova Guiné distinguidos pelos hopanos rearranjados, 18 $\alpha$ -30-norneohopano (C29Ts) e 17 $\alpha$ -diahopano(C30*)...	78
Figura 29 –	Fragmentograma m/z 191 do óleo M-2 do Mar do norte dinamarquês.....	79
Figura 30 –	Óleo Prinos da Grécia provavelmente originado de rocha geradora carbonática depositada em uma bacia anóxica.....	80
Figura 31 –	Diagrama ternário mostrando as abundâncias relativas dos esteranos regulares C27, C28 e C29.....	83
Figura 32 –	Formação dos precursores do diasterano.....	84
Figura 33 –	Cromatogramas de dois óleos geneticamente relacionados, gerados da Formação Phosphoria do Permiano de Wyoming.....	88
Figura 34 –	Comparação dos fragmentogramas dos terpanos m/z 191 de três óleos geneticamente relacionados de Oman.....	89
Figura 35 –	Equilíbrio entre o epímero biológico (22R) e geológico (22S) para os homohopanos C31-C35.....	92
Figura 36 –	Fragmentograma dos terpanos m/z 191 para o óleo maturo do Campo Piper do Mar do Norte.....	92
Figura 37 –	Equilíbrio entre o epímero biológico (20R) e geológico (20S) dos esteranos C29 $\alpha\alpha\alpha$ .....	93
Figura 38 –	Correlação entre os parâmetros de maturidade térmica baseado nas isomerizações dos esteranos C29.....	94
Figura 39 –	Fragmentogramas dos esteranos (m/z 217) mostrando o aumento da maturidade.....	96

Figura 40 –	Unidades Químioestratigráficas definidas para a Formação Irati.....	99
Figura 41 –	Testemunhos da Formações Palermo e unidade A da Formação Irati (Mb.Taquaral).....	100
Figura 42 –	Separação entre as Formações Palermo e Unidade A da Formação Irati através dos resultados de %COT e %S.....	101
Figura 43 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S) com a Unidade Químioestratigráfica A em destaque.....	102
Figura 44 –	Testemunhos da Unidade Químioestratigráfica A mostrando os limites litológicos entre os Membros Taquaral e Assistência.....	102
Figura 45 –	Resultados de %COT, %S e %RI em detalhe para a Unidade Químioestratigráfica A (Membro Taquaral).....	103
Figura 46 –	Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Químioestratigráfica A.....	104
Figura 47 –	Gráfico tipo van Krevelen para as amostras do Membro Taquaral.....	105
Figura 48 –	Pirogramas das amostras Unidade Químioestratigráfica A.....	106
Figura 49 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 43,70m, Unidade Químioestratigráfica A.....	108
Figura 50 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 38,00m, Unidade Químioestratigráfica A.....	109
Figura 51 –	Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Químioestratigráfica A.....	111
Figura 52 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S) com a Unidade Químioestratigráfica B em destaque.....	112
Figura 53 –	Testemunhos da Unidade Químioestratigráfica A.....	113
Figura 54 –	Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Químioestratigráfica B.....	113
Figura 55 –	Dados de %COT e pirólise ROCK-EVAL da Unidade Químioestratigráfica B.....	115
Figura 56 –	Gráfico tipo van Krevelen da Unidade Químioestratigráfica B.....	115
Figura 57 –	Pirogramas das amostras da Unidade Químioestratigráfica B.....	116
Figura 58 –	Dados de %COT, pirólise e cromatografia líquida da unidade	

	quimioestratigráfica B.....	117
Figura 59 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 33,65m, Unidade Quimioestratigráfica B.....	119
Figura 60 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 32,65m, Unidade Quimioestratigráfica B.....	120
Figura 61 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 32,00m, Unidade Quimioestratigráfica B.....	121
Figura 62 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 30,30m, Unidade Quimioestratigráfica B.....	122
Figura 63 –	Resultados de %COT, pirólise e razões entre biomarcadores com significado de evolução térmica da unidade B.....	124
Figura 64 –	Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica B.....	126
Figura 65 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica C em destaque.....	127
Figura 66 –	Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica C em destaque.....	128
Figura 67 –	Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica C.....	129
Figura 68 –	Correlação entre os teores de carbono orgânico e enxofre total.....	129
Figura 69 –	Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica C.....	130
Figura 70 –	Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica C.....	131
Figura 71 –	Pirogramas das amostras da Unidade Quimioestratigráfica C.....	132
Figura 72 –	Resultados das análises de carbono orgânico, pirólise e cromatografia líquida da Unidade Quimioestratigráfica C.....	133
Figura 73 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z) da amostra 26,05m, Unidade Quimioestratigráfica C.....	134
Figura 74 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191,	

	m/z 217 e m/z) da amostra 25,75m, Unidade Quimioestratigráfica C.....	135
Figura 75 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z) da amostra 24,70m, Unidade Quimioestratigráfica C.....	136
Figura 76 –	Resultados de carbono orgânico e pirólise com razões entre biomarcadores evidenciando o efeito da maturidade térmica na Unidade Quimioestratigráfica C.....	138
Figura 77 –	Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica C.....	139
Figura 78 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica D em destaque.....	140
Figura 79 –	Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica D em destaque.....	141
Figura 80 –	Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica D.....	142
Figura 81 –	Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica D.....	143
Figura 82 –	Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica D.....	144
Figura 83 –	Pirogramas das amostras da Unidade Quimioestratigráfica D.....	145
Figura 84 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 23,40m, Unidade Quimioestratigráfica D.....	147
Figura 85 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 23,40m, Unidade Quimioestratigráfica D.....	148
Figura 86 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 19,70m, Unidade Quimioestratigráfica D.....	149
Figura 87 –	Correlações entre razões de biomarcadores da Unidade Quimioestratigráfica D.....	151
Figura 88 –	Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica D.....	152
Figura 89 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica E em destaque.....	153

Figura 90 –	Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica E em destaque.....	154
Figura 91 –	Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica E.....	154
Figura 92 –	Correlação entre %COT e %RI da Unidade Quimioestratigráfica E.....	155
Figura 93 –	Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica E.....	156
Figura 94 –	Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica E.....	157
Figura 95 –	Pirogramas das amostras da Unidade E.....	157
Figura 96 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 17,30m, Unidade Quimioestratigráfica E.....	159
Figura 97 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 16,60m, Unidade Quimioestratigráfica E	160
Figura 98 –	Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica E.....	162
Figura 99 –	Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica F em destaque.....	163
Figura 100 –	Testemunhos da Unidade Quimioestratigráfica F.....	163
Figura 101 –	Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica F.....	164
Figura 102 –	Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica F.....	166
Figura 103 –	Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica F.....	167
Figura 104 –	Pirogramas das amostras da unidade F.....	168
Figura 105 –	Resultados das análises de carbono orgânico, pirólise e cromatografia líquida da Unidade Quimioestratigráfica F.....	170
Figura 106 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 16,00m, Unidade Quimioestratigráfica F	171
Figura 107 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 11,00m, Unidade Quimioestratigráfica F	172
Figura 108 –	Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191,	

	m/z 217 e m/z 218) da amostra 10,30m, Unidade Químioestratigráfica F.....	173
Figura 109 –	Resultados de carbono orgânico e pirólise com razões entre biomarcadores evidenciando o efeito da maturidade térmica na Unidade Químioestratigráfica F.....	175
Figura 110 –	Cromatogramas de íon total (TIC) dos hidrocarbonetos aromáticos das amostras da unidade F.....	176

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Dados de carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel das amostras do poço PVD-359.....	195
Tabela 2 –	Resultados de pirólise Rock-Eval das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	198
Tabela 3 –	Resultados de cromatografia líquida das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	201
Tabela 4 –	Razões entre os Alcanos das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	202
Tabela 5 –	Identificação dos Alcanos nos fragmentogramas m/z 85.....	203
Tabela 6 –	Identificação dos Terpanos nos fragmentogramas m/z 191.....	203
Tabela 7 –	Identificação dos Esteranos nos fragmentogramas m/z 217.....	204
Tabela 8 –	Identificação dos Esteranos nos fragmentogramas m/z 218.....	204
Tabela 9 –	Razões entre os Terpanos das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	205
Tabela 10 –	Razões entre Esteranos e Diaesteranos das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	207
Tabela 11 –	Razão entre os Metilfenantrenos das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.....	208

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A30	Hopano da série A com 30 átomos de carbono
C21	Esterano com 21 átomos de carbono
C22	Esterano com 22 átomos de carbono
C29	Norhopano
C29R	Isômero 20R do etilcolestano
C29S	Isômero 20S do etilcolestano
C30	Hopano
C31R	Isômero 22R do Homohopano com 31 átomos de carbono
C31S	Isômero 22S do Homohopano com 31 átomos de carbono
C32R	Isômero 22R do Homohopano com 32 átomos de carbono
C32S	Isômero 22S do Homohopano com 32 átomos de carbono
C33R	Isômero 22R do Homohopano com 33 átomos de carbono
C33S	Isômero 22S do Homohopano com 33 átomos de carbono
C34R	Isômero 22R do Homohopano com 34 átomos de carbono
C34S	Isômero 22S do Homohopano com 34 átomos de carbono
CG-EM	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massas
CG-EM-EM	Cromatografia Gasosa-Espectrometria de massas-Espectrometria de massas
COT	Carbono Orgânico Total
DIA27R	Isômero 20S do diacolestano
DIA27S	Isômero 20S do diacolestano
DIA30	Diahopano
F	Fitano
G	Gamacerano
HC	Hidrocarbonetos
HCL	Ácido Clorídrico
iC25	Pentameteleicosano
iC30	Esqualano
ICE	Índice de Coloração de Esporos
IH	Índice de Hidrogênio
IMF	Índice de Metilfenantreno

IO	Índice de Oxigênio
LGPA	Laboratório geológico de preparação de amostras
LGQM	Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica
MF	Metilfenantreno
nC15	Alcano normal com 15 átomos de carbono
nC17	Alcano normal com 17 átomos de carbono
nC18	Alcano normal com 18 átomos de carbono
nC19	Alcano normal com 19 átomos de carbono
nC21	Alcano normal com 21 átomos de carbono
nC23	Alcano normal com 23 átomos de carbono
nC25	Alcano normal com 25 átomos de carbono
nC27	Alcano normal com 27 átomos de carbono
nC29	Alcano normal com 29 átomos de carbono
nC31	Alcano normal com 31 átomos de carbono
P	Pristano
RI	Resíduo Insolúvel
Rock-Eval	<i>Rock-Evaluation</i>
S	Enxofre Total
SC	Santa Catarina
SIM	<i>Selected Ion monitoring</i>
SMIM	<i>Selected metastable Ion monitoring</i>
TETRA24	Terpano Tetracíclico com 24 átomos de carbono
TETRA26	Terpano Tetracíclico com 26 átomos de carbono
TETRA27	Terpano Tetracíclico com 27 átomos de carbono
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i>
Tm	22,29,30-trisnorhopano
Tmáx	Temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos
TRI19	Terpano Tricíclico com 19 átomos de carbono
TRI20	Terpano Tricíclico com 20 átomos de carbono
TRI21	Terpano Tricíclico com 21 átomos de carbono
TRI22	Terpano Tricíclico com 22 átomos de carbono
TRI23	Terpano Tricíclico com 23 átomos de carbono
TRI24	Terpano Tricíclico com 24 átomos de carbono

TRI26	Terpano Tricíclico com 26 átomos de carbono
Ts	22,29,30-trisnorneohopano
29Ts	29-Norneohopano
UTM	Universal Transversa de Mercator

## LISTA DE SÍMBOLOS

/	Divisão
km <sup>2</sup>	Quilômetro quadrado
m	Metro
Ma	Milhões de anos
%	Porcentagem
km	Quilômetro
°C	Graus celsius
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
mg	Miligrama
O <sub>2</sub>	Molécula de Oxigênio
min	Minuto
g	Gramma
mm	Milímetro
cm	Centímetro
mL	Mililitro
m/z	Massa/Carga
β	Beta
α	Alfa
+	Soma
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de Hidrogênio
l	Litro
H <sub>2</sub> O	Molécula da água
Eh	Potencial de Oxidação-Redução
pH	Potencial Hidrogeniônico
Ro	Reflectância de vitrinita

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
1	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
2	<b>GEOLOGIA REGIONAL</b> .....	24
2.1	<b>Bacia do Paraná</b> .....	24
2.2	<b>Estrutura do embasamento</b> .....	29
2.3	<b>Estratigrafia</b> .....	32
2.3.1	<u>Supersequência Rio Ivaí</u> .....	32
2.3.2	<u>Supersequência Paraná</u> .....	33
2.3.3	<u>Supersequência Gondwana I</u> .....	34
2.3.4	<u>Supersequência Gondwana II</u> .....	35
2.3.5	<u>Supersequência Gondwana III</u> .....	36
2.3.6	<u>Supersequência Bauru</u> .....	36
3	<b>FORMAÇÃO IRATI</b> .....	37
3.1	<b>Membro Taquaral</b> .....	38
3.2	<b>Membro Assistência</b> .....	38
4	<b>SISTEMA PETROLÍFERO ATÍPICO PERMIANO DA BACIA DO PARANÁ</b> .....	39
4.1	<b>Geopressurização</b> .....	39
4.2	<b>Migração Primária</b> .....	40
5	<b>SELEÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	44
6	<b>PERFIL SEDIMENTOLÓGICO E DESCRIÇÃO DOS TESTEMUNHOS</b> ...	45
7	<b>METODOLOGIA</b> .....	46
7.1	<b>Carbono Orgânico Total e Enxofre Total</b> .....	47
7.2	<b>Pirólise Rock-Eval</b> .....	47
7.3	<b>Extração e Concentração da Matéria Orgânica</b> .....	48
7.4	<b>Cromatografia Líquida</b> .....	49
7.5	<b>Cromatografia Gasosa – Espectrometria De Massas (CG-EM)</b> .....	49
7.6	<b>Cromatografia Gasosa-Espectrometria De Massas – Espectrometria De Massas (CG-EM-EM)</b> .....	51
7.7	<b>Razões entre Compostos</b> .....	55

8	<b>CONCEITOS BÁSICOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....</b>	56
8.1	<b>Quantidade e Qualidade da Matéria Orgânica.....</b>	56
8.2	<b>Carbono Orgânico Total.....</b>	56
8.3	<b>Produtividade Primária.....</b>	57
8.4	<b>Produtividade Secundária.....</b>	58
8.5	<b>Preservação da Matéria Orgânica.....</b>	59
8.6	<b>Componentes Orgânicos nas Rochas.....</b>	60
8.7	<b>Deposição da Matéria Orgânica.....</b>	60
8.8	<b>Taxa de Sedimentação e Tamanho do Grão.....</b>	62
8.9	<b>Tipo de Matéria Orgânica e Potencial Gerador.....</b>	63
8.10	<b>Conteúdo de Enxofre.....</b>	65
9	<b>BIOMARCADORES.....</b>	67
9.1	<b>Alcanos Lineares.....</b>	67
9.2	<b>Isoprenóides Acíclicos.....</b>	68
9.3	<b>Triterpanos.....</b>	72
9.3.1	<b><u>Tricíclicos</u>.....</b>	73
9.3.2	<b><u>Tetracíclicos</u>.....</b>	73
9.3.3	<b><u>Pentacíclicos</u>.....</b>	74
9.4	<b>18<math>\alpha</math>-22,29,30-Trisnorhopano (Ts) e 17<math>\alpha</math>-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)....</b>	76
9.5	<b>17<math>\alpha</math>-Diahopano e 18<math>\alpha</math>-30-Norneohopano (C29TS).....</b>	76
9.6	<b>Hopanos e Moretanos.....</b>	79
9.7	<b>Hopanos Extendidos.....</b>	80
9.8	<b>Gamacerano.....</b>	81
9.9	<b>Esteranos.....</b>	82
9.10	<b>Diaesteranos.....</b>	83
10	<b>MATURIDADE TÉRMICA.....</b>	85
10.1	<b>Efeito das Intrusões de Diabásio.....</b>	86
10.2	<b>Pirólise Rock-Eval.....</b>	86
10.3	<b>Cromatografia Líquida.....</b>	87
10.4	<b>Distribuição dos Alcanos Lineares.....</b>	87
10.5	<b>Razões Isoprenóide/Alcano Linear.....</b>	88
10.6	<b>Razão Tricíclico/Pentacíclico.....</b>	89
10.7	<b>Razão Tetracíclico C24/Hopano C30.....</b>	90

10.8	<b>Razão Ts/(Ts+Tm)</b> .....	90
10.9	<b>Razão 30-Norhopano/Hopano</b> .....	90
10.10	<b>Razão C29ts/(C29ts+ Hopano C29)</b> .....	91
10.11	<b>Razão Diahopano C30/Hopano C30</b> .....	91
10.12	<b>Razões Entre Os Isômeros Dos Homohopanos – (22s/(22s+22r))</b> .....	91
10.13	<b>Esteranos</b> .....	93
10.13.1	<u>Razão entre os Isômeros 20S E 20R – (C29<math>\alpha\alpha\alpha</math> (20S/(20S+20R))</u> .....	93
10.13.2	<u>Razões entre os Isômeros <math>\beta\beta</math> E <math>\alpha\alpha</math> – C29(<math>\beta\beta</math> (R+S)/(<math>\beta\beta</math> (R+S)+ <math>\alpha\alpha</math> (R+S)))</u> .....	96
10.14	<b>Razão Diaesterano/Esterano</b> .....	97
11	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	98
11.1	<b>Unidades Químioestratigráficas</b> .....	98
11.2	<b>Unidade Químioestratigráfica A</b> .....	101
11.2.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	103
11.2.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	104
11.2.3	<u>Biomarcadores Saturados</u> .....	106
11.2.3.1	Ambiente deposicional.....	107
11.2.3.2	Matéria Orgânica.....	110
11.2.3.3	Maturidade Térmica.....	110
11.3	<b>Unidade Químioestratigráfica B</b> .....	112
11.3.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	113
11.3.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	114
11.3.3	<u>Cromatografia Líquida</u> .....	117
11.3.4	<u>Biomarcadores</u> .....	118
11.3.4.1	Ambiente Depositional.....	118
11.3.4.2	Matéria Orgânica.....	123
11.3.4.3	Maturidade Térmica.....	123
11.3.5	<u>Distribuição dos metilfenantrenos</u> .....	125
11.4	<b>Unidade Químioestratigráfica C</b> .....	127
11.4.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	128
11.4.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	130
11.4.3	<u>Cromatografia Líquida</u> .....	132
11.4.4	<u>Biomarcadores Saturados</u> .....	133
11.4.4.1	Ambiente Depositional.....	133

11.4.4.2	Matéria Orgânica.....	137
11.4.4.3	Maturidade Térmica.....	137
11.4.5	<u>Distribuição dos metilfenantrenos</u> .....	139
11.5	<b>Unidade Químioestratigráfica D</b> .....	140
11.5.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	141
11.5.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	142
11.5.3	<u>Biomarcadores Saturados</u> .....	146
11.5.3.1	Ambiente Depositional.....	146
11.5.3.2	Matéria Orgânica.....	150
11.5.3.3	Maturidade Térmica.....	151
11.5.4	<u>Distribuição dos metilfenantrenos</u> .....	152
11.6	<b>Unidade Químioestratigráfica E</b> .....	153
11.6.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	154
11.6.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	155
11.6.3	<u>Biomarcadores Saturados</u> .....	158
11.6.3.1	Ambiente Depositional.....	158
11.6.3.2	Matéria Orgânica.....	161
11.6.3.3	Maturidade Térmica.....	161
11.6.4	<u>Distribuição dos metilfenantrenos</u> .....	161
11.7	<b>Unidade Químioestratigráfica F</b> .....	162
11.7.1	<u>Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel</u> .....	164
11.7.2	<u>Pirólise Rock-Eval</u> .....	165
11.7.3	<u>Cromatografia Líquida</u> .....	169
11.7.4	<u>Biomarcadores Saturados</u> .....	170
11.7.4.1	Ambiente Depositional.....	170
11.7.4.2	Matéria Orgânica.....	174
11.7.4.3	Maturidade Térmica.....	174
11.7.5	<u>Distribuição dos metilfenantrenos</u> .....	176
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	178
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	181
	<b>APÊNDICE</b> – Dados geoquímicos das amostras do poço PVD-359.....	195

## INTRODUÇÃO

A Formação Irati representa o intervalo estratigráfico da Bacia do Paraná mais importante do ponto de vista exploratório, pois durante sua deposição as condições do ambiente foram propícias à preservação da matéria orgânica resultando em estratos com alto teor de carbono orgânico total do Membro Assistência. Porém, a transformação desta matéria orgânica em petróleo não foi suficiente apenas pelo soterramento, sendo as ocorrências na bacia atribuídas ao efeito térmico de intrusões de diabásio do evento tectono-magmático associado à ruptura do Gondwana ocorrido no cretáceo. Por isso, o sistema petrolífero Irati é considerado como sendo não-convencional ou atípico.

Tendo em vista que a geração de petróleo ocorreu segundo aspectos bem diferentes do que normalmente se espera, o estudo geoquímico orgânico detalhado da Formação Irati pode contribuir para a análise das principais mudanças sofridas pela matéria orgânica quando submetidas a temperaturas extremas em um curto intervalo de tempo. Sendo assim, as principais particularidades geoquímicas encontradas na Formação Irati podem ser utilizadas como análogos para outras bacias sedimentares com processo de geração semelhante, bem como na comparação com bacias com sistemas petrolíferos convencionais com a finalidade de caracterizar as principais diferenças geoquímicas entre sistemas petrolíferos convencionais e não-convencionais.

Apesar de conter as rochas apropriadas à geração de grandes volumes de petróleo, grandes perdas desse volume original são atribuídas a contemporaneidade entre os processos de geração, migração e acumulação de hidrocarbonetos, tornando a Bacia do Paraná pouco atrativa à exploração.

## 1 OBJETIVOS

Visando preencher as lacunas existentes em termos de geoquímica orgânica, esta dissertação terá por objetivo o estudo geoquímico detalhado do poço PVD-359 da Bacia do Paraná, mais especificamente na área de Forquilha (SC), perfurado e cedido gentilmente para coleta de amostras pela Carbonífera Criciúma.

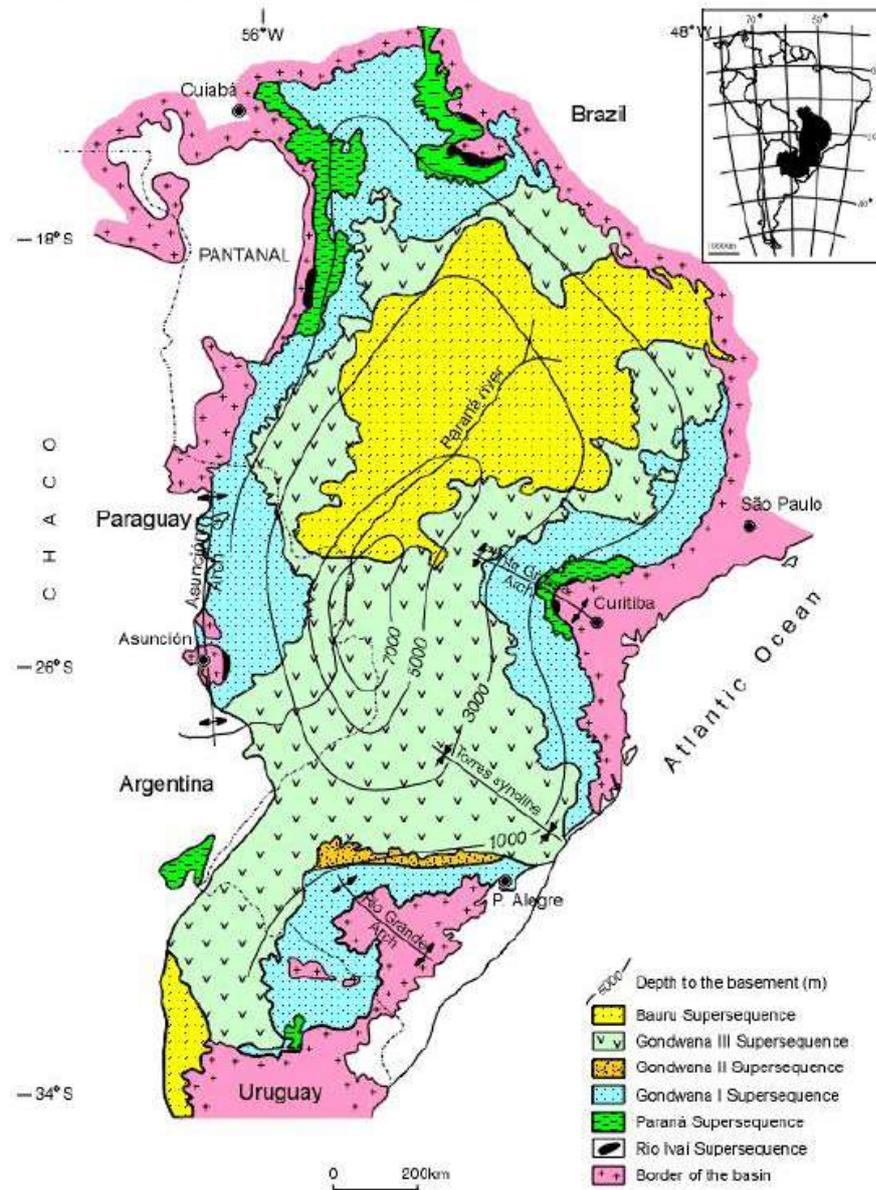
Para isso, foram utilizados dados oriundos do analisador de carbono e enxofre na definição de unidades quimioestratigráficas de alta resolução no Estado de Santa Catarina. O enfoque principal desta dissertação é investigar em detalhe as influências térmicas das intrusões de diabásio na transformação da matéria orgânica da Formação Irati em óleo e gás. Para tal, utilizou-se principalmente os resultados obtidos pelos procedimentos analíticos de pirólise Rock-Eval e cromatografias líquida e gasosa.

## 2 GEOLOGIA REGIONAL

### 2.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma vasta região sedimentar que abrange uma área aproximada de 1,5 milhão de quilômetros quadrados, estando situada na porção centro-oriental da América do Sul (Figura 1). Ocupa porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e Norte do Uruguai (Milani e Ramos, 1998; Milani et al. 2007).

Figura 1 - Mapa de Localização e Geológico da Bacia do Paraná.



Fonte: LISBOA et al. 2005.

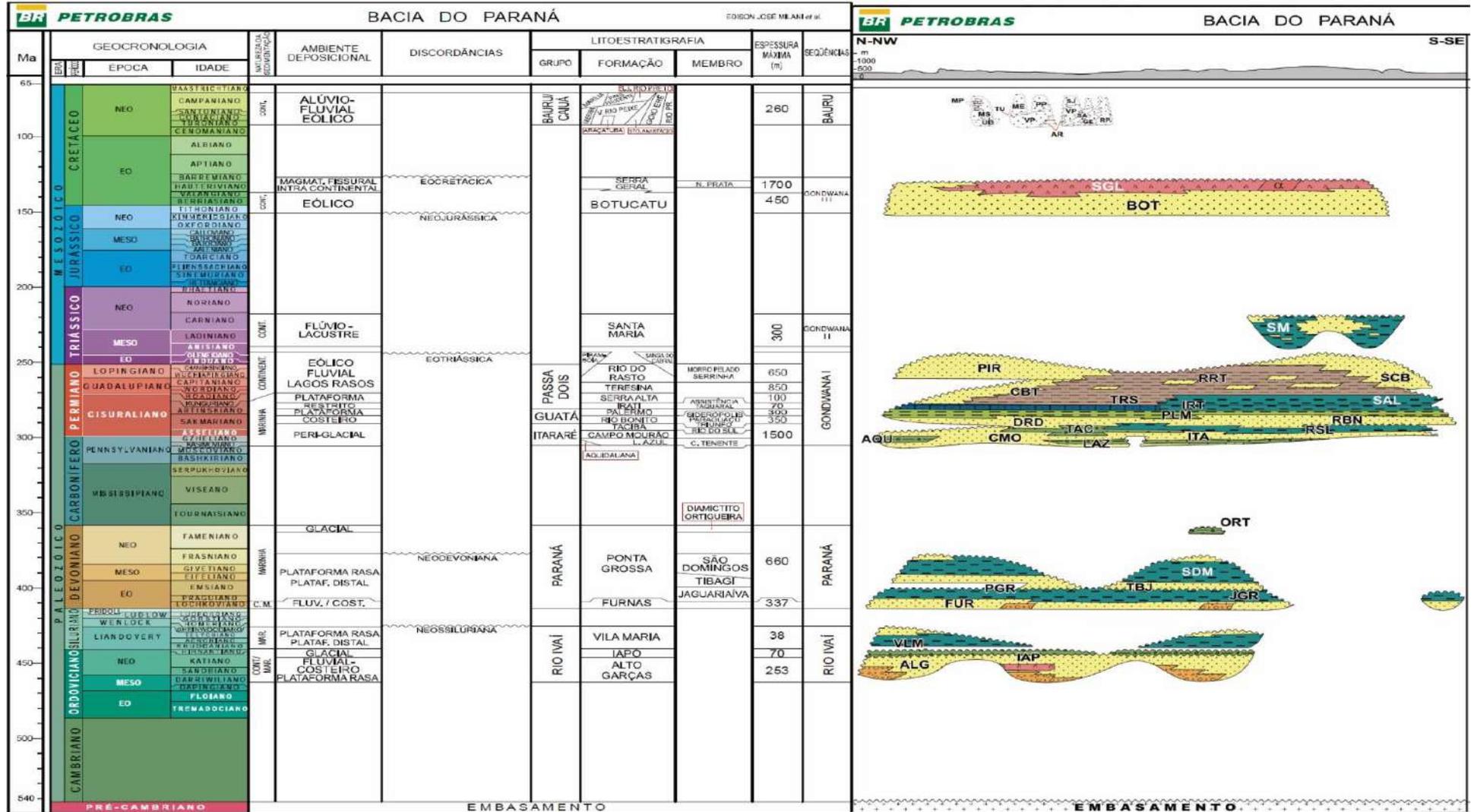
O rio Paraná corre paralelamente ao eixo maior da bacia, atribuindo o nome Bacia do Paraná, até defletir numa direção E-W cruzando o arco de Assunção e formando a fronteira entre o Paraguai e a Argentina (Zalan et al. 1987). A bacia possui eixo maior N-S, forma ovalada, e contornos atuais definidos por limites erosivos relacionados principalmente à história geotectônica meso-cenozóica do continente. O flanco leste da bacia, entre o Sudeste brasileiro e o Uruguai, foi extremamente modelado pela erosão em resposta ao soerguimento crustal associado ao rifte do atlântico sul, com remoção sedimentar em até 2500 m (Zanotto, 1993 apud MILANI et al. 2007), enquanto que o flanco ocidental é definido por uma feição estrutural positiva N-S, um amplo “bulge” flexural relacionado à sobrecarga litosférica imposta ao continente pelo cinturão orogênico andino (Shiraiwa, 1994 apud MILANI et al. 2007). Sobre o “bulge” inserem-se a região do Pantanal Mato-Grossense e o Arco de Assunção. Para sul-sudoeste, a bacia prolonga-se ao Uruguai e Argentina, enquanto a borda norte-nordeste parece representar um limite deposicional original, o que é sugerido pela natureza persistentemente arenosa das diferentes unidades sedimentares da bacia naquele domínio (Milani et al. 2007).

A Bacia do Paraná é considerada uma típica bacia intracratônica, devido ao seu posicionamento geotectônico atual e suas características tectono-sedimentares implicando em uma região de sedimentação com embasamento consolidado, um domínio crustal caracterizado por elevada resistência a esforços originados em margens de placas (Leighton & Kolata, 1990 apud MILANI & RAMOS, 1998). Um aspecto importante, é que uma bacia situada no interior do continente não necessariamente representa uma condição permanente e imutável desde sua implantação, que no caso da Bacia do Paraná originada como um golfo (Zalán et al. 1990; Milani, 1992 apud MILANI & RAMOS, 1998) aberto para o Panthalassa foi se tornando com o tempo uma depressão intracratônica aprisionada no interior do Gondwana, diminuindo cada vez mais a frequência de incursões marinhas com o crescimento da litosfera continental ao longo da margem sul desse supercontinente durante o Fanerozóico (Milani & Ramos, 1998).

O registro sedimentar da bacia representa quase 400 milhões de anos de história geológica fanerozóica da região centro-oriental da América do Sul, compreendendo um pacote sedimentar-magmático com uma espessura total máxima em torno dos 7 mil metros, onde o depocentro estrutural da Sinéclise coincide com a região da calha do rio Paraná (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007). Apresenta seis unidades alostratigráficas de segunda ordem ou supersequências (Vail et al. 1977), cada uma delas compreendendo um registro geológico da ordem de algumas dezenas de milhões de anos e envelopadas por superfícies de discordância de caráter interregional: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I

(Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figura 2) (Milani, 1997; Milani et al. 2007).

Figura 2 - Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná

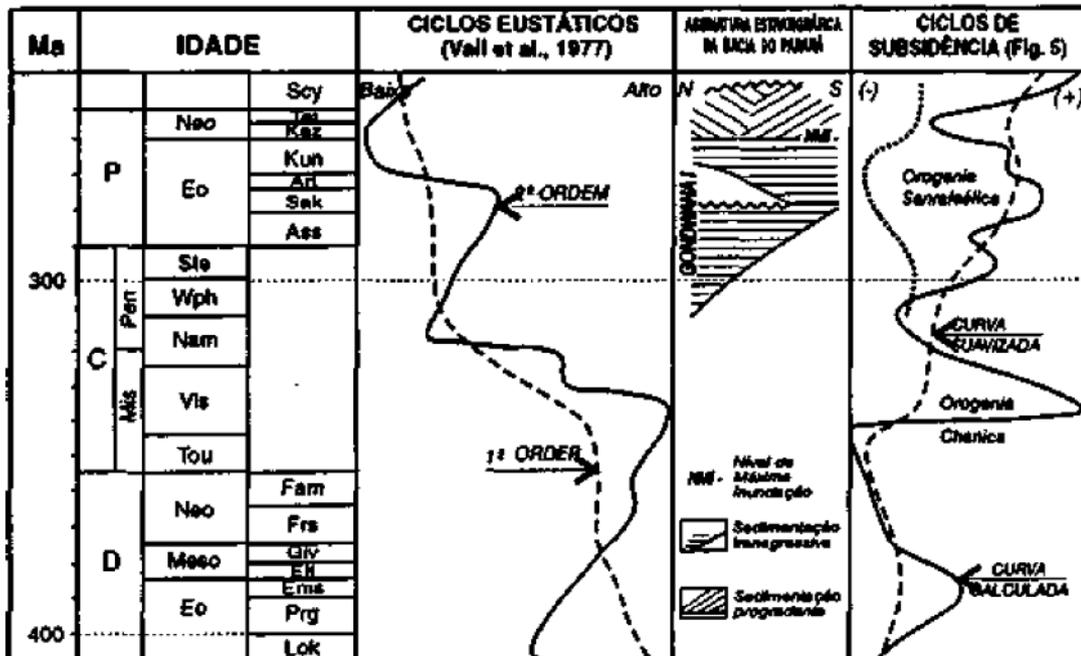


Fonte: Modificado de MILANI et al. 2007.

As três primeiras supersequências representam ciclos transgressivo-regressivos relacionados à oscilações do nível relativo do mar Paleozóico e as demais correspondem a pacotes sedimentares continentais com rochas ígneas associadas (Milani et al. 2007).

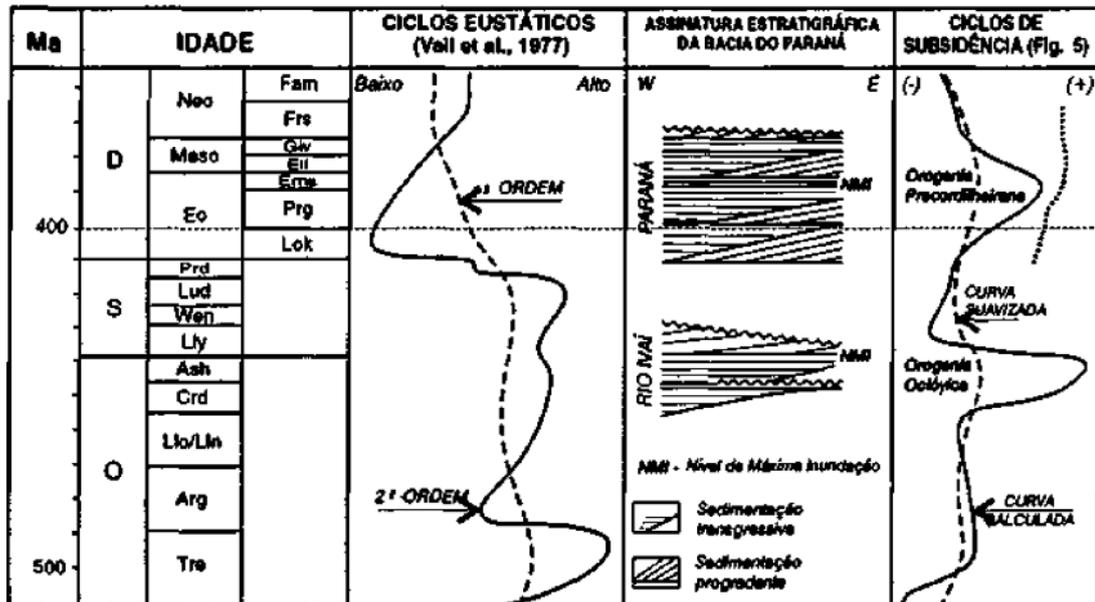
A Bacia do Paraná se desenvolveu sobre o Gondwana cratônico, mas adjacente a uma extensa faixa de ativos cinturões colisionais (Gondwanides) junto à margem sudoeste do paleocontinente, onde durante todo o Fanerozóico existiu uma convergência entre o Gondwana e a litosfera oceânica do Panthalassa (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007). A história evolutiva paleozóica-mesozóica da bacia foi influenciada pela geodinâmica da borda ativa do Gondwana, onde uma série de episódios orogênicos é reconhecida (Ramos et al. 1986 apud MILANI et al. 2007). Existe uma relação entre ciclos de criação de espaço deposicional na área intracratônica e os episódios orogênicos, como evidenciado na análise integrada da subsidência da bacia confrontado às grandes orogêneses (Figuras 3 e 4) ocorridas na borda continental (Milani, 1997 apud MILANI et al. 2007). A propagação continente adentro da flexura litosférica por sobrecarga tectônica, a partir da calha de antepaís desenvolvida na porção ocidental do Gondwana foi interpretada como um importante mecanismo de subsidência durante a evolução da Bacia do Paraná (Milani et al. 2007).

Figura 3 - Assinatura estratigráfica da Supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a curva de Vail e com os ciclos de subsidência do Gondwana sul-ocidental



Fonte: Milani, 1997 apud MILANI & RAMOS, 1998.

Figura 4 – Assinatura estratigráfica das superseqüências Rio Ivaí e Paraná da Bacia do Paraná e seu relacionamento com os ciclos eustáticos de Vail e com os ciclos de subsidência da Gondwana sul-occidental

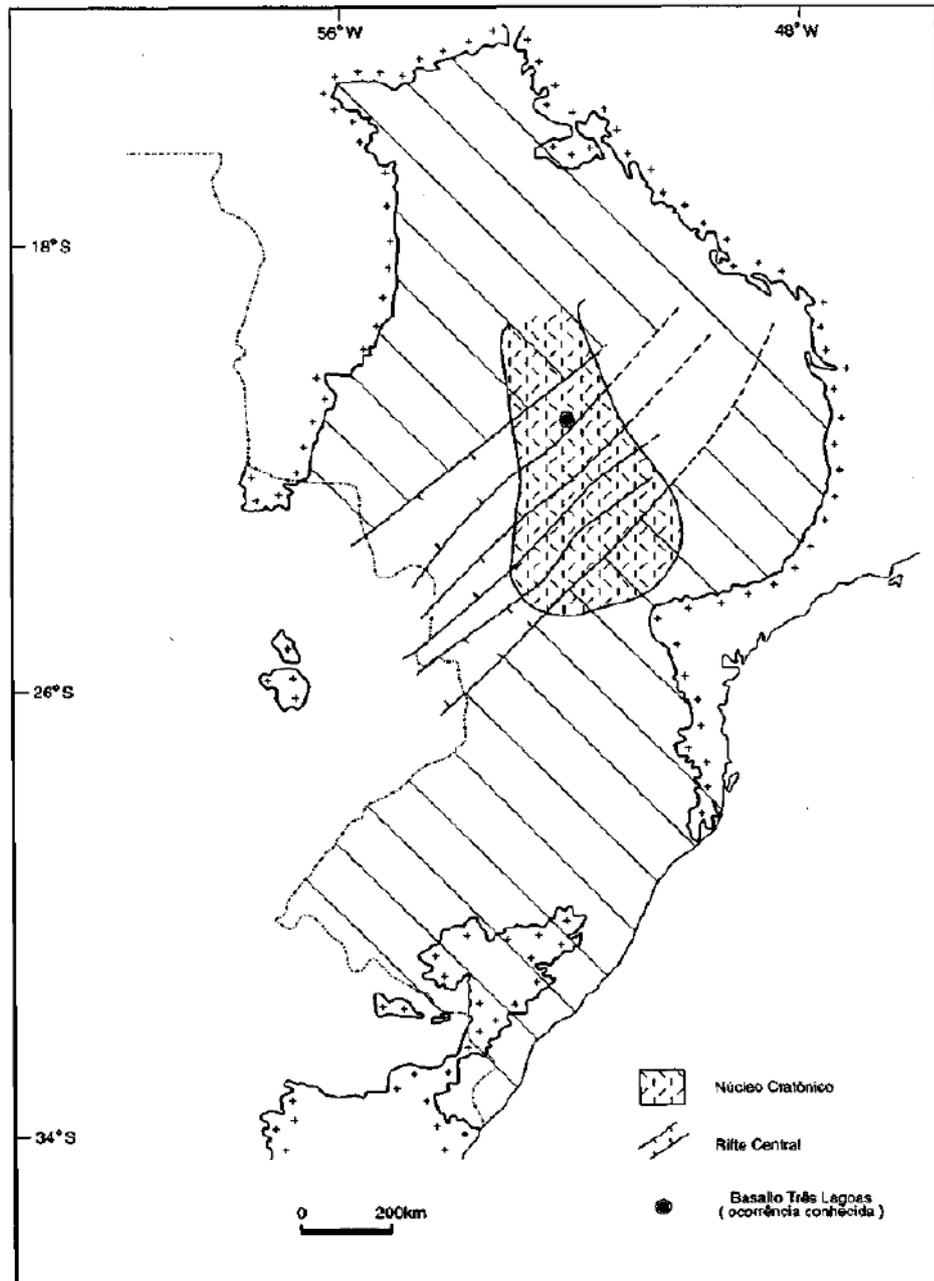


Fonte: MILANI & RAMOS, 1998.

## 2.2 Estrutura do embasamento

O assoalho da Bacia do Paraná é descrito em trabalhos pretéritos de autores como Cordani et al. (1984); Zalán et al. (1990) e Soares (1991) como sendo constituído de um “núcleo cratônico” central circundado por faixas móveis brasileiras, fato que não se ajusta à história de subsidência da bacia pois implica a existência de um domínio estável na região central da sinéclise, onde quase todas as superseqüências apresentam as maiores espessuras (Milani & Ramos, 1998). Estudos realizados por Marques et al. (1993) com interpretações geofísicas em escala de bacia mostram uma orientação persistente SW-NE de anomalias gravimétricas e magnetométricas em toda área da bacia, provavelmente relacionado à estruturação do embasamento. Trabalho de Marques et al. (1993) utilizando dados de sísmica de reflexão também detectaram o mesmo padrão de estruturação, alojando o pacote paleozóico mais inferior da Bacia do Paraná, pré-devoniano, configurado em calhas na região central da bacia e denominada de “rifte central” (Figura 5).

Figura 5 – Os conceitos de “núcleo cratônico” (Cordani et al. 1984) e de “rifte central” da Bacia do Paraná.

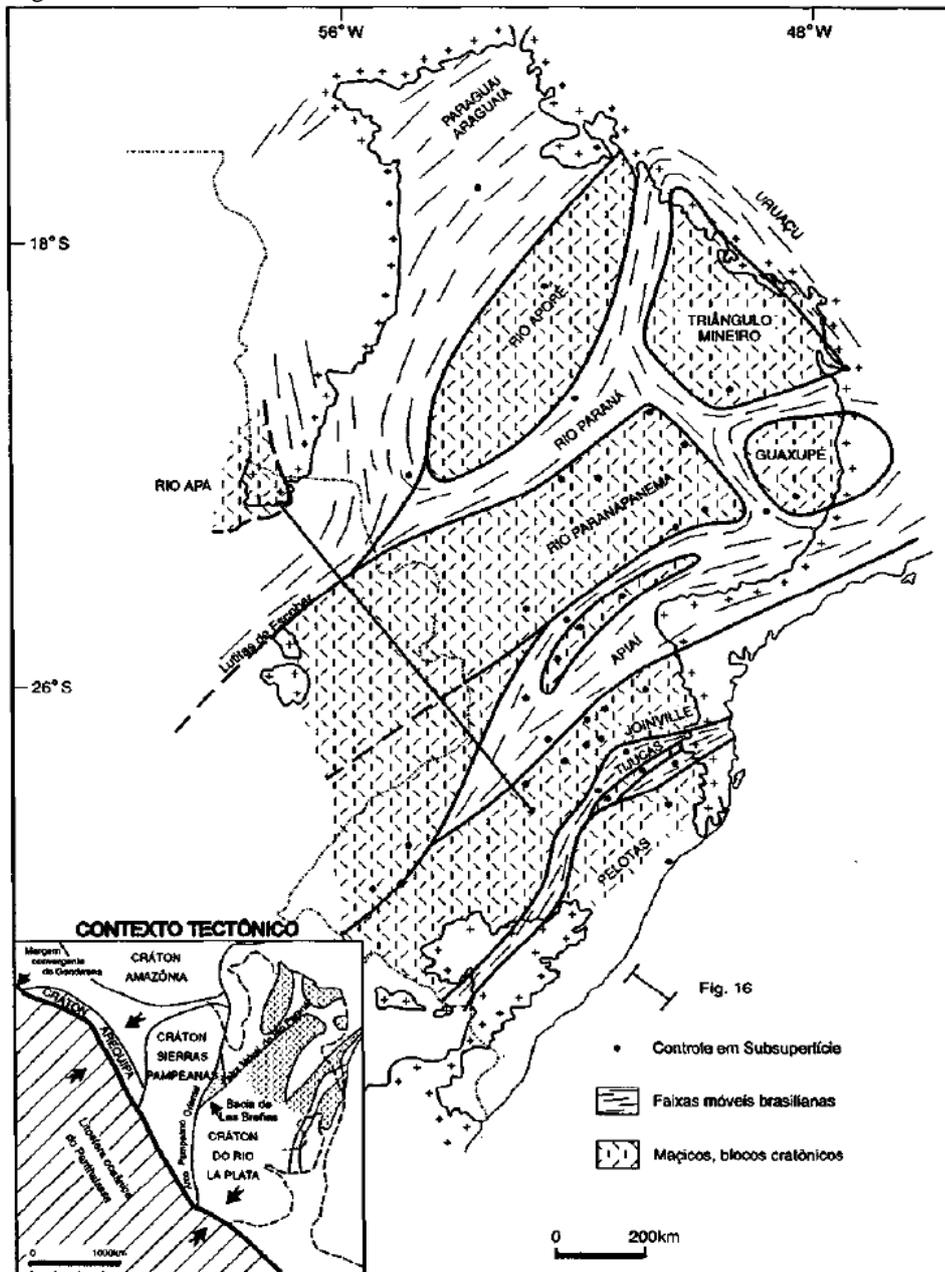


Fonte: MARQUES et al. 1993.

Um poço profundo perfurado na região do “rifte central” amostrou os sedimentos mais inferiores (ordovício-silurianos) da bacia intercalados com um corpo de basalto (basalto Três Lagoas) com rochas vulcanoclásticas associadas. O basalto Três Lagoas é de extrema importância, pois representa até agora uma ocorrência singular de material ígneo paleozóico na Bacia do Paraná (Mizusaki, 1989 apud MILANI & RAMOS, 1998) contribuindo para o entendimento dos mecanismos iniciais de subsidência da bacia.

O Embasamento da Bacia do Paraná (Figura 6) é composto por vários núcleos cratônicos (terrenos granulíticos e de granito-greenstones) do recém formado Gondwana, rodeado por vários cinturões móveis orogênicos (rochas metassedimentares dobradas e empurradas, granitos e faixas de crátons isotopicamente remobilizadas) e dispersamente cobertos por remanescentes de bacias de antepaís, de natureza molássica, todos formados durante o ciclo Brasileiro (Proterozóico Superior a Ordoviciano) (Zalán et al. 1987).

Figura 6 - Estrutura do embasamento da Bacia do Paraná



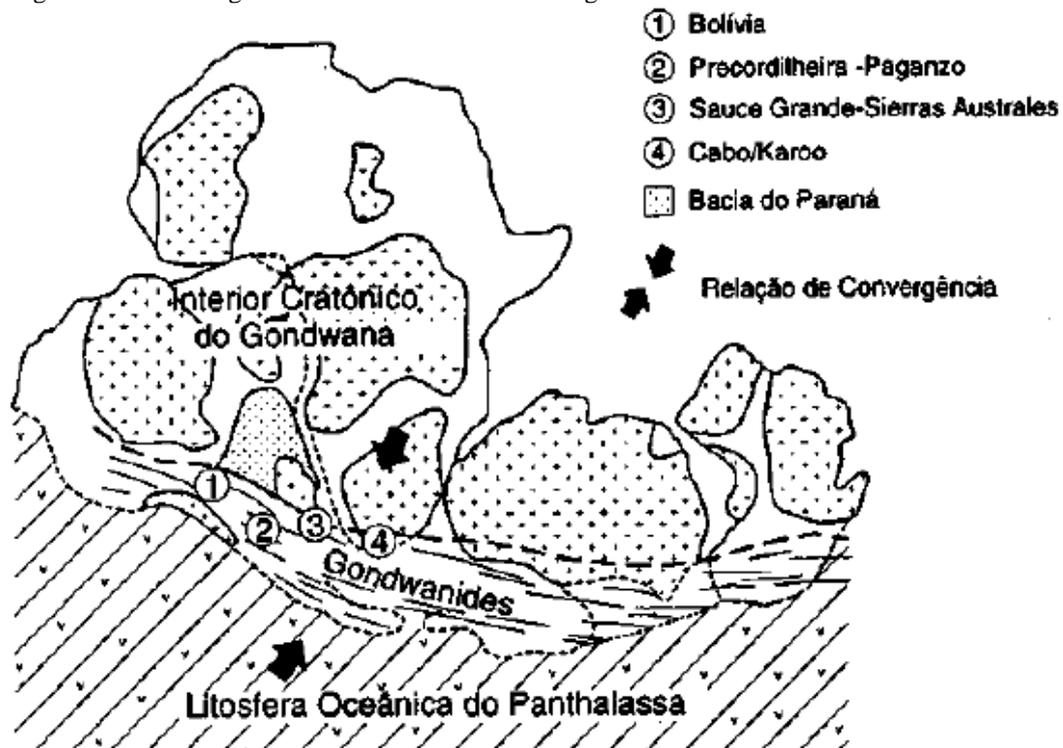
Fonte: MILANI & RAMOS, 1998.

## 2.3 Estratigrafia

### 2.3.1 Supersequência Rio Ivaí

Representa o primeiro ciclo de sedimentação fanerozóica da Bacia do Paraná apoiada sobre um embasamento cratônico consolidado após os eventos da Orogenia Brasileira (Almeida & Hasui, 1983 apud MILANI & RAMOS, 1998), sendo assim de extrema importância para o entendimento da implantação da bacia (Milani & Ramos, 1998). O campo compressivo relacionado a convergência entre o bloco siálico e a litosfera oceânica do Panthalassa na margem meridional do Gondwana, trecho que hoje em dia corresponde à borda andina da América do Sul, atuante praticamente todo Fanerozóico levou a aglutinação de uma série de terrenos alóctones na região, gerando importantes episódios orogênicos (Figura 7) (Ramos 1988, 1990 apud MILANI & RAMOS, 1998) e reativações de zonas de fraqueza do embasamento correspondentes ao arcabouço brasileiro (Ramos et al. 1986 apud Milani et al. 2007; Bahlburg & Breitzkreuz, 1991; Gohrbandt, 1993).

Figura 7 - Contexto geotectônico Fanerozóico da margem sul do Gondwana



Fonte: MILANI & RAMOS, 1998.

O conjunto de fenômenos conhecidos na Argentina e Bolívia como Orogenia Oclóyica, relaciona-se com a colisão do bloco alóctone da Precordilheira, consolidado inicialmente no domínio da Laurásia, contra o Gondwana ocorrida em torno do Meso a Neo-Ordoviciano (Ramos et al. 1986; Astini et al. 1995; Astini, 1996; Milani & Ramos, 1998) induz a subsidência inicial da Bacia do Paraná na forma de depocentros transtensivos SW-NE, originando espaço à acomodação da supersequência Rio Ivaí (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007).

O registro sedimentar da Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano) inclui conglomerados e arenitos na base (Formação Alto Garças), diamictitos (Formação Iapó) e folhelhos fossilíferos e siltitos (Formação Vila Maria). A sucessão de fácies da supersequência representa o primeiro ciclo transgressivo-regressivo da Bacia do Paraná, em que a natureza da sedimentação é predominantemente marinha, com o trecho transgressivo estendendo-se desde a base da unidade até os níveis dos pelitos da Formação Vila Maria, que marcam a máxima inundação desse ciclo sedimentar (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007). No topo se desenvolve a porção regressiva de pequena expressão, devido à pronunciada remoção erosiva, discordância neossiluriana, resultada da exposição subaérea das unidades previamente acumuladas estabelecendo um vasto e regular peneplano (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007). Foi identificado através de dados de sísmica de reflexão (Marques et al. 1993 apud MILANI & RAMOS, 1998), que a ocorrência mais espessa da Supersequência Rio Ivaí encontra-se confinada em um sistema de grabens SW-NE com cerca de 600 km de comprimento, se estendendo do Paraguai à porção nordeste da bacia, já no estado de São Paulo. A associação dos sedimentos desta supersequência com rochas ígneas (basalto Três Lagoas) sugere uma tectônica sinsedimentar, provavelmente algum mecanismo de rifteamento que estaria ligado à implantação da Bacia do Paraná.

### 2.3.2 Supersequência Paraná

Compreende o registro sedimentar devoniano da Bacia do Paraná, caracterizado por apresentar uma geometria tabular de ocorrência e uniformidade faciológica em toda sua área de ocorrência (Milani & Ramos, 1998; Milani et al. 2007). Encontra-se assentada sobre a discordância neossiluriana, apoiada sobre unidades sedimentares precedentes ou diretamente sobre o embasamento. O pacote inicia-se com sedimentos arenosos continentais a transicionais eodevonianos da Formação Furnas recobertos em transição por sedimentos marinhos síltico-

argilosos da Formação Ponta Grossa datados do Emsiano ao Frasniano, materializando um ciclo transgressivo-regressivo completo de oscilação do nível do Panthalassa (Milani & Ramos, 1998). A máxima inundação do ciclo devoniano da bacia é representada pelos folhelhos do Emsiano que guardam atributos sedimentológicos e características estratigráficas compatíveis, correspondendo ao afogamento rápido da plataforma rasa Furnas pela subsidência acelerada patrocinada por outra fase de deformação na margem gonwânica, a Orogenia Precordilheirana. O contexto geodinâmico dessa orogenia não está bem estabelecido, sendo atribuído por Astini (1996) à colisão de um bloco siálico conhecido por Chilenia (Ramos et al. 1984).

Uma superfície de discordância em ampla escala marca o limite superior da supersequência Paraná, a discordância neodevoniana (“pré-Itararé”), demarcando uma importante lacuna da história tectono-sedimentar da bacia estando implícito um hiato de cerca de 70 Ma definindo um notável marco na geologia do Gondwana (Milani et al. 2007). Tem sido interpretada como decorrente primordialmente de fatores tectônicos ligados à Orogenia Herciniana (Zalán, 1991; López-Gamundí & Rossello, 1993), mas a placa godwânica durante o devoniano terminal e o eocarbonífero experimentou posições de alta latitude (Caputo & Crowell, 1985; Caputo et al. 2008), com o desenvolvimento intermitente de calotas de gelo em áreas próximas e também sobre parte da Bacia do Paraná, acompanhado provavelmente de grande rebaixamento do nível do mar no ápice dessas glaciações, que certamente constituíram fatores decisivos à atual inexistência de um registro mississippiano na bacia (Milani et al. 2007).

### 2.3.3 Supersequência Gondwana I

Pacote sedimentar do neocarbonífero-eotriássico que sucede à discordância neodevoniana, materializa um ciclo transgressivo-regressivo completo resultado da invasão e posterior saída do Panthalassa sobre o interior do Gondwana (Milani et al. 2007). A supersequência Gondwana I sucedeu ao ápice das condições glaciais, retomando a sedimentação com o degelo patrocinando mecanismos de transporte e deposição, em que fluxos de massas e ressedimentação retrabalharam fortemente o substrato (Milani & Ramos, 1998).

A supersequência Gondwana I engloba o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná, aflorando num cinturão quase contínuo ao longo do perímetro da sinéclise e que encerra em seu registro, atributos sedimentares que refletem uma grande variedade de condições deposicionais sucedendo-se no tempo, evoluindo entre um contexto neocarbonífero de sedimentação glacial,

até um amplo e árido interior continental com domínio de campos de dunas eólicas já na chegada do Mesozóico (Milani et al. 2007). O pacote diretamente ligado a fase de degelo da calota godwânica e denominado de Grupo Itararé é constituído predominantemente por diamictitos intercalados a arenitos, com elementos glacioterrestres e glaciomarinhas em onlap de norte para sul sobre a discordância infra-Pensilvaniano (Milani & Ramos, 1998). Lavina & Lopes (1986) identificaram como “transgressão permiana”, o aumento do nível relativo do mar como consequência direta da deglaciação. O Grupo Guatá sucede os estratos glaciogênicos, representando uma importante fase de rearranjo da geometria da bacia em que o sentido regional de onlap das unidades sedimentares foi subitamente invertido daqueles do Grupo Itararé, coincidindo em tempo ao clímax da Orogenia Sanrafaélica (Figura 3) (Milani & Ramos, 1998). Define uma cunha que se inicia com os depósitos da Formação Rio Bonito interpretado como constituindo um “extenso front deltaico” (Northfleet et al. 1969 apud MILANI et al. 2007). Folhelhos cinza-escuros Artinskiano da Formação Palermo compõem um horizonte de correlação regional relacionado à máxima inundação da Supersequência Gondwana I (Milani, 1997; Milani et al. 2007). Estratigraficamente acima, a Formação Irati documenta uma efetiva restrição à circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa, momento singular na evolução da bacia (Milani et al. 2007). O Grupo Passa Dois apresenta sistemas continentais que passam a dominar a bacia de acumulação, representando uma definitiva tendência regressiva em grande escala na Bacia do Paraná acomodada por um ciclo de subsidência renovada do embasamento durante a deformação da margem godwânica durante o Meso-Neopermiano (Cobbold et al. 1992 apud MILANI & RAMOS, 1998).

#### 2.3.4 Supersequência Gondwana II

Durante o Meso-Neotriássico, ocorre a deposição flúvio-lacustre da Formação Santa Maria na região central do Rio Grande do Sul. Neste pacote, é observado uma ciclicidade de intercalações de pelitos lacustres e arenitos fluviais que teriam se desenvolvido por variações do nível de base do lago, através do controle combinado da tectônica e do clima (Milani et al. 1998 apud MILANI et al. 2007). Em subsuperfície, observa-se que pelitos da Supersequência Gondwana II sobrepõem-se abruptamente os depósitos arenosos da unidade anterior, refletindo uma rápida “transgressão lacustre” sobre a superfície de discordância do topo da

Supersequência Gondwana I que indica um episódio de afundamento acelerado do substrato e desenvolvimento de uma bacia faminta (Milani et al. 2007).

#### 2.3.5 Supersequência Gondwana III

Compreende o intervalo Jurássico-Eocretáceo da Bacia do Paraná, em que se posicionam os sedimentos eólicos da Formação Botucatu e o magmatismo da Formação Serra Geral (Milani et al. 2007).

Um intenso vulcanismo fissural ocorrido nas bacias cratônicas sul-americanas, constituiu ampla província magmática e definiu a maior manifestação ígnea não-oceânica durante o Fanerozóico, extremamente importante para a contribuição de geração de crosta continental do planeta (Milani et al. 2007). Esta série de eventos magmáticos está vinculada aos campos tensoriais e fenômenos endógenos que levaram à desagregação do Pangea. De maneira geral, a Formação Serra Geral compreende basaltos toleíticos e andesitos basálticos com subordinados riolitos e riodacitos (Peate et al. 1992), sendo este evento posicionado entre 137 e 127 Ma (Milani et al. 2007).

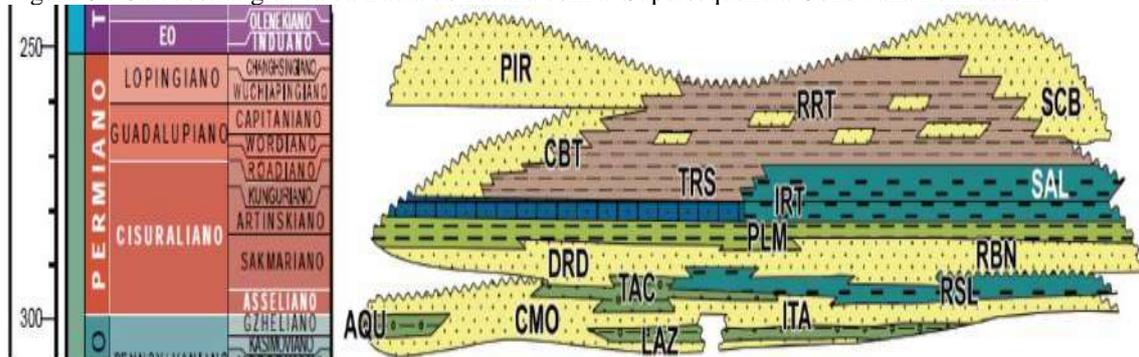
#### 2.3.6 Supersequência Bauru

Cobertura pós-basáltica em contato basal discordante (não-conformidade) com os basaltos da Formação Serra Geral, o Grupo Bauru corresponde a depósitos de trato de sistemas de clima semi-árido, formado por leques aluviais marginais e lençóis de areias atravessados por sistemas fluviais efêmeros (Milani et al. 2007).

### 3 FORMAÇÃO IRATI

Está posicionada atualmente no neo-Artinskiano (Santos et al. 2006) (Figura 8, IRT = Irati) pela datação geocronológica de zircões nela presentes (Cinzas vulcânicas), momento em que a Bacia do Paraná experimenta uma efetiva restrição à circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa, desenvolvendo um ambiente hipersalino na bacia interior (Milani et al. 2007). Na porção Norte da bacia acumularam-se carbonatos e evaporitos, enquanto que na porção sul folhelhos oleígenos com expressivo conteúdo orgânico qualifica esta Formação como uma potencial rocha geradora para acumulações petrolíferas na área.

Figura 8 - Carta estratigráfica da Bacia do Paraná com a Supersequência Gondwana I em detalhe



Fonte: Modificado de MILANI et al. 2007.

A Formação Irati possui uma paleofauna de vertebrados singular, com répteis dos gêneros *Mesosaurus* e *Stereosternum* que permitiram sugerir a deriva continental em função de suas correlações com os equivalentes encontrados nos depósitos da Formação Whitehill, na África do Sul (Du Toit, 1927 apud MILANI et al. 2007).

Situada estratigraficamente acima da Formação Palermo, compreende folhelhos e argilitos cinza escuro e calcários associados. Os folhelhos e siltitos da base da formação representam o Membro Taquaral, enquanto a seção de folhelhos cinza escuro, folhelhos pretos oleígenos e calcários associados representam o Membro Assistência (Schneider et al. 1974).

### **3.1 Membro Taquaral**

De acordo com Schneider et al. 1974, Consiste em argilitos, folhelhos cinza escuro a cinza claro e siltitos cinza situados na base da Formação Irati. O contato inferior com a Formação Palermo é concordante, exceção feita à área de São Paulo (Barbosa & Almeida, 1948; Barbosa & Gomes, 1958; Andrade & Soares, 1971). O contato superior com o Membro Assistência é concordante. As características litológicas e sedimentares indicam deposição em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas. Através de estudos palinológicos, é atribuída idade Permiano Superior (Kazaziano) para a deposição do Membro Taquaral.

### **3.2 Membro Assistência**

Para Schneider et al. (1974), compreende a seção de folhelhos cinza escuro, folhelhos pretos oleígenos associados a calcários, por vezes dolomíticos, situados na parte superior da Formação Irati. Nos folhelhos oleígenos são encontradas laminações paralelas, enquanto nos leitos carbonáticos observam-se localmente marcas ondulares, laminação cruzada e convoluta, oolitos, brechas intraformacionais e laminação algálica. A alternância de camadas de folhelhos e calcários dá origem à estratificação rítmica.

Características litológicas e sedimentares sugerem deposição em ambiente marinho de águas rasas, em que restrições da bacia criaram condições para a deposição de folhelhos oleígenos associados a calcários. Locais em que as condições de restrições foram mais severas originaram depósitos de rochas evaporíticas (Anidrita) (Schneider et al. 1974).

## 4 SISTEMA PETROLÍFERO ATÍPICO PERMIANO DA BACIA DO PARANÁ

Cerca de 2/3 da Bacia intracratônica do Paraná (700,000 km<sup>2</sup>) constitui um sistema petrolífero atípico, pois de acordo com Magoon & Dow (1994 apud ARAÚJO et al. 2000) quando rochas fontes são termicamente maturadas por intrusões ígneas os sistemas petrolíferos relacionados são considerados atípicos. Como as rochas fonte do Kazaniano (Membro Assistência da Formação Irati) da bacia são imaturas apenas pelo efeito do soterramento (< 3000m), a maturidade alcançada por elas na maior parte da área total da bacia se deve ao efeito térmico das soleiras de diabásio. Este sistema é caracterizado pelo sincronismo entre os processos de geração e migração com o magmatismo (138-127 Ma) (Araújo et al. 2000).

### 4.1 Geopressurização

De acordo com Lafargue et al. (1994 apud ARAÚJO et al. 2000) a geopressurização de rochas fontes é um fator essencial na migração primária. Como consequência deste processo de pressurização interna das rochas, compartimentos geopressurizados se originam em conexão com o desenvolvimento de selos diagenéticos acima das cozinhas de geração (Araújo, 2000). Esses compartimentos estão intimamente relacionados com o craqueamento térmico do querogênio (Ortoleva, 1994 apud ARAÚJO et al. 2000). Como verificado em outras bacias, a dissolução de carbonatos e silicatos de rochas fontes através de reações termobáricas possibilitou os processos de cimentação que formaram os selos diagenéticos acima da Formação Irati (Hunt, 1990; Al-Shaieb et al. 1994; Bradley & Powley, 1994; Shepherd et al. 1994; Surdan et al. 1994; apud ARAÚJO et al. 2000).

Na Bacia do Paraná, os processos de geopressurização são atribuídos aos craqueamentos térmicos do querogênio e do óleo para gás. Em dois poços furados no depocentro da bacia, foi confirmado a presença de compartimentos geopressurizados possuindo selo diagenético acima da Formação Irati com uma diferença de pressão de 85Kgf/cm<sup>2</sup> entre os compartimentos normalmente e anormalmente pressurizados, acima e abaixo do selo.

Foram caracterizados compartimentos geopressurizados da Formação Irati até a Formação Ponta Grossa. A grande espessura desse compartimento (cerca de 2500m de rochas do Permiano ao Devoniano) possivelmente indica que ocorreu uma equalização de pressão entre

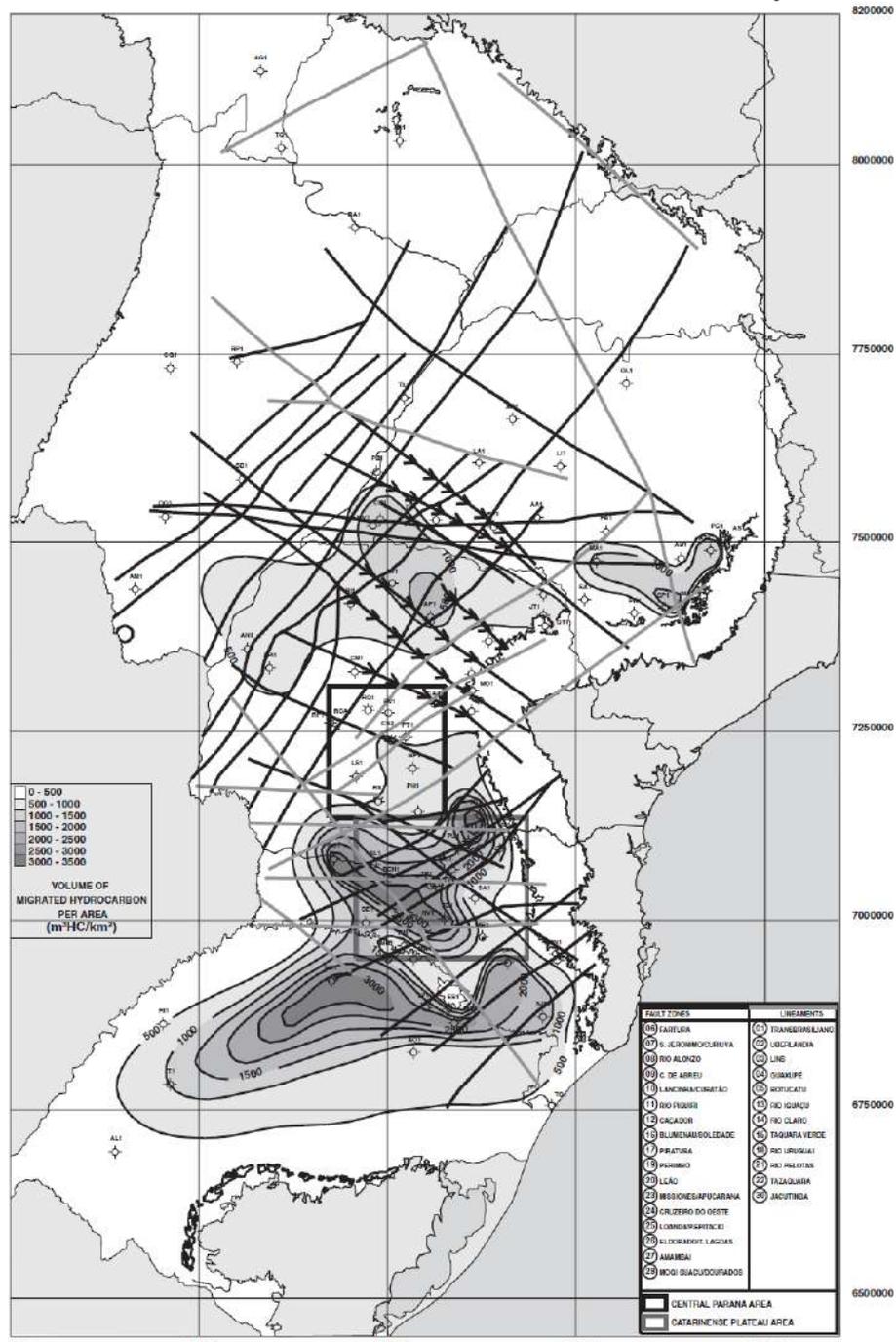
os dois sistemas petrolíferos. O sistema petrolífero Ponta Grossa foi pressurizado pelo craqueamento térmico do óleo para gás durante o magmatismo. De acordo com Gaarenstroom et al. (1993), o craqueamento de 1% de óleo em um sistema selado pode ser suficiente para aumentar a pressão de poros do limite hidrostático para o litostático.

Em estudos petrográficos realizados em um poço afetado por uma soleira de diabásio de 27,2m, 90% das microfraturas estão distribuídas paralelamente ao acamamento e parcialmente preenchidas por calcita (Araújo et al. 2000). Além disso, foi verificado uma alta concentração dessas fraturas a cerca de 9m e 18,5m do contato com a intrusiva indicando que elas estão mais relacionadas com o craqueamento térmico que com o cisalhamento mecânico causado pela soleira. Foram observadas também microfraturas abertas próximas do contato entre a intrusiva e a rocha fonte, sendo interpretadas pela sobreposição dos fraturamentos causados pela geração de hidrocarbonetos e inserção da intrusiva.

#### **4.2 Migração Primária**

A existência de uma rede de fraturas e microfraturas predominantemente horizontais aliado a compartimentação tectônica distensiva regional e local, explica a eficiência dos processos de migração primária na Formação Irati, bem como seu sincronismo com os processos de migração secundária através da ativação das falhas de borda dos compartimentos (Araújo et al. 2000). Durante o magmatismo, a migração primária convergiu para zonas de fraqueza e alívio de pressão formadas pela segmentação da cozinha de geração Permiana por 20 megaestruturas estruturais (linhas de ruptura e zonas de falha), como pode ser verificado pelo mapa geoquímico da carga de petróleo (Araújo et al. 2000) com a trama estrutural (Marques et al. 1993) (Figura 9).

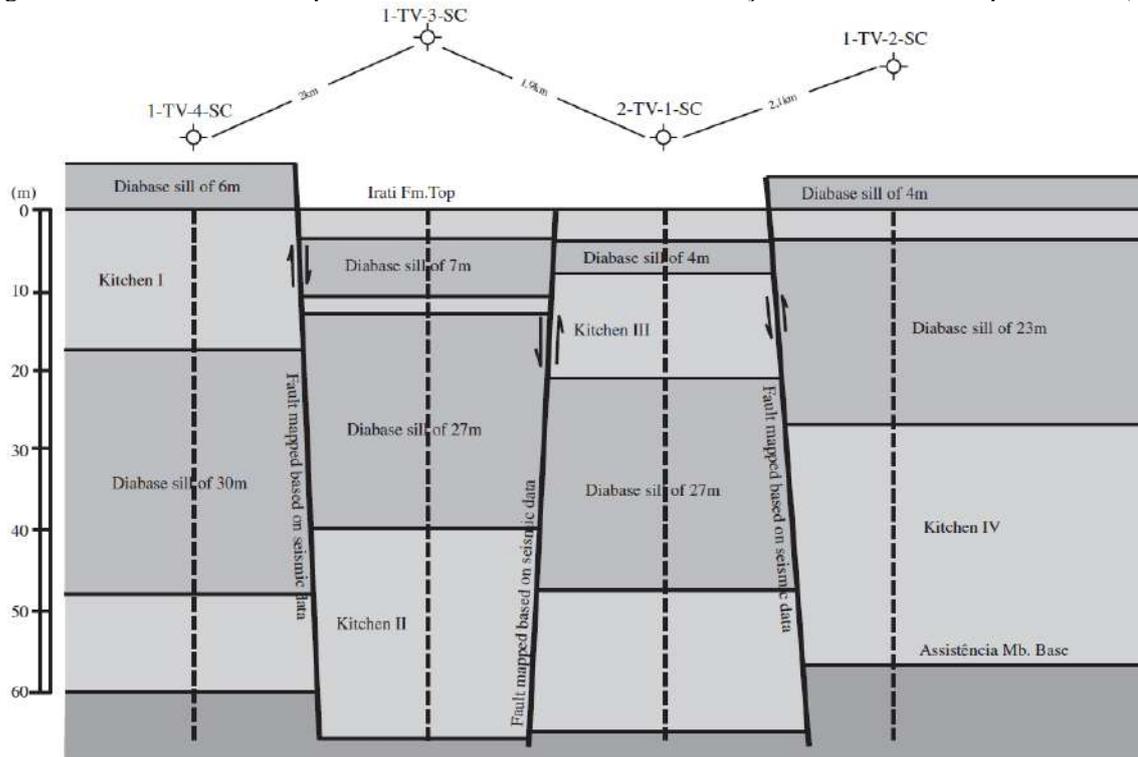
Figura 9 – Trama estrutural da Bacia do Paraná e a cozinha permiana de hidrocarbonetos resultante do efeito térmico de soleiras de diabásio na Formação Irati.



Fonte: ARAÚJO et al. 2000

O evento magmático do cretáceo em conexão com os movimentos iniciais transtensivos de ruptura do Gondwana reativaram as maiorias dessas megaestruturas, resultando em grande movimentação vertical de blocos que transformaram a megacompartimentação tectônica em fragmentos menores criando múltiplas áreas de alívio de pressão de poucos quilômetros quadrados. Estudos em quatro áreas com controle sísmico e poços próximos comprovam esta compartimentação local (Figura 10), com falhas de borda a cada 2 km.

Figura 10 – Posicionamento espacial das soleiras de diabásio na Formação Irati na área de Taquara Verde (SC)



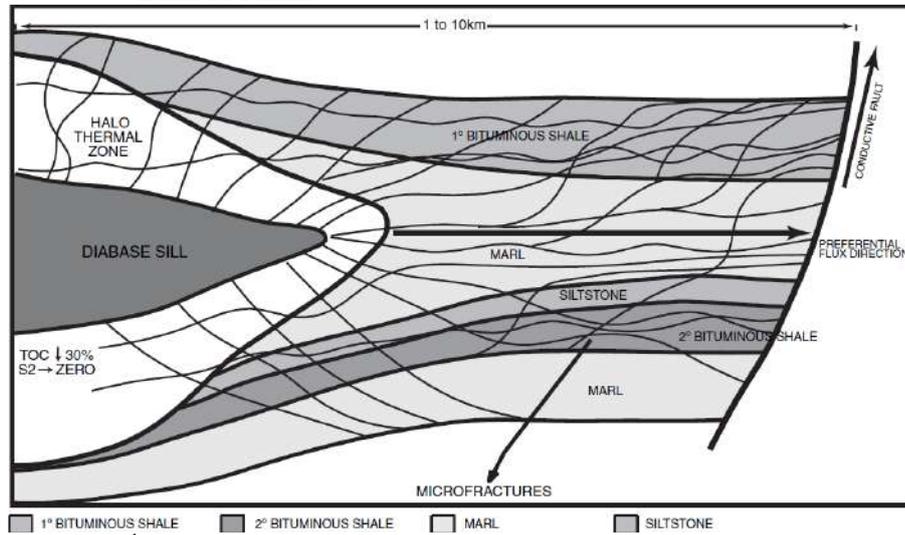
Fonte: ARAÚJO et al. 2000

Estudos de temperatura de homogeneização ( $T_h$ ) em inclusões fluidas aquosas e de óleos em veios de quartzo e calcita realizados por Fuzikawa (1994), revelaram-se baixas (50-70°C) em amostras bem próximas da intrusiva. Isto se deve ao fato da existência de fraturas abertas que originam alívios de pressão, causando uma reversão na direção de fluxo que conduz hidrocarbonetos menos evoluídos para regiões próximas das intrusivas durante o resfriamento das soleiras. A presença de inclusões de óleo com temperaturas de homogeneização entre 50°C a 130°C na Formação Palermo, indica que as fraturas se estenderam além dos limites da geração de óleo e reforça a teoria que o petróleo pode migrar verticalmente tanto para cima quanto para baixo, desde de que exista um diferencial de pressão grande o bastante (Araújo et al. 2000).

Considerando a diferenciação do espaço e tempo na inserção das intrusivas, acredita-se que a ativação de cada compartimento ocorreu de forma sequencial formando mecanismos locais de alívio de pressão, que transformaram a cozinha de geração em um mosaico composto de diversas outras cozinhas separadas e não sincronizadas (Araújo et al. 2000). Por isso, considera-se que as migrações primárias ocorreram em sua maioria lateralmente ao longo de curtas distâncias (1-10km) em direção as falhas de bordas dos compartimentos, as quais serviram como condutos para migrações verticais para os reservatórios arenosos (figura 11). Devido a um excesso de fluxos verticais e fragmentação da carga de petróleo pelos inúmeros

pulsos de geração-migração das diversas cozinhas, imagina-se que ocorreram grandes perdas da carga de petróleo.

Figura 11 – Modelo de geração e migração primária do sistema petrolífero permiano da Bacia do Paraná

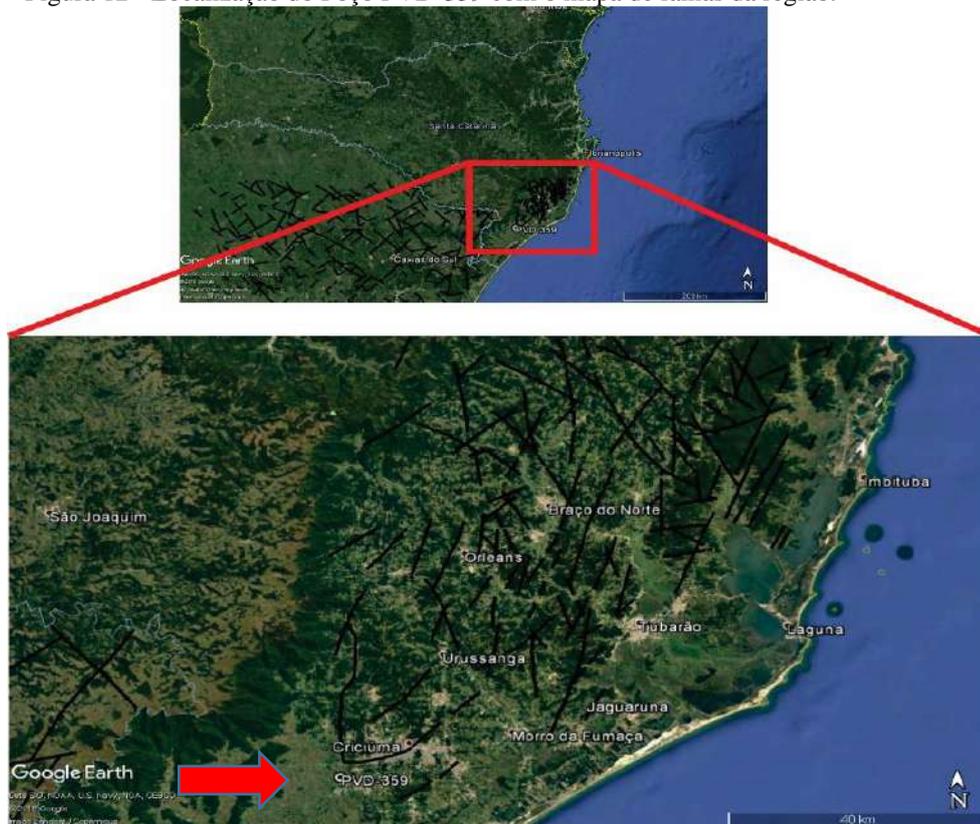


Fonte: ARAÚJO et al. 2000

## 5 SELEÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas 124 amostras de testemunho do poço PVD-359 (Coordenadas UTM (m): 648472,6386 E; 6821112,8865 S), especificamente na área de Forquilha no Estado de Santa Catarina (SC) (Figura 12).

Figura 12 - Localização do Poço PVD-359 com o mapa de falhas da região.



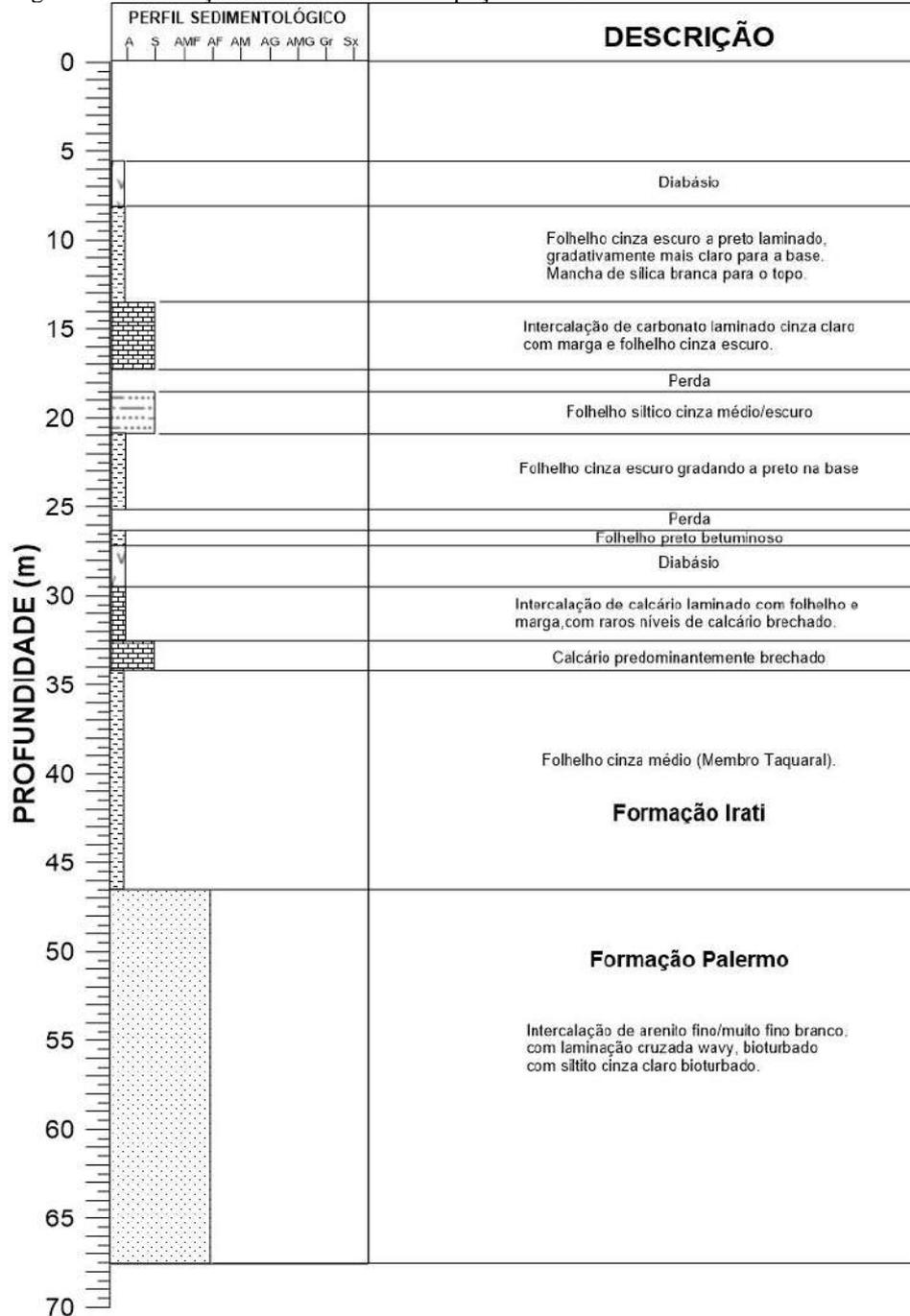
Fonte: O autor, 2017.

O registro de duas soleiras de diabásio de baixa espessura foi determinante para a seleção deste poço como alvo de pesquisa desta dissertação na avaliação da influência de intrusões de diabásio na geração de óleo e gás. A soleira mais profunda possui uma espessura aproximada de 1,8 metros, enquanto a mais rasa possui 2,5 metros. A espessura dos corpos intrusivos é considerada um limitador nos estudos de evolução térmica, pois grandes espessuras resultariam em severos efeitos térmicos que acabariam transformando a matéria orgânica instantaneamente para gás, não sendo possível a sua recuperação para os estudos geoquímicos.

## 6 PERFIL SEDIMENTOLÓGICO E DESCRIÇÃO DOS TESTEMUNHOS

A descrição das amostras (Fig. 13), foi realizada durante a coleta das mesmas no poço PVD-359, na região de Forquilha no Estado de Santa Catarina (SC).

Figura 13 – Descrição dos testemunhos do poço PVD-359

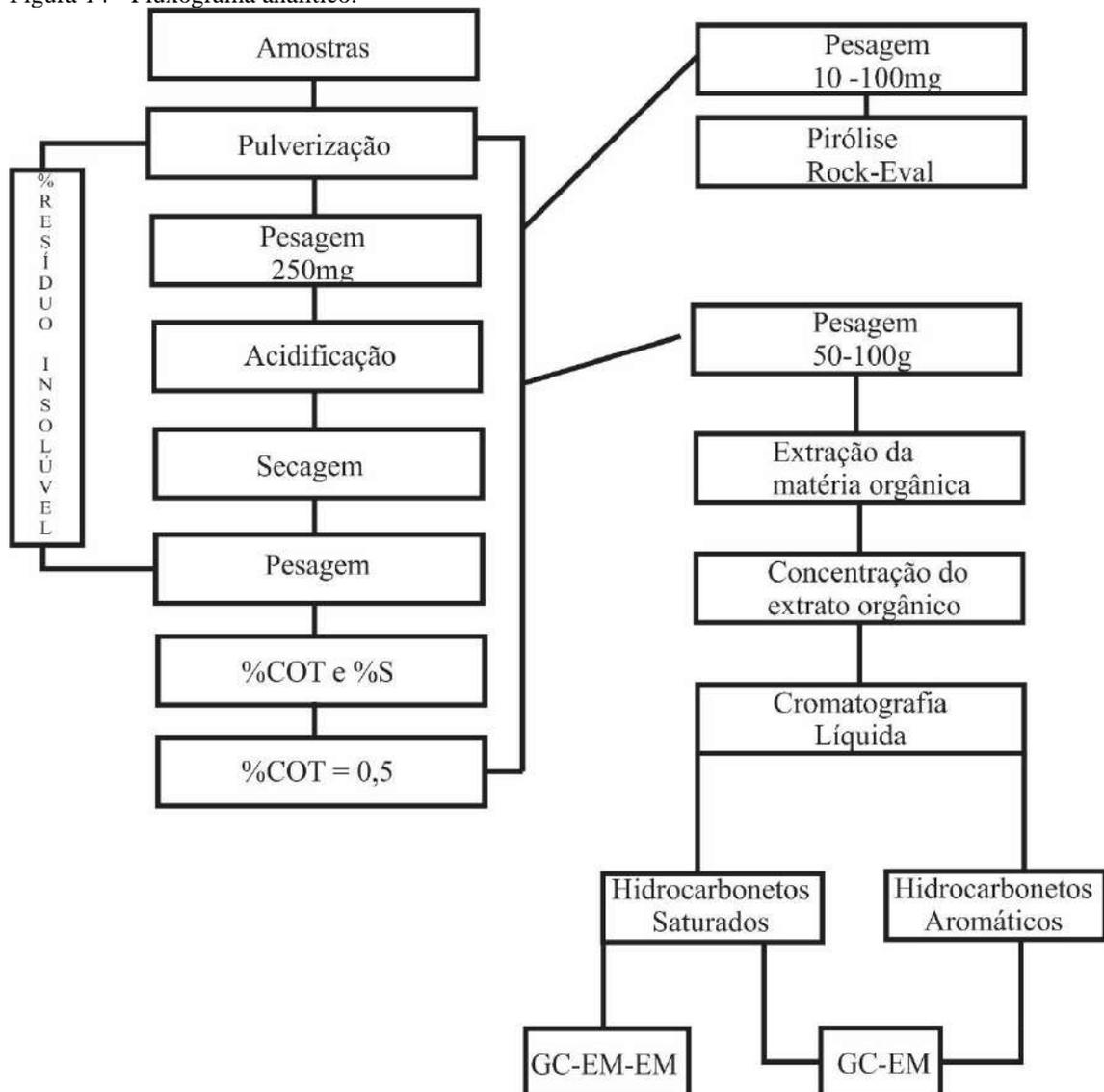


Fonte: O autor, 2017.

## 7 METODOLOGIA

Todas as amostras utilizadas nesta dissertação foram preparadas no Laboratório Geológico de preparação de amostras (LGPA) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) para posteriormente serem analisadas pelos diversos equipamentos do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ. Inicialmente, todas as 124 amostras foram analisadas pelo determinador de carbono e enxofre (LECO SC-632), a partir do qual foram selecionadas amostras com teores de carbono orgânico total (%COT) mínimo de 0,5% posicionadas em locais de interesse, para as subseqüentes análises de pirólise Rock-Eval e cromatografias líquida e gasosa (GC-EM e GC-EM-EM) (Figura 14).

Figura 14 - Fluxograma analítico.



## 7.1 Carbono Orgânico Total e Enxofre Total

Para a determinação dos teores de carbono orgânico total (%COT) e enxofre total (%S), foi utilizado o analisador LECO SC-632. Previamente à introdução no analisador, todas as amostras passaram por etapas de preparação tendo como objetivo principal a eliminação do efeito da fase inorgânica (Fase mineral) na identificação do carbono de origem orgânica. A quantificação de %COT e %S ocorre pela combustão da amostra em forno à 1350°C do analisador, onde o carbono orgânico e o enxofre são transformados em CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente, sendo cada um detectado por diferente célula infravermelho.

A preparação se inicia com a pulverização de cerca de 3 a 5 gramas das amostras utilizando pistilo em gral, ambos de ágata, seguida de peneiramento em peneira de 80 mesh. Posteriormente cerca de 250mg das amostras pulverizadas são colocadas em barquinhas de porcelana filtrante, sendo feita a pesagem do conjunto (Massa inicial) em balança analítica de alta precisão para posterior utilização nos cálculos dos resíduos insolúveis (%RI).

A seguir, as amostras passam pelo processo de acidificação com ácido clorídrico (HCl) com concentração de 1:1 por cerca de 18 horas para eliminação da fração carbonática (calcita e dolomita). Após o ataque ácido, realiza-se ainda cinco lavagens com água destilada, sendo a primeira a quente, para eliminação dos resíduos de cloretos formados na acidificação. Posteriormente as amostras passam por processo de secagem por banho de luz com temperatura de aproximadamente 80°C para total eliminação da umidade. Finalmente ao final do processo, pesa-se as barquinhas com as amostras secas (Massa final) para obtenção do resíduo insolúvel (%RI) através da diferença entre a massa inicial e a massa final.

A determinação do conteúdo de carbono orgânico é de suma importância, pois é a partir dele que se decide a realização dos procedimentos posteriores de pirólise ROCK-EVAL, cromatografia líquida e cromatografia gasosa com espectrômetro de massas. Nesta dissertação, em amostras com %COT menor que 0,5 não foram realizados os demais procedimentos.

## 7.2 Pirólise Rock-Eval

Os procedimentos descritos a seguir seguem como base os estabelecidos por Espitalié *et al.*, (1977). Cerca de 10 a 100mg das amostras pulverizadas e peneiradas (80 mesh)

previamente são colocadas em cadinho de aço e pesadas em balança analítica de alta precisão. A quantidade de massa de cada amostra a ser utilizada na pirólise dependerá diretamente do conteúdo de carbono orgânico de cada uma delas, sendo necessária menos massa quanto maior for o %COT. Os cadinhos são introduzidos no equipamento ROCK EVAL 6, onde os mesmos são aquecidos em forno com atmosfera inerte (sem O<sub>2</sub>) e temperatura variando de 300 a 650°C, com nitrogênio como gás carreador.

Os resultados obtidos com a análise de pirólise são os pirogramas, que consistem basicamente de uma imagem com 3 picos denominados de S1, S2 e S3. O primeiro a ser quantificado é o S1, obtido pela quantificação dos hidrocarbonetos livres presentes nos poros da rocha quando as amostras entram no forno do equipamento a 300°C. Após a total quantificação do S1, aumenta-se gradativamente a temperatura até 650°C com taxa de 25°C/min resultando em um segundo pico da análise, S2 ou potencial gerador, que consiste nos hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento térmico do querogênio. A identificação e quantificação do S1 e S2, comumente em miligramas de hidrocarbonetos por grama de Rocha (mgHC/gROCHA), ocorre através de um detector de ionização de chama. Outra informação importantíssima que se obtém a partir do S2 é a temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos (T<sub>máx</sub>), adquirida na altura máxima do pico S2, bastante utilizada para se avaliar o grau de evolução térmica das rochas. O S3 representa o conteúdo de oxigênio presente na amostra através da quantificação do CO<sub>2</sub>, em miligramas de CO<sub>2</sub> por grama de Rocha (mgCO<sub>2</sub>/gROCHA), liberado durante o aquecimento por uma célula infravermelho.

### **7.3 Extração e Concentração da Matéria Orgânica**

Cerca de 50 a 100g de amostra previamente pulverizada e peneirada foi submetida ao sistema de extração soxhlet, em que a extração da matéria orgânica ocorreu por solvente orgânico (diclorometano) por cerca de 24 horas. Para a concentração do betume, utilizou-se o equipamento rotaevaporador, sendo posteriormente transferido para um frasco, e pesado para se determinar a porcentagem de extrato orgânico da amostra (%EXTRATO ORGÂNICO).

## 7.4 Cromatografia Líquida

O objetivo deste procedimento é a separação dos diversos compostos presentes no extrato orgânico previamente extraído das rochas, em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e frações de não-hidrocarbonetos (Resinas e asfaltenos).

Para tal, foi adaptado o procedimento descrito por Obermaster et al. (1998). Para o fracionamento, foi considerado como ideal uma quantidade de 15 a 20mg de extrato orgânico obtido pelo processo de extração.

Uma coluna de vidro de 15mm de diâmetro e 15cm de comprimento, com lã de vidro na extremidade inferior foi utilizada para o procedimento, adicionando à mesma uma fase sólida composta de uma mistura de sílica e alumina previamente ativadas por aquecimento de 120 a 150°C por 12 horas. Após a inserção da fase sólida, a coluna é ativada pela adição de 5ml de hexano puro.

Finalmente, uma mistura de extrato orgânico e hexano é vertida na coluna com a fase sólida onde os compostos saturados são extraídos e recolhidos em um frasco. Posteriormente uma mistura de hexano e diclorometano em concentração de 1:1 é vertida na coluna, carreando os compostos aromáticos para outro frasco. As resinas e asfaltenos não são extraídas e ficam adsorvidas na fase sólida.

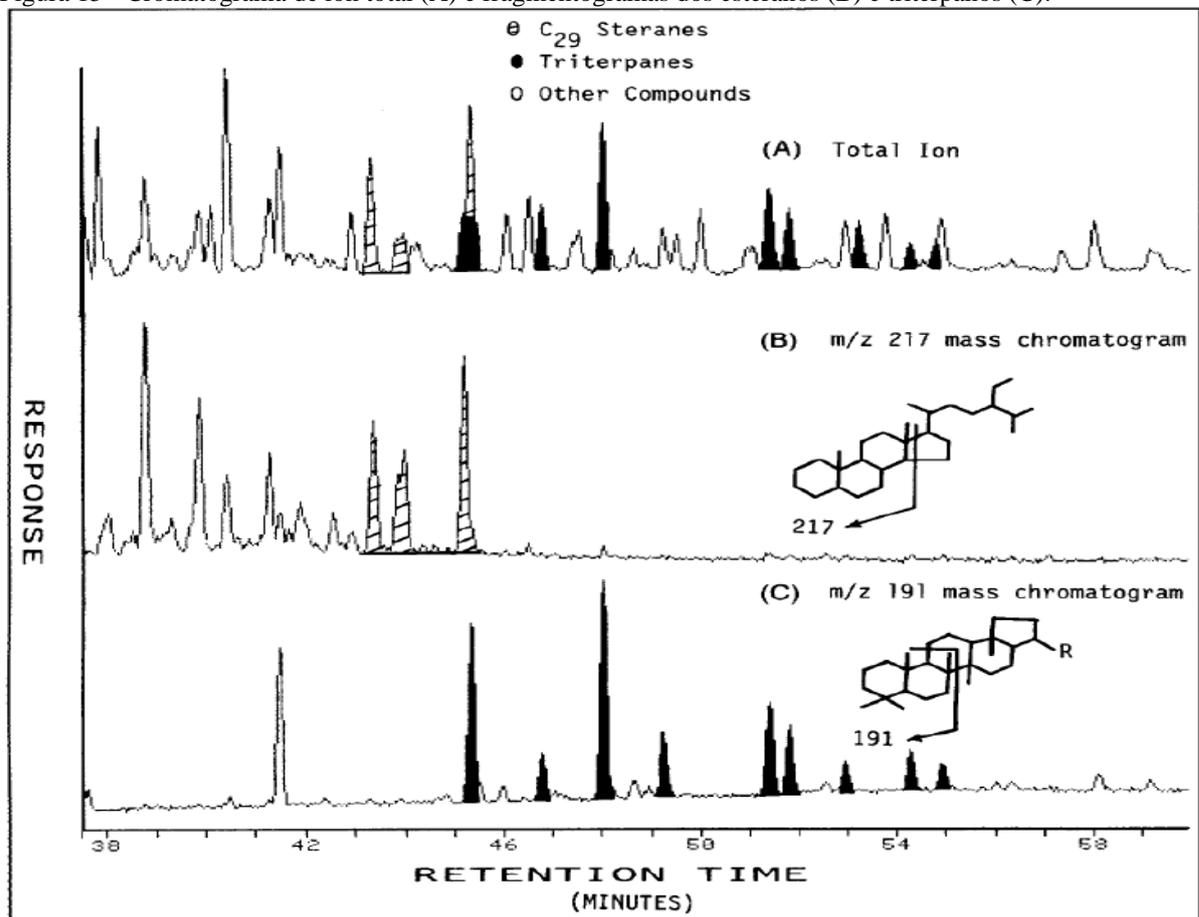
As frações separadas são então concentradas por evaporação em temperatura ambiente. Por fim, cerca de 1,5ml de hexano é utilizado para a transferência da fração para um vial que é injetado no cromatógrafo a gás com detector de massas.

## 7.5 Cromatografia Gasosa – Espectrometria De Massas (CG-EM)

As frações dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos previamente separadas por cromatografia líquida, foram analisadas pelo sistema GC-EM. As mostras foram injetadas no cromatógrafo à gás, onde a mistura de compostos contida em cada uma das frações de hidrocarbonetos foi separada de acordo com a velocidade com que esses compostos passam através da coluna cromatográfica. Fatores como peso e forma molecular, juntamente com a volatilidade das moléculas controlam a velocidade dos compostos.

Com isso, os compostos separados deixam o cromatógrafo obedecendo uma sequência determinada pela velocidade dos compostos, e seguem para a câmara ionizadora do espectrômetro de massas. Nela, cada composto é bombardeado por feixes de elétrons de alta energia formando diversos fragmentos de íons com massas diferentes uns dos outros. Devido esta diferença em suas massas, os diversos fragmentos de íons podem ser separados através de um campo magnético ou quadrupolo, sendo usualmente representados pela razão massa/carga ou  $m/z$ . As diversas classes de biomarcadores possuem uma fragmentação característica no espectrômetro de massas, que depende de suas estruturas moleculares. Os terpanos possuem o íon dominante  $m/z$  191 e os esteranos o íon  $m/z$  217 (Figura 15), por exemplo.

Figura 15 - Cromatograma de íon total (A) e fragmentogramas dos esteranos (B) e triterpanos (C).



Fonte: WAPLES & MACHIHARA, 1990

Nas interpretações contidas no trabalho, utilizou-se a técnica de escaneamento por monitoramento de íon selecionado (SIM) em que tanto para as frações dos hidrocarbonetos saturados quanto para os aromáticos foram analisados os cromatogramas de íon total (TIC) inicialmente para saber as distribuições gerais de seus diversos compostos. Para o estudo particular das diversas classes de biomarcadores em maiores detalhes, foram analisados os

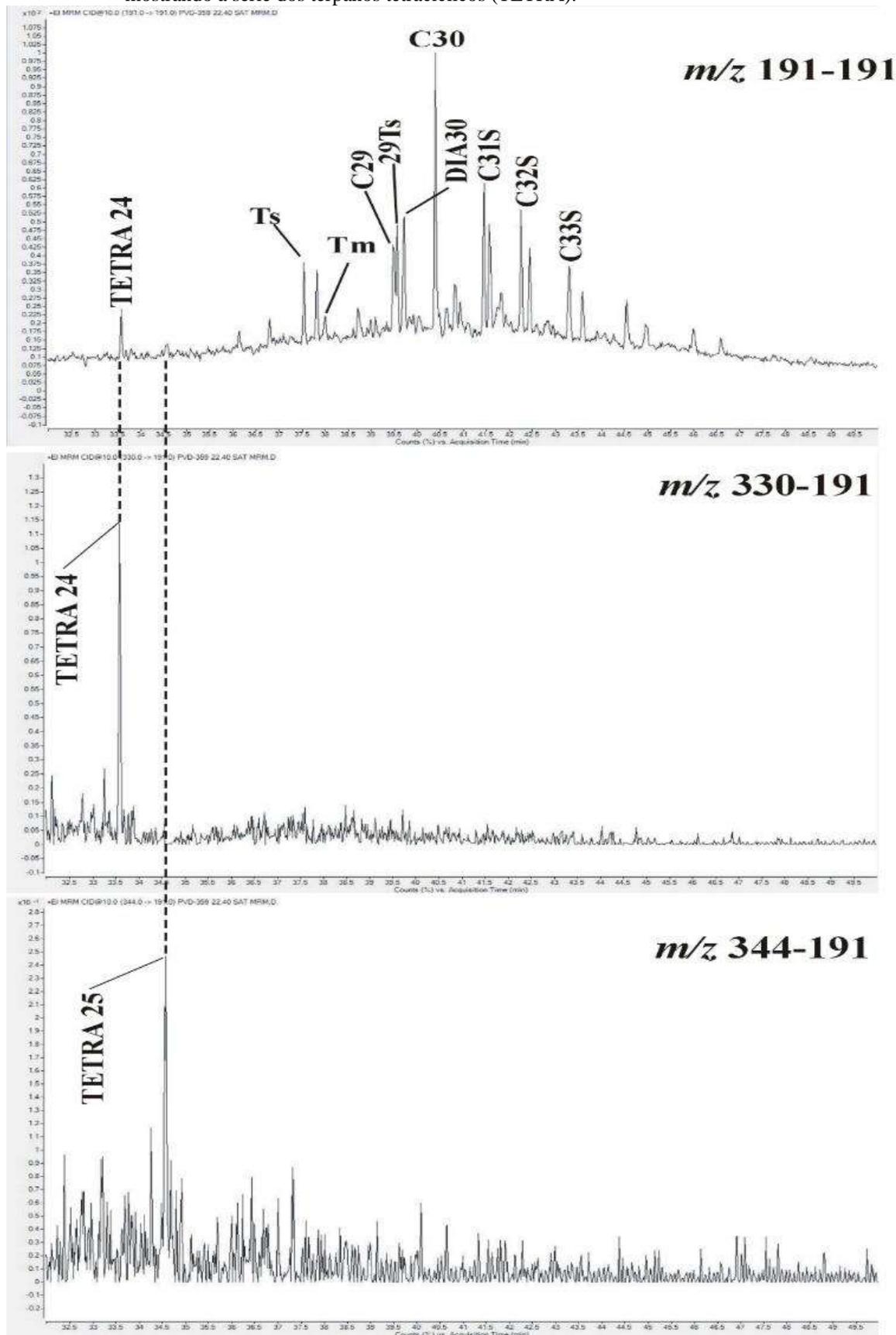
fragmentogramas  $m/z$  85 (alcanos),  $m/z$  191 (triterpanos),  $m/z$  217 e 218 (esteranos) das frações dos saturados, enquanto que para os hidrocarbonetos aromáticos foram utilizados os  $m/z$  192 (metil-fenantrenos).

#### **7.6 Cromatografia Gasosa-Espectrometria De Massas – Espectrometria De Massas (CG-EM-EM)**

O sistema CG-EM-EM utiliza uma técnica chamada de monitoramento de íons metaestáveis selecionados (SMIM), onde os compostos que saem do cromatógrafo são ionizados suavemente de forma a produzirem o maior número possível de íons moleculares metaestáveis. Posteriormente, a mistura desses íons é sujeita a um campo magnético que os acelera em proporção inversa as suas massas assim como na espectrometria de massas convencional. Entretanto, os íons não passam imediatamente em um detector, mas em outro espectrômetro de massas onde fragmentos de íons são produzidos. Finalmente, os fragmentos de íons são analisados como num espectrômetro de massas convencional. Este processo se repete para cada classe de biomarcador, produzindo a série inteira dos fragmentogramas de massas dos íons metaestáveis.

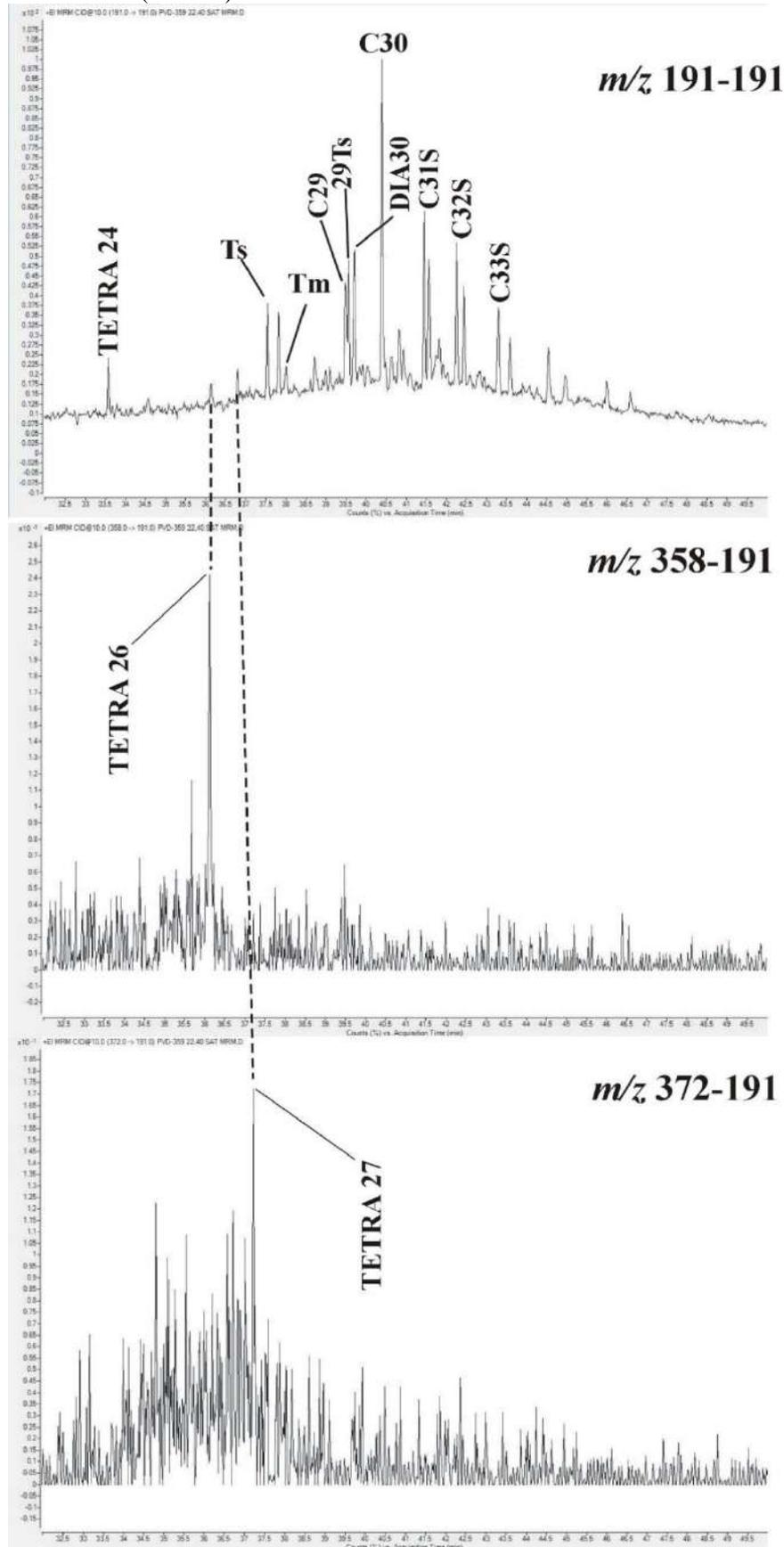
Este método se faz muito útil quando se quer analisar compostos com menores proporções que estão sofrendo interferências de compostos de maiores proporções, bem como na identificação de novas séries de compostos. Nesta dissertação o sistema CG-EM-EM foi realizada em apenas duas amostras pertencentes as unidades quimioestratigráfica A e D, com a finalidade de se investigar em maior detalhe a distribuição dos terpanos. Através desses resultados foi possível identificar a série dos terpanos tetracíclicos (Figuras 16A e 16B), e a presença também de uma outra série de hopanos (A) que apresenta seu membro C30 posicionado entre os compostos trisnorhopano (Tm) e trisnorneohopano (Ts) (Figura 17). Arbitrou-se nesta dissertação em denominar esta série como A por não ter se encontrado na literatura este composto.

Figura 16A – GCEM-EM da amostra na profundidade 22,40m pertencente a unidade quimioestratigráfica D, mostrando a série dos terpanos tetracíclicos (TETRA).



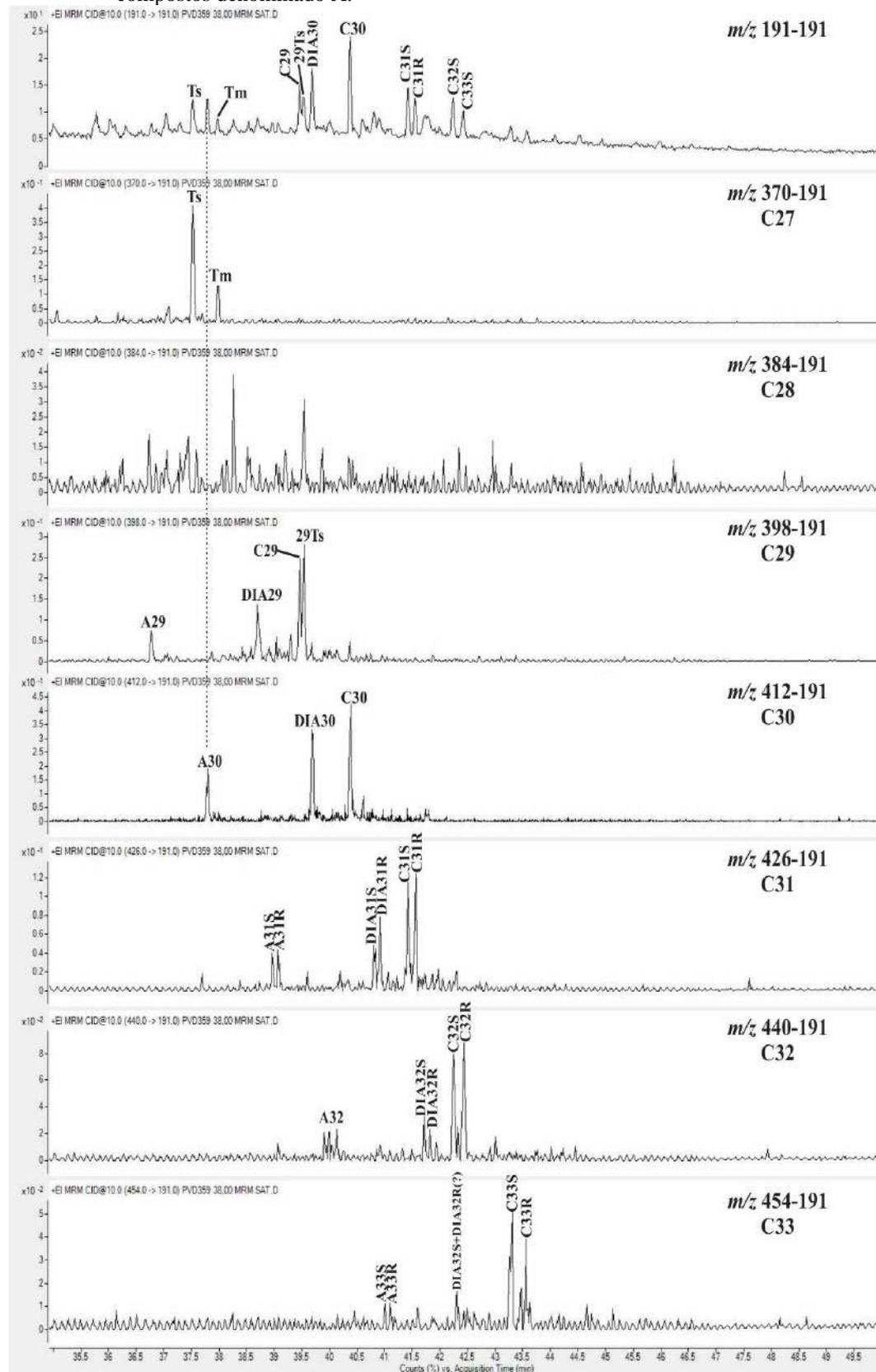
Fonte: O autor, 2017

Figura 16B - GCEM-EM da amostra na profundidade 22,40m pertencente a unidade quimioestratigráfica D, mostrando a série dos terpanos tetráclicos (TETRA).



Fonte: O autor, 2017.

Figura 17 – GC-EM-EM da amostra na profundidade 38m pertencente a unidade quimioestratigráfica A, mostrando a distribuição dos terpanos pentacíclicos e identificação de uma série de compostos denominado A.



Fonte: O autor, 2017.

## 7.7 Razões entre Compostos

Para quantificação relativa entre as famílias dos diversos compostos presentes nesta dissertação, foram utilizadas as alturas dos picos nos fragmentogramas para os cálculos das razões. Para as razões entre diferentes fragmentogramas, como por exemplo m/z 217 e m/z 218, foi utilizado o valor da intensidade relativa de cada pico em seu respectivo fragmentograma para se evitar erros devido as diferentes escalas. Já para razões em que se consideram grupos de compostos, como razão terpano tricíclico/pentacíclico, utilizou-se os compostos de maior abundância desses grupos.

Para as razões entre os diferentes esteranos com finalidade de investigação de fonte da matéria orgânica, optou-se por utilizar razões entre os isômeros  $\beta\beta$  alternativamente as razões entre os isômeros  $\alpha\alpha$ , pois devido a evolução térmica todas as amostras analisadas apresentaram maiores abundâncias dos isômeros  $\beta\beta$  relativamente aos isômeros  $\alpha\alpha$ . Como nos fragmentogramas m/z 218 os isômeros  $\beta\beta$  são melhor visualizados, as razões foram calculadas utilizando os picos destes fragmentogramas.

Existe um determinado valor de equilíbrio para cada razão entre compostos que indiquem maturidade térmica, a partir do qual não ocorrem mais as transformações moleculares típicas de evolução térmica (Waples & Machihara, 1991). Portanto, as razões perdem sua resolução quanto ao seu significado de maturidade. Para a razão  $C_{29}\alpha\alpha\alpha$  ( $S/(S+R)$ ) esse valor fica em torno de 55%, para a razão dos esteranos  $C_{29}(\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha))$  esse valor é de 71 a 75%, homohopano  $C_{31}(S/(S+R))$  de 55 a 60% (Seifert & Moldowan, 1981; Mackenzie, 1984 apud WAPLES & MACHIHARA 1991; Waples & Machihara, 1991). Outro fator importante que pode dificultar o entendimento das razões é a influência das reações diagenéticas e diferenças litológicas no valor inicial das razões, que pode no início da maturidade térmica ser diferente de zero. Por isso, algumas razões tendem a ser ligeiramente ou muito superiores que os valores de seus equilíbrios devido provavelmente as influências citadas acima (Moldowan et al. 1986; Peakman & Maxwell, 1988; Strachan et al. 1989 apud WAPLES & MACHIHARA 1991).

Os valores de todas as razões utilizadas nesta dissertação, assim como as identificações de cada composto em seus respectivos fragmentogramas podem ser encontrados no Apêndice (Páginas 195 a 208).

## 8 CONCEITOS BÁSICOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA

### 8.1 Quantidade e Qualidade da Matéria Orgânica

Tissot & Welte, 1974; Demaison & Moore, 1980; Emerson, 1985; Meyers, 1997; Peters et al. (2005), entre outros afirmam que o potencial gerador de petróleo de uma rocha é fundamentalmente determinado pela quantidade e qualidade da matéria orgânica preservada durante a diagênese do sedimento. Durante a sedimentação e soterramento diversos fatores são determinantes para a preservação da matéria orgânica, particularmente a produtividade orgânica, conteúdos de oxigênios da coluna de água e sedimento, circulação de água, tamanho da partícula sedimentar e taxa de sedimentação. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Caplan & Bustin (1996 apud PETERS et al. 2005) nos folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Exshaw no sudeste de Alberta, onde tanto a acumulação quanto a preservação desse material orgânico foram condicionadas por fatores de anoxia, tamanho do sedimento, produtividade primária, fonte do material orgânico e contemporânea diagênese da coluna de água.

### 8.2 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (%COT), também chamado de carbono orgânico, mede a quantidade, mas não a qualidade do carbono orgânico em amostras de rochas e sedimentos pelíticos (Peters et al. 2005). A quantidade de matéria orgânica preservada nos sedimentos pelíticos (%COT) é de extrema importância, pois tem relação direta com a quantidade de hidrocarbonetos que pode ser formada numa bacia sedimentar considerando uma mesma composição e evolução da matéria orgânica (Rodrigues, 1995).

### 8.3 Produtividade Primária

Quase todo o material orgânico presente nas rochas, biomarcadores, e biomassa de quase todos os organismos vivos apresentam como fonte primordial a fotossíntese (Peters et al. 2005). Ela é considerada como o único meio significativo pelo qual a matéria orgânica é sintetizada na Terra. Apesar disso, existem vários outros biosistemas que não são fotossintéticos, como as comunidades metanotróficas, mas que dependem da reciclagem do carbono sedimentar originalmente fixado pelos organismos fotossintéticos (Michaelis et al. 2002).

A fotossíntese de bactérias e plantas pode ser representada pela reação geral da figura 18, onde o termo  $\text{CH}_2\text{O}$  representa a matéria orgânica na forma de carboidrato (ex:glicose). Os polissacarídeos (açúcares polimerizados) são a principal forma na qual a matéria orgânica fotossintetizada é armazenada em células vivas (Peters et al. 2005). As energias necessárias para as funções das células durante o processo de respiração são liberadas pela oxidação dos polissacarídeos, que é o resultado do inverso da reação da figura 18.

Figura 18 – Reação geral da fotossíntese

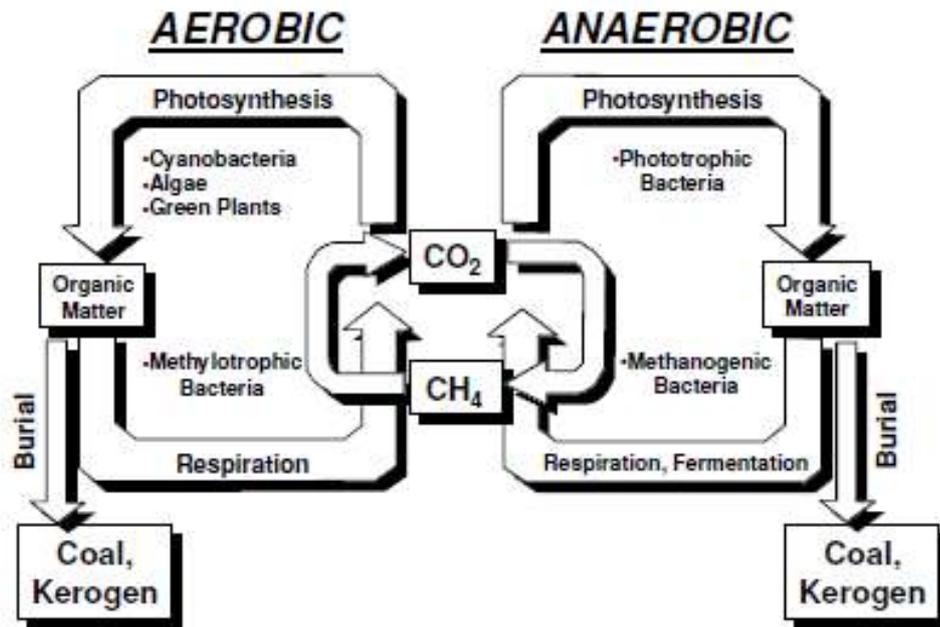


Fonte: PETERS et al. 2005.

De acordo com Peters et al. 2005 os organismos fotossintéticos são restritos aos continentes e zonas fóticas de lagos e oceanos, devido a necessidade da energia luminosa para o processo de fotossíntese. Os organismos fototróficos são os que derivam energia da luz por fotossíntese, sendo os microorganismos fototróficos os mais importantes no ambiente marinho e os vegetais superiores os mais importantes no ambiente continental. Os predomínios desses organismos nesses ambientes são determinantes para os tipos de materiais orgânicos depositados neles.

O ciclo de carbono na Terra (Figura 19), se baseia em uma resultante positiva do balanço da taxa de fotossíntese sobre a respiração, ou seja, quando a taxa de fixação do carbono oriundo do  $\text{CO}_2$  em carboidratos excede a taxa de respiração (Peters et al. 2005).

Figura 19 – Ciclo redox geral do carbono orgânico



Fonte: PETERS et al. 2005

Além da luz, a disponibilidade de nutrientes, particularmente nitratos e fosfatos, é considerada a principal limitadora da produtividade primária, sobretudo nos organismos planctônicos (Peters et al. 2005). De maneira geral os lagos possuem maior disponibilidade de nutrientes que a maioria dos oceanos, pois estão rodeados por continentes onde a maior parte desses nutrientes são formados pelo intemperismo das rochas e produtos de reações biológicas, sendo transportados posteriormente para os ambientes (Peters et al. 2005).

#### 8.4 Produtividade Secundária

Organismos heterotróficos presentes na coluna de água, sedimentos e rochas continuamente degradam e retrabalham a matéria orgânica primária aquática e terrígena, durante a produção secundária de matéria orgânica (Peters et al. 2005). Esses organismos, contribuem com alguns materiais orgânicos secundários de características próprias enquanto reduzem a massa da matéria orgânica primária preservada nos sedimentos, como evidenciado na produção de metano por bactérias metanogênicas a partir do conteúdo orgânico na superfície de sedimentos anóxicos. Outro exemplo seria a geração de  $\text{CO}_2$  como um produto dos diversos

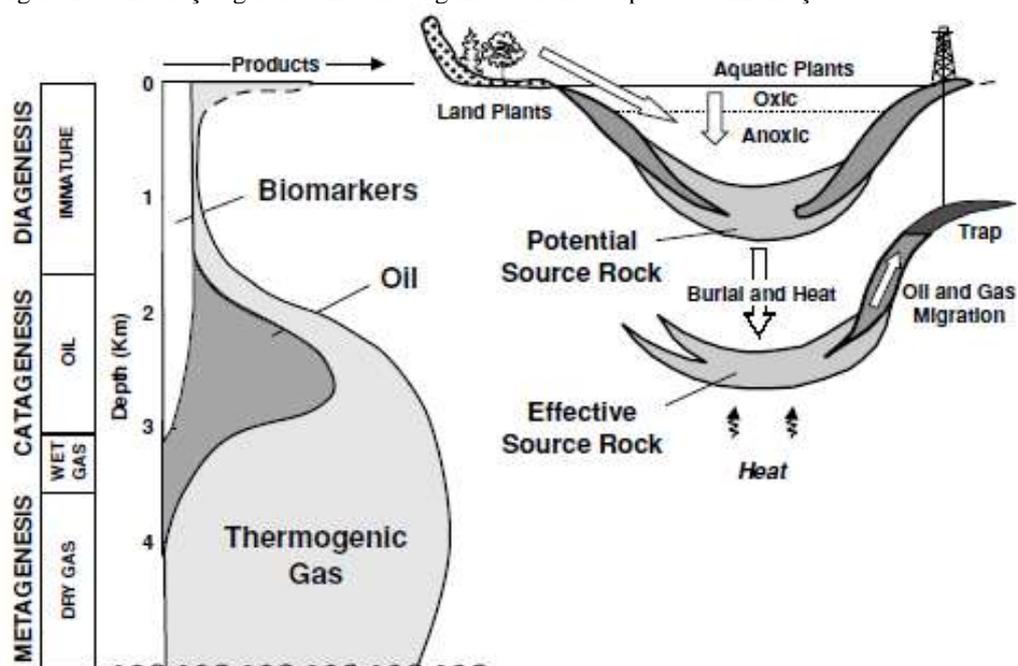
tipos de organismos durante a fermentação, respiração anaeróbica ou respiração aeróbica na geração de energia.

De acordo com Peters et al. (2005) a degradação heterotrófica e outros processos, como a oxidação química, durante a sedimentação e soterramento inicial normalmente destroem completamente a matéria orgânica primária. A partir disso, considera-se que petróleos, carvões e matéria orgânica disseminada representam um excesso de carbono orgânico que escapou de alguma forma o eficiente ciclo do carbono durante o soterramento (Figura 19). Estima-se que durante a história da Terra, apenas 0,1% do carbono produzido como biomassa das plantas e 0,6% produzido em bacias marinhas tenham se preservado nos sedimentos, bem como disponibilizados para os processos petrolíferos (Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1996).

### 8.5 Preservação da Matéria Orgânica

Peters et al. (2005) se referem ao processo de diagênese como as alterações biológicas, físicas, e químicas que ocorrem na matéria orgânica durante a deposição e o soterramento inicial (Figura 20), anteriormente as significativas mudanças causadas pelo aquecimento (temperaturas inferiores a 50°C).

Figura 20 – Evolução geral da matéria orgânica durante e após a sedimentação



Fonte: PETERS et al. 2005

O processo da catagênese é aquele que altera termicamente o conteúdo orgânico a temperaturas de 50-150°C, que normalmente ocorre durante o soterramento de milhões de anos. Os biomarcadores são usualmente utilizados na avaliação da extensão do aquecimento de rochas geradoras e óleos, através das mudanças estruturais que ocorrem neles durante a catagênese. Em temperaturas em torno de 150-200°C, as moléculas orgânicas são craqueadas para gás na metagênese, anteriormente ao metamorfismo xisto verde. Nesta fase, os biomarcadores diminuem bastante ou são completamente destruídos devido suas instabilidades nessas condições.

## **8.6 Componentes Orgânicos nas Rochas**

Em rochas sedimentares que passaram pelo processo de diagênese, a matéria orgânica é composta de querogênio, betume e menores proporções de gases (Peters et al. 2005).

De acordo com Durand (1980 apud PETERS et al. 2005), o querogênio representa o detrito orgânico particulado não hidrolisável insolúvel em solventes orgânicos, composto de uma mistura de macerais e produtos de degradação reconstituídos de matéria orgânica. Os macerais são os remanescentes reconhecíveis dos diferentes tipos de matéria orgânica, diferenciados por suas morfologias em microscópios (Stach et al. 1982; Taylor et al. 1998 apud PETERS et al. 2005).

O betume consiste de hidrocarbonetos e outros compostos que podem ser extraídos de rochas sedimentares através de solventes orgânicos. Os biomarcadores ocorrem tanto livres no betume quanto ligado quimicamente ao querogênio em rochas geradoras, sendo possível ainda sua presença em óleos que migram da geradora para a rocha reservatório (Peters et al. 2005).

## **8.7 Deposição da Matéria Orgânica**

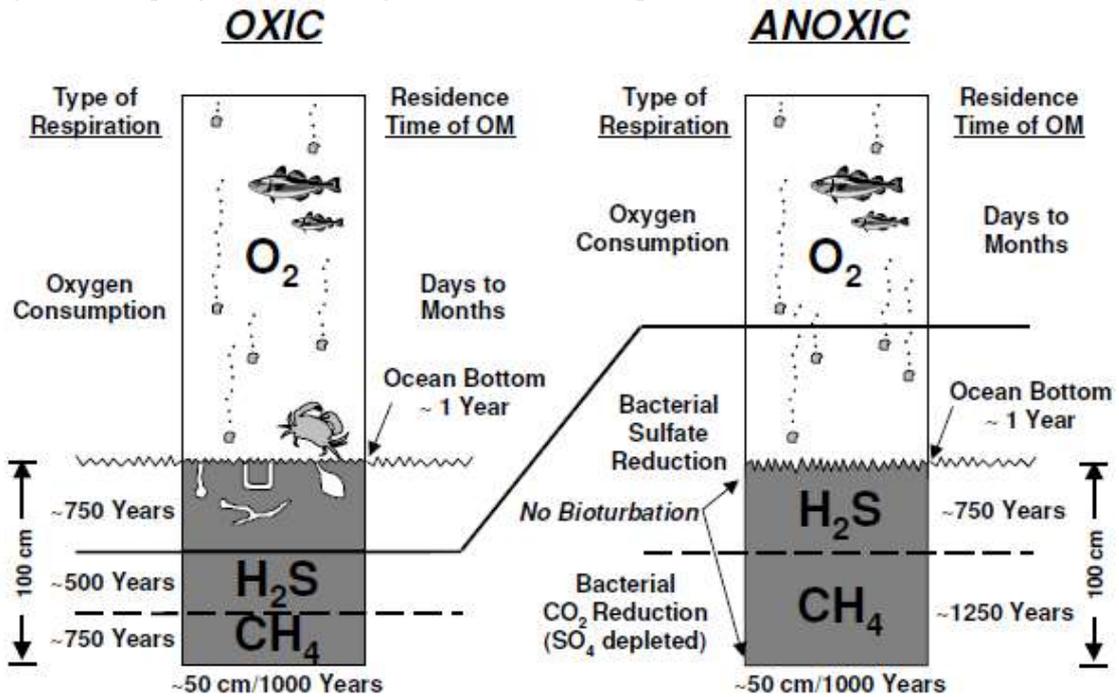
De acordo com Peters et al. (2005), a sedimentação aquosa da matéria orgânica pode ocorrer sob várias condições redox, a depender da disponibilidade de oxigênio molecular no ambiente deposicional. A matéria orgânica depositada e advinda da zona fótica, é constantemente degradada por bactérias e outros organismos aeróbicos em coluna de água

óxica, e posteriormente oxidada por organismos anaeróbicos utilizando sulfatos e nitratos como oxidantes, quando todo o oxigênio livre do ambiente é esgotado. Os limites entre os ambientes óxicos e anóxicos podem ocorrer na coluna de água ou nos sedimentos de fundo. Comumente os sedimentos óxicos preservados no tempo geológico possuem estruturas maciças sem laminações, podendo também conter estruturas bioturbadas quando possuem oxigênio em seus interstícios.

Os autores Peters et al. (2005) preconizam que os efeitos combinados da demanda de oxigênio biológico e recarga limitada de água oxigenada, podem tornar lagos e bacias oceânicas depletados em oxigênio (ambientes estagnantes), sendo o segundo fator controlado por várias condições como a geometria da bacia, temperatura da água e gradientes de salidade. Nesses ambientes, pode-se gerar uma anoxia devido a formação de uma camada na coluna de água que dificulta a mistura e consequente oxigenação entre águas mais rasas e mais profundas. Esta estratificação na coluna de água pode ser formada devido a diferenças de temperatura (termoclina), salinidade (haloclina), densidade e química da água. Como exemplo pode-se citar o influxo de água doce no Mar Negro, resultando em estratificação da coluna de água através da formação de uma camada superficial de baixa salinidade comparativamente com camadas mais profundas, com permanente haloclina marcando os limites entre as condições óxicas e anóxicas onde os primeiros sulfetos de hidrogênio ( $H_2S$ ) aparecem e o oxigênio desaparece.

A degradação aeróbica da matéria orgânica é bastante reduzida em condições subóxicas da coluna de água (menos de cerca de  $0,2\text{ml } O_2/l \text{ H}_2O$ ) devido a necessidade de bactérias e outros organismos aeróbicos de maiores níveis de oxigênio (Figura 21) (Tyson & Pearson, 1991). Em níveis menores que cerca de  $0,1 \text{ ml } O_2/l \text{ H}_2O$ , a bioturbação dos sedimentos não ocorre devido à ausência dos organismos aeróbicos sobrando apenas bactérias anaeróbicas e possivelmente alguns foraminíferos bentônicos para retrabalharem a matéria orgânica (Figura 21) (Tyson & Pearson, 1991). Por isso, em rochas geradoras frequentemente se desenvolve finas laminações, devido a falta de bioturbação, que marcam os ciclos deposicionais.

Figura 21 – Deposição da matéria orgânica em ambientes deposicionais óxicos (esquerda) e anóxico (direita)



Fonte: Após DEMAISON & MOORE, 1980

De acordo com Claypool & Kaplan (1974 apud PETERS et al. 2005), a degradação anaeróbica da matéria orgânica é termodinamicamente menos eficiente que a degradação aeróbica, sendo esta observação a que suporta a afirmação de que a anoxia é a principal causa para a maior preservação da matéria orgânica rica em hidrogênio e lipídio em rochas geradoras (Demaison & Moore, 1980 apud PETERS et al. 2005).

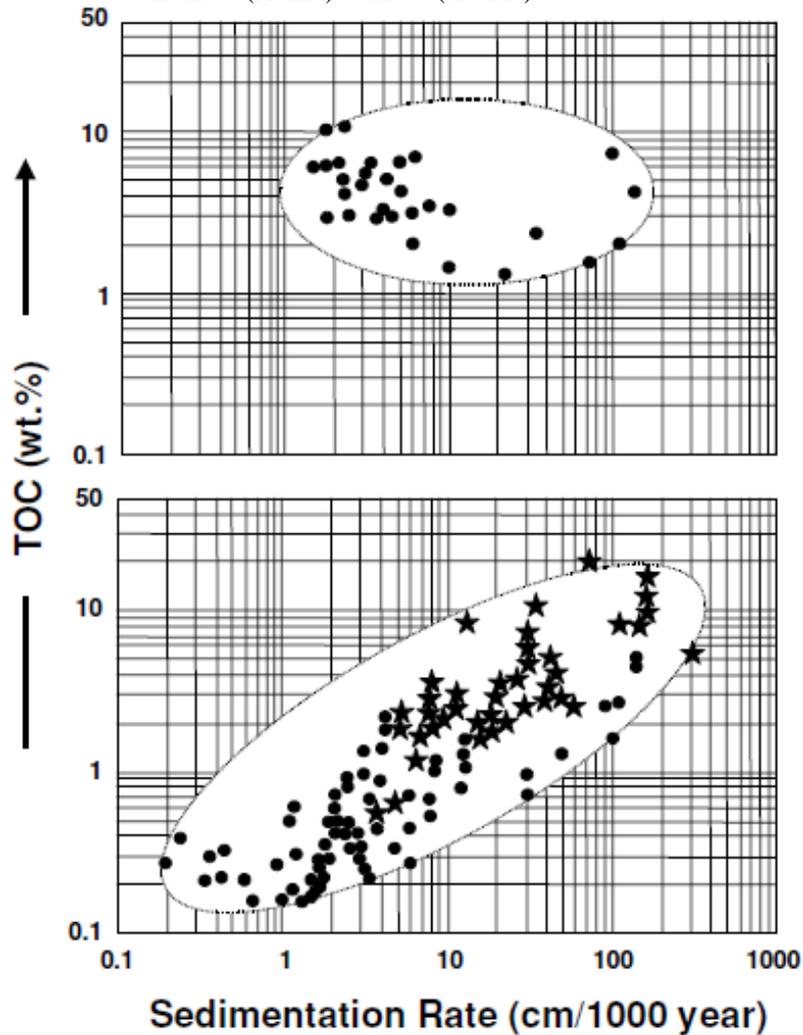
## 8.8 Taxa de Sedimentação e Tamanho do Grão

De acordo com Peters et al. (2005), a matéria orgânica é preferencialmente depositada com argila devido seus similares comportamentos hidráulicos. Como argilas geralmente expulsam mais facilmente a água rica em oxigênio abaixo da interface água-sedimento relativamente a areias, o conteúdo orgânico usualmente se preserva em argilas por um aumento da anoxia.

A taxa de sedimentação é um fator importante na preservação da matéria orgânica principalmente em ambientes oxidantes, pois quanto mais rápido o soterramento maior é a preservação do conteúdo orgânico devido a diminuição dos ataques dos organismos (Peters et

al. 2005). Em ambientes anóxicos, o efeito da taxa de sedimentação não se correlaciona com a preservação da matéria orgânica (Figura 22).

Figura 22 – Comparação esquemática da taxa de sedimentação versus carbono orgânico total (TOC%) em sedimentos de ambientes anóxicos (Acima) e óxicos (Abaixo)



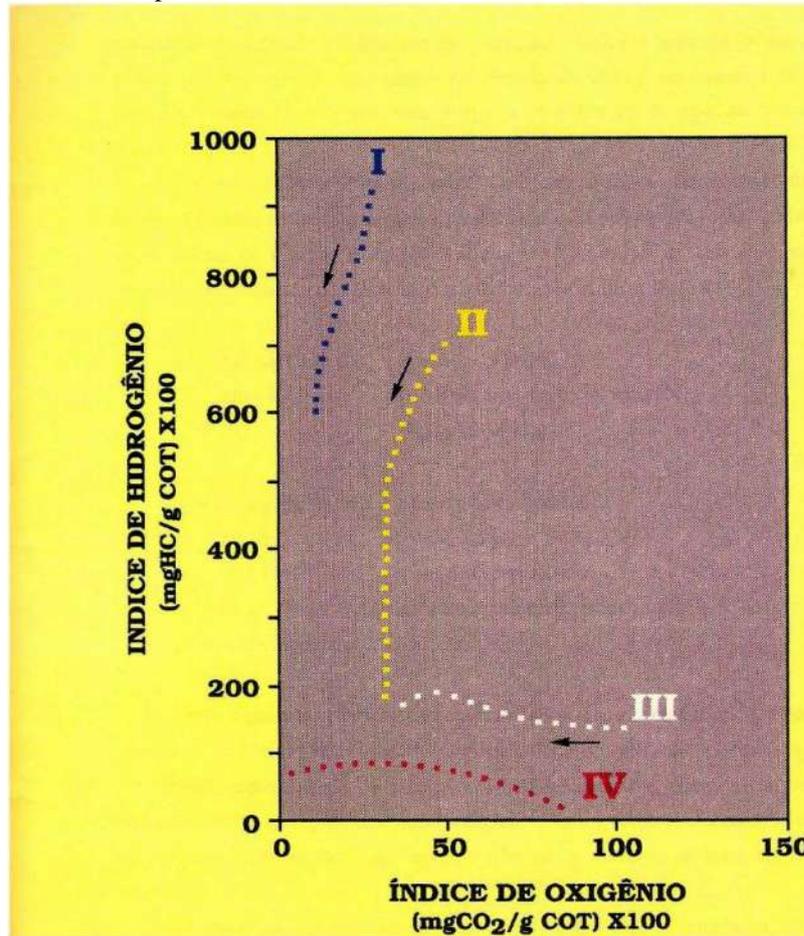
Fonte: Modificado de STEIN, 1986; PELET, 1987; HUC, 1988b *apud* PETERS et al. 2005.

### 8.9 Tipo de Matéria Orgânica e Potencial Gerador

A matéria orgânica de rochas geradoras pode ser caracterizada através do diagrama modificado tipo “van Krevelen ” (Figura 23), onde se utiliza o índice de hidrogênio ( $IH = S_2/COT \times 100$ ) versus índice de oxigênio ( $IO = S_3/COT \times 100$ ) alternativamente aos diagramas atômicos H/C versus O/C (Peters et al. 2005).

De acordo com Espitalié et al. (1977) e Brooks (1981), em amostras termicamente pouco evoluídas é possível se diferenciar quatro tipos básicos de querogênio a partir do diagrama tipo “van Krevelen ” (Figura 23):

Figura 23 – Classificação e evolução térmica dos querogênios segundo diagrama tipo van Krevelen



Legenda: As setas pretas mostram a evolução térmica crescente dos querogênios.  
Fonte: ESPITALIÉ et al. 1985 apud RODRIGUES 1995.

- a) querogênio tipo I: rico em hidrogênio e pobre em oxigênio, consiste principalmente de estruturas alifáticas que sugerem maiores contribuições de lipídios de algas durante a diagênese. Durante a maturação ou pirólise, produzem proporções bem maiores de hidrocarbonetos que os outros querogênios.
- b) querogênio tipo II: menos rico em hidrogênio que o tipo precedente, mas ainda adequado à geração de grandes volumes de hidrocarbonetos. Origina-se da mistura de detritos de fitoplâncton, zooplâncton e bactérias em sedimentos marinhos a lacustrinos.

- c) querogênio tipo III: agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos, porém com um potencial de geração bem inferior ao dos querogênios tipos I e II. As plantas terrestres são características do tipo de matéria orgânica que dão origem a este querôgenio.
- d) querogênio tipo IV: engloba a matéria orgânica oxidada e retrabalhada, constituída de carbono residual sem qualquer potencial para geração de óleo ou gás.

Espitalié et al. (1977) e Brooks (1981), afirmam ainda que o diagrama tipo “van Krevelen ” também pode ser utilizado na avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos. Segundo Espitalié et al. (1985 apud RODRIGUES 1995), isso pode ser feito utilizando os valores de IH (mg Hc/g COT) e pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rocha):

IH < 200 mg HC/g COT = potencial para gás.

200 - 300	= potencial para gás e condensado.
> 300	= potencial para óleo.

S<sub>2</sub> < 2,0 mg HC/g rocha = baixo potencial gerador.

2,0 - 5,0	= moderado potencial gerador.
5,0 - 10	= bom potencial gerador.
> 10	= excelente potencial gerador.

HC= hidrocarbonetos

### 8.10 Conteúdo de Enxofre

De acordo com Peters et al. (2005), o entendimento da origem do enxofre em petróleos e querogênios é necessário para se fazer interpretações confiáveis acerca da fonte e ambiente deposicional da matéria orgânica. Francois (1987 apud PETERS et al. 2005) afirma que a maioria do enxofre primário em petróleos são originados por reações diagenéticas iniciais entre a matéria orgânica e espécies de sulfetos (S<sup>2-</sup>), como o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e polissulfetos, embora algum enxofre possa se originar de aminoácidos da matéria orgânica

depositada com os sedimentos (Peters et al. 2005). Portanto, óleos com alto e baixo conteúdo de enxofre se originam de querogênios com alto e baixo conteúdo de enxofre, respectivamente (Gransch & Posthuma, 1974 apud PETERS et al. 2005).

Os sulfetos são produzidos por bactérias sulfato-redutoras, principalmente em sedimentos marinhos anóxicos, podendo ser oxidado de volta para sulfato por bactérias aeróbicas quando migram de ambientes anóxicos para óxicos na coluna de água ou sedimento (Orr & Gaines, 1974 ). Os sulfetos produzidos pela sulfato-redução em ambientes anóxicos normais, também podem ser oxidados de volta para sulfatos durante periódicas misturas com camadas de água oxigenada (Peters et al. 2005).

Além da matéria orgânica, os metais presentes nos sedimentos anóxicos competem pelo excesso de sulfetos, sendo o ferro o mais comum a reagir com eles para formar hidrotroilita, troilita e eventualmente pirita (Peters et al. 2005). Devido a este fato, os querogênios associados à rochas geradoras marinhas siliciclásticas comumente apresentam baixo conteúdo de enxofre.

## 9 BIOMARCADORES

Conhecidos também como fósseis geoquímicos, os biomarcadores são compostos específicos de peso molecular relativamente alto que foram sintetizados por organismos vivos e incorporados aos sedimentos com pouca ou nenhuma modificação de sua estrutura (Tissot & Welte, 1984; Peters et al., 2005). Por esta razão, são muito importantes na identificação da fonte de matéria orgânica e condições ambientais durante a deposição e soterramento (diagênese), pois diferentes ambientes deposicionais apresentam diferentes assembléias de organismos e conseqüentemente diferentes biomarcadores. Também são muito utilizados na determinação da maturidade térmica experimentado pela rocha ou óleo, grau de biodegradação, aspectos mineralógicos e idade (Peters et al., 2005).

Problemas de exploração, desenvolvimento, produção e ambientais podem ser resolvidos com a ajuda de interpretações geológicas confiáveis através da melhor utilização de parâmetros geoquímicos de biomarcadores em conjunto com os não-biomarcadores (Peters et al., 2005). Normalmente realizam-se análises preliminares dos parâmetros não-biomarcadores das amostras de rochas e óleos, e posteriormente os estudos dos biomarcadores pois oferecem informações mais detalhadas acerca do ambiente deposicional da rocha fonte, maturidade térmica e biodegradação.

### 9.1 Alcanos Lineares

A distribuição de moléculas lineares carrega as características das sínteses bioquímicas de seus organismos, que podem ser caracterizadas pelo predomínio de compostos de pesos moleculares médio a alto com números de carbonos específicos (Tissot & Welte, 1984). Estudos estatísticos realizados por Tissot et al. (1977 apud TISSOT & WELTE 1984) baseados em 1302 amostras de sedimento e óleo mostram um predomínio de alcanos de alto peso molecular ( $> nC_{20}$ ) com número de carbono ímpar sobre os de número de carbono par. Esse predomínio tende a diminuir progressivamente com o aumento do soterramento e idade (Tissot & Welte, 1984).

Moléculas de alto peso molecular ( $nC_{25}$ - $nC_{33}$ ) com número de carbono ímpar são frequentemente relacionados com sedimentos detríticos com importante contribuição de origem

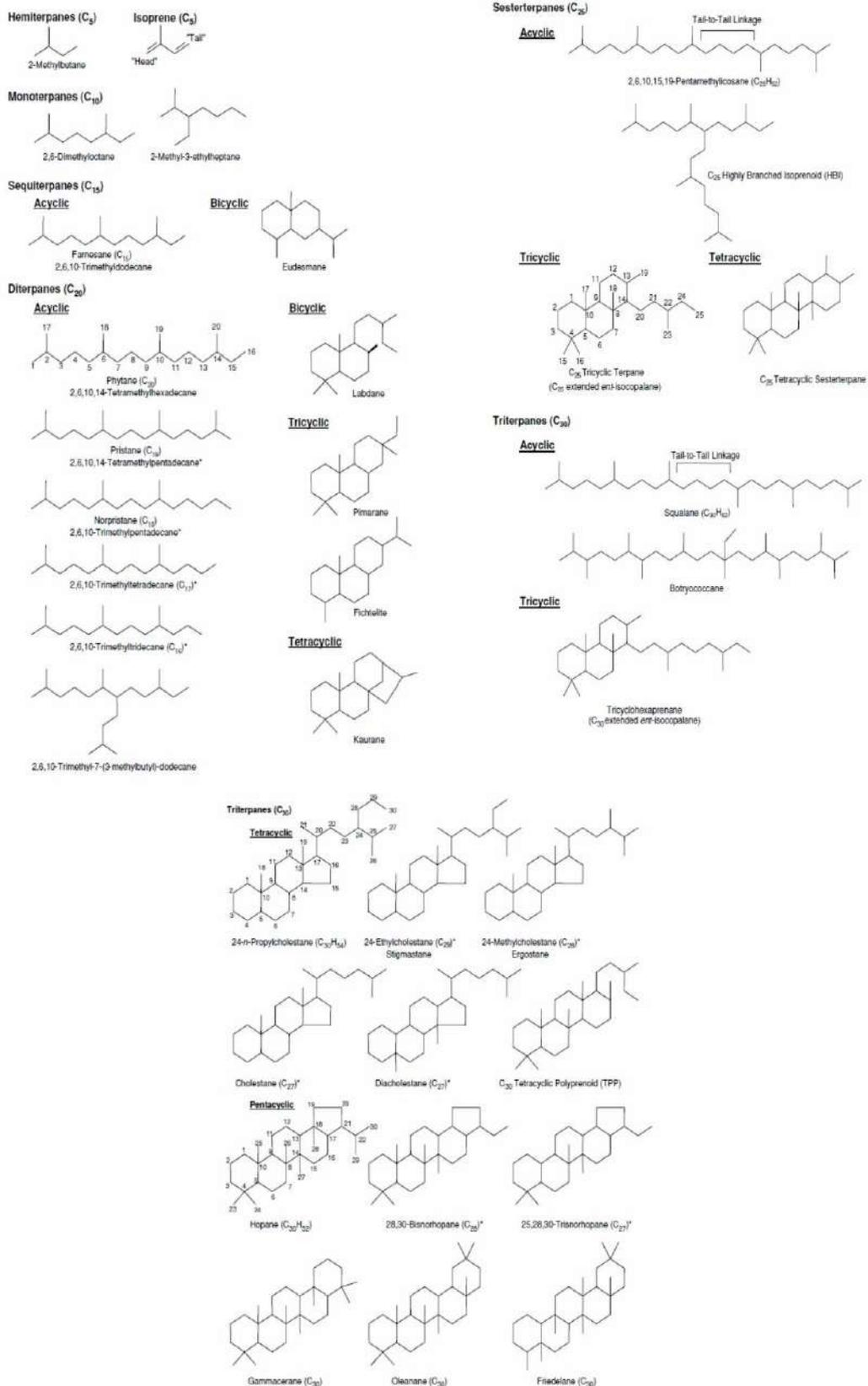
continental, compreendendo argilominerais ou silte e matéria orgânica derivada de plantas (Tissot & Welte, 1984). Altas proporções dos alcanos lineares de médio peso molecular, principalmente nC15 e nC17, podem em alguns casos mostrar uma ligação direta com os hidrocarbonetos presentes em algas (Tissot & Welte, 1984).

## 9.2 Isoprenóides Acíclicos

Compostos chamados de isoprenóides, terpenóides ou isopentenóides são aqueles formados por subunidades de isopreno (Figura 24) (Nes & McKean, 1977). A maioria dos biomarcadores possuem o isopreno ou metilbutadieno como unidade estrutural básica, sendo os processos de polimerização dessas unidades responsáveis pela biossíntese dos compostos terpenóides (regra do isopreno) que são essenciais a existência dos organismos desde as bactérias aos humanos (Peters et al., 2005). Os isoprenóides são chamados desta maneira, pois foram os primeiros compostos encontrados que obedecem a regra do isopreno.

Figura 24 – Estruturas químicas das classes de terpenóides construídas da unidade isopreno (C5)

26 Organic chemistry



Fonte: Modificado de PETERS et al. 2005.

Com a descoberta de novos compostos, evidenciou-se que as ligações entre as unidades de isopreno podem ser cabeça-cauda (isoprenóide regular), cabeça-cabeça e cauda-cauda (isoprenóides irregulares).

A partir do número aproximado de unidades de isopreno que cada terpenóide apresenta, foi possível a sua divisão em famílias denominadas: Hemiterpanos (uma unidade, C<sub>5</sub>), sesquiterpanos (duas unidades, C<sub>10</sub>), monoterpanos (três unidades, C<sub>15</sub>), diterpanos (quatro unidades, C<sub>20</sub>) e sesterterpanos (cinco unidades, C<sub>25</sub>) (Figura 24) (Peters et al., 2005). Os triterpanos e esteranos diferem em estrutura mas são compostos de seis unidades de isopreno. Compostos terpenóides que não obedecem estritamente a regra do isopreno, não possuem um número integral de unidades mas possuem algum caráter terpenóide, são formados por processos bioquímicos ou através de outras reações que causam o ganho ou a perda de substituintes (Peters et al., 2005). Como exemplo desses compostos, pode-se citar os três homólogos da série dos esteranos (C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>) e o pristano.

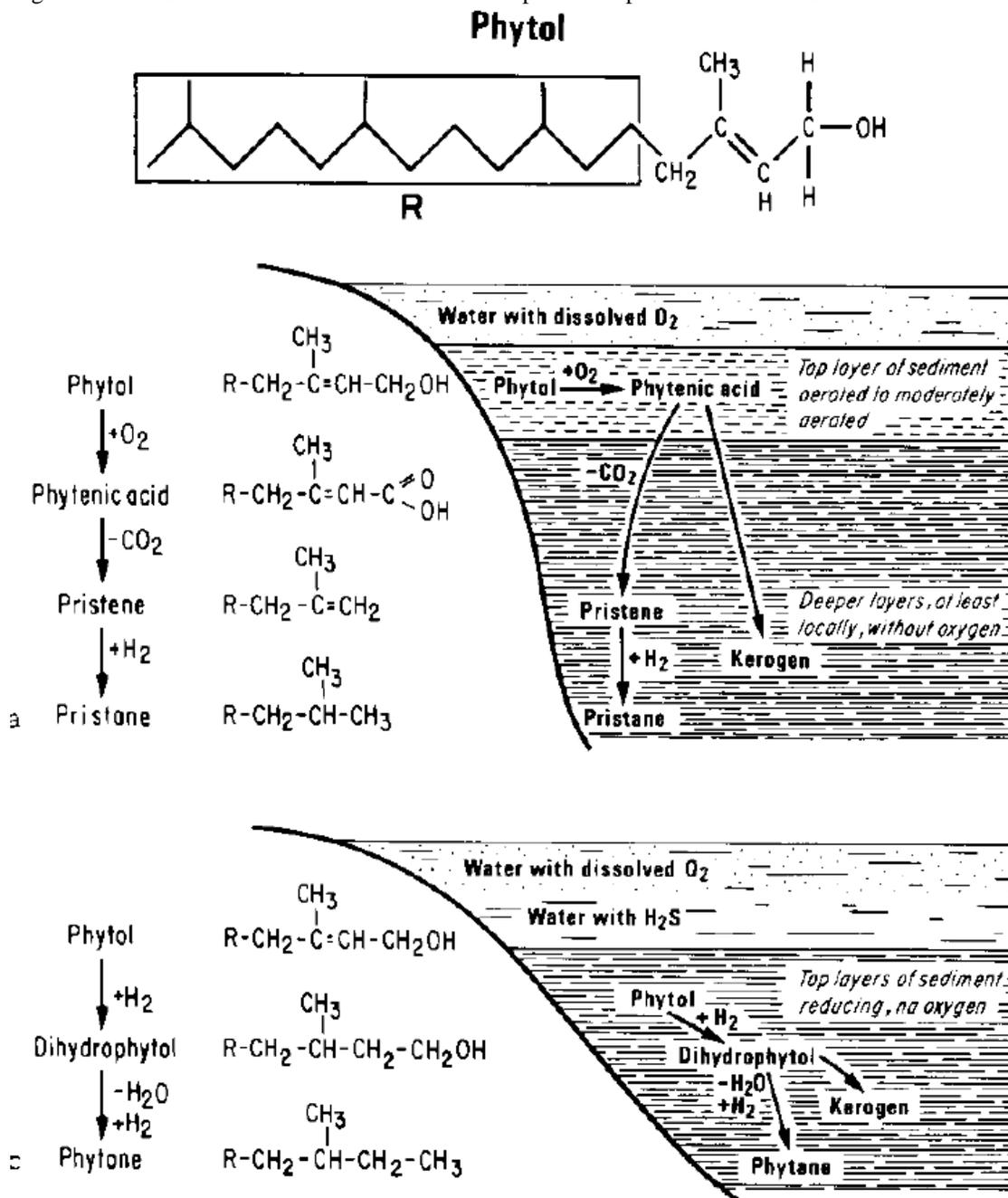
### 9.2.1 Isoprenóides Acíclicos Pristano e Fitano

O pristano é classificado na família dos diterpanos, apesar de possuir uma metila (CH<sub>2</sub>) a menos que o fitano (C<sub>20</sub>) que é o próximo maior homólogo na série dos isoprenóides regulares acíclicos, que se estende do farnesano (C<sub>15</sub>) para o C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, norpristano (C<sub>18</sub>), e pristano (C<sub>19</sub>) para o fitano (C<sub>20</sub>) (Figura 24) (Peters et al., 2005). Durante a diagênese da matéria orgânica, a cadeia lateral fitol da clorofila é responsável por gerar a maioria dos isoprenóides regulares com 20 ou menos átomos de carbono, incluindo o pristano e fitano (Rontani & Volkman, 2003 APUD PETERS ET AL., 1984). Porém existem evidências de diversas outras fontes para esses isoprenóides, como a clorofila b, bacterioclorofila a,  $\alpha$ - e  $\beta$ -tocoferóis, pigmentos carotenóides e membranas de células de arqueobactérias (Goossens et al., 1984; Volkman & Maxwell, 1986 APUD PETERS ET AL., 2005). As arqueobactérias compreendem os organismos halofílicos, termoacidofílicos e metanogênicos com características procarióticas e eucarióticas, que evoluíram de seres primitivos extremófilos do Proterozóico (Woese et al., 1978; Brock & Madigan, 1991 APUD PETERS ET AL., 2005).

De acordo com Blumer & Thomas (1965 apud TISSOT & WELTE, 1984), moléculas de isoprenóides com 20 ou menos átomos de carbono foram encontrados em zooplânctons, sendo este fato provavelmente relacionado a alimentação desses organismos de plantas e um

caminho direto para a introdução desses isoprenóides nos sedimentos. Outra possibilidade seria a incorporação do fitol oriundo da clorofila nos sedimentos, que em ambientes altamente redutores é rapidamente hidrogenado em dihidrofitol seguido de redução formando o hidrocarboneto fitano, ou oxidado para ácido fitânico seguido por descarboxilação ou processos de fragmentação gerando o hidrocarboneto pristano em ambientes normais oxigenados (Figura 25) (Tissot & Welte, 1984).

Figura 25 – Caminhos redutores e oxidantes do fitol para os isoprenóides C19 e C20



Nota: Diagenese do fitol na presença de oxigênio (a), e na ausência de oxigênio (b).  
Fonte: (TISSOT & WELTE, 1984).

### 9.2.2 Isoprenóides Irregulares Esqualano e Pentametilicosano

Bactérias metanogênicas são responsáveis pela geração dos isoprenóides irregulares esqualano e 2,6,10,15,19-pentametilicosano, frequentemente encontrados em sedimentos e petróleos (Peters et al., 2005). Esses organismos são encontrados apenas em condições altamente redutoras e obtêm energia necessária à sua existência a partir de várias formas oxidadas da matéria orgânica por processos anaeróbicos de fermentação (Peters et al. 2005). Estudos realizados por Brassell et al., 1981 comprovaram que o pentametilicosano e esqualano em rochas fontes e petróleo indicavam metanogênese biológica. O esqualano é derivado da completa hidrogenação do esqualeno, sendo este último onipresente nos sedimentos pois é o precursor bioquímico dos biomarcadores triterpenóides e esteróides (Peters et al., 2005).

Além de fornecer informações acerca da fonte de matéria orgânica, o esqualano tem sido utilizado como biomarcador indicativo de ambientes deposicionais hipersalinos (TEN HAVEN et al. 1988). Em organismos vivos, altas concentrações de esqualenos foram verificadas em bactérias halofílicas (Tornabene, 1978).

### 9.3 Triterpanos

Acredita-se que a maioria dos biomacadores triterpanos sejam oriundos de fontes de organismos bacterianos, sendo seus precursores triterpenóides importantes constituintes de suas membranas celulares, embora alguns específicos possam ser relacionados algumas vezes a vegetais superiores (Tissot & Welte, 1984; Waples & Machihara, 1991; Peters et al. 2005). A estrutura molecular geral dos triterpanos é geralmente pouco afetada durante a diagênese, sendo a primeira mais importante a transformação estereoquímica para o isômero mais estável  $17\alpha(H),21\beta(H)$  encontrada nos hopanos (Waples & Machihara, 1991).

Baseado no número de anéis que apresentam, os triterpanos podem ser divididos em três famílias distintas sendo os mais estudados os pentacíclicos (cinco anéis), seguido dos tricíclicos (três anéis) e dos tetracíclicos (quatro anéis) (Waples & Machihara, 1991).

### 9.3.1 Tricíclicos

O terpanos tricíclicos variam de C19 a C54, sendo os que possuem menos de 30 átomos de carbono relacionados a um precursor isoprenóide regular C30, como o triciclohexaprenol, oriundo de membranas de organismos procariontes (Aquino Neto et al. 1983 ). Porém altas proporções dos tricíclicos também podem estar associadas as algas primitivas *tasmanites*, como verificado nos trabalhos de Volkman et al. 1989 e Azevedo et al. 1992 apud PETERS et al. 2005. Alguns tricíclicos são frequentemente utilizados como indicadores de matéria orgânica terrígena, podendo citar os tricíclicos diterpanos (C19 e C20) originados principalmente dos diterpenóides, como o ácido abiético, produzidos por plantas vasculares (Barnes & Barnes, 1983 apud PETERS et al. 2005).

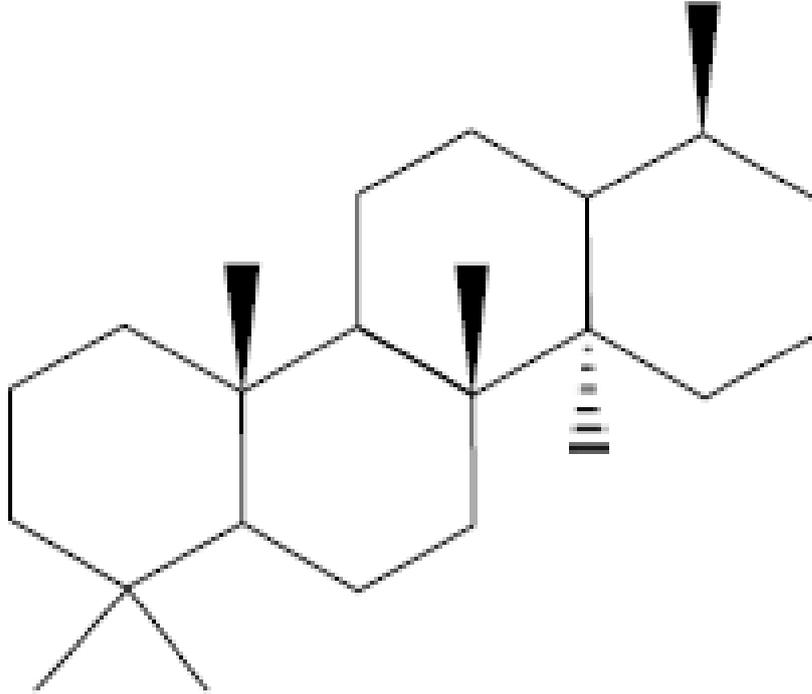
No trabalho de Palmer (1984a), altas proporções dos tricíclicos C19 e C20 foram encontrados nos siltitos ligníticos da Formação Elko, nordeste de Nevada, indicando contribuição de vegetais superiores. Essa contribuição também foi evidenciada nos trabalhos de Philp et al. (1981; 1983), Richardson & Miller (1982; 1983).

O tricíclico C23 é tipicamente o mais proeminente dos terpanos tricíclicos (Connan et al. 1980; Aquino Neto et al. 1983; Sierra et al. 1984), sendo frequentemente relacionado com matéria orgânica de origem marinha (Christiansen et al. 1993; Masterson, 2001).

### 9.3.2 Tetracíclicos

Imagina-se que os terpanos tetracíclicos sejam originados pela ruptura térmica ou microbial do anel E dos hopanos e precursores hopanóides (Figura 26), embora em bactérias possa existir uma rota biossintética independente para a formação dos tetracíclicos (Peters et al. 2005). Esses compostos variam de C24 a C27 com evidências de homólogos até C35 (Aquino Neto et al. 1983), e ocorrem na maioria dos óleos e extratos de rochas (Peters et al. 2005).

Figura 26 – Hopano Des-E, um 17,21-secohopano C24



Fonte: PETERS et al. 2005

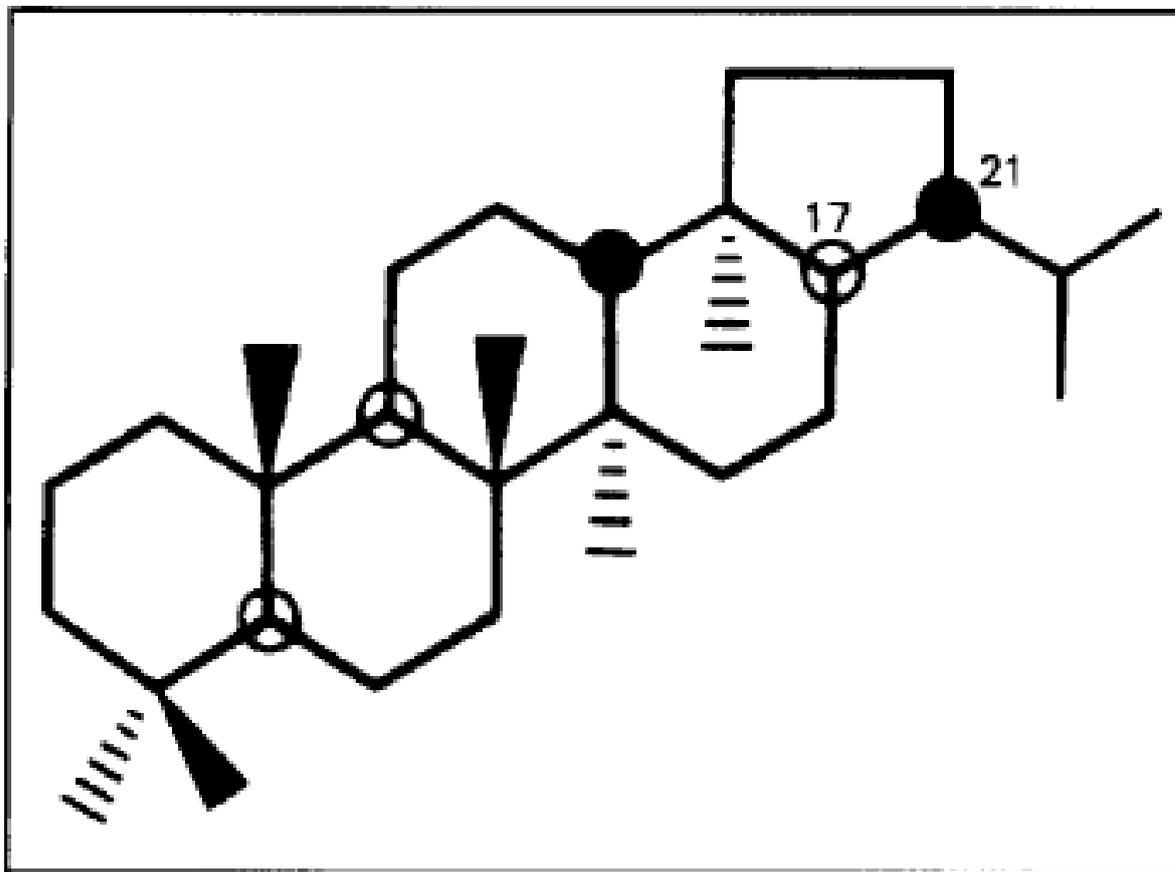
O terpano tetracíclico C24 é composto mais comum da série, seguido dos homólogos C25-C27 (Peters et al. 2005). Grice et al. 2001 evidenciaram precursores de origem hopanóides e terrígenos para o tetracíclico C24, através de sua composição isotópica de carbono estável constante em carvões. Porém petróleos com abundante tetracíclico C24, também possam indicar rochas fonte carbonáticas e evaporíticas (Palacas et al. 1984; Connan et al. 1986; Connan & Dessort, 1987; Mann et al. 1987; Clark & Philp, 1989). Cabe ressaltar que Connan et al. (1986) também evidenciaram terpanos tetracíclicos na faixa de C25-C27 em amostras carbonáticas e evaporíticas.

### 9.3.3 Pentacíclicos

Os pentacíclicos são os triterpanos mais comuns e mais amplamente estudados, com compostos variando de C27 a C35 embora tenham sido reportados até C40 (Rullkötter & Philp, 1981; Farrimond et al. 1990 apud WAPPLES & MACHIHARA, 1991). Triterpenóides pentacíclicos São encontrados usualmente em vegetais superiores e organismos procariontes

(Tissot & Welte, 1984), mas parecem estar ausentes em algas eucariontes (Peters et al. 2005). Frequentemente são divididos em pentacíclicos “hopanóides” e “não hopanóides”, sendo os primeiros representados pelos  $17\alpha(H),21\beta(H)$  hopanos (Figura 27), chamados simplesmente de hopanos, e os  $17\beta(H),21\alpha(H)$  hopano conhecidos como moretanos (Waples & Machihara, 1991). Hopanos com mais de 30 átomos de carbono são conhecidos como hopanos estendidos, e relacionados a específicos bacteriohopanopolióis, como o bacteriohopanotetrol (C35), enquanto os pseudohomólogos menores (C30 ou menos) podem ser relacionados a precursores C30, como o diplopteno ou diplopterol, encontrados em praticamente todas as bactérias produtoras de hopanóides (Rohmer, 1987).

Figura 27 – Estrutura do  $17\alpha(H),21\beta(H)$  hopano C30



Fonte: WAPLES & MACHIHARA, 1991.

#### 9.4 18 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorneohopano (Ts) e 17 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorhopano (Tm)

Trabalhos realizados por McKirdy et al. 1983; McKirdy et al. 1984; Rullkötter et al. 1985 e Price et al. 1987 apud PETERS et al. 2005, evidenciam que Ts e Tm são sensíveis às reações catalizadas por argila pois em folhelhos foram verificados maiores proporções de Ts com relação ao Tm comparativamente à carbonatos, provocando em consequência disso maiores valores na razão Ts/(Ts+Tm) para os siliciclásticos. Vários betumes de rochas fonte de ambientes hipersalinos apresentam também altos valores da razão Ts/(Ts+Tm) (Fan Pu et al. 1987; Rullkötter & Marzi, 1988).

Outros aspectos que também exercem influência na razão são as condições de Eh e Ph do ambiente deposicional, evidenciados nos folhelhos marinhos do Toarciano do sudoeste da Alemanha nos trabalhos de Moldowan et al. (1986) onde a razão Ts/(Ts+Tm) aumenta em condições de menores Eh e diminui em condições de maiores Ph. Porém neste mesmo trabalho, foi verificado uma diminuição da razão em seções carbonáticas anóxicas (Baixo Eh).

Robinson (1987 apud WAPLES & MACHIHARA, 1991) Ainda relacionou em seu trabalho em óleos da Indonésia, altas proporções de Tm aos de origem terrestre, médias e baixas proporções em óleos marinhos e lacustres, respectivamente.

#### 9.5 17 $\alpha$ -Diahopano e 18 $\alpha$ -30-Norneohopano (C29TS)

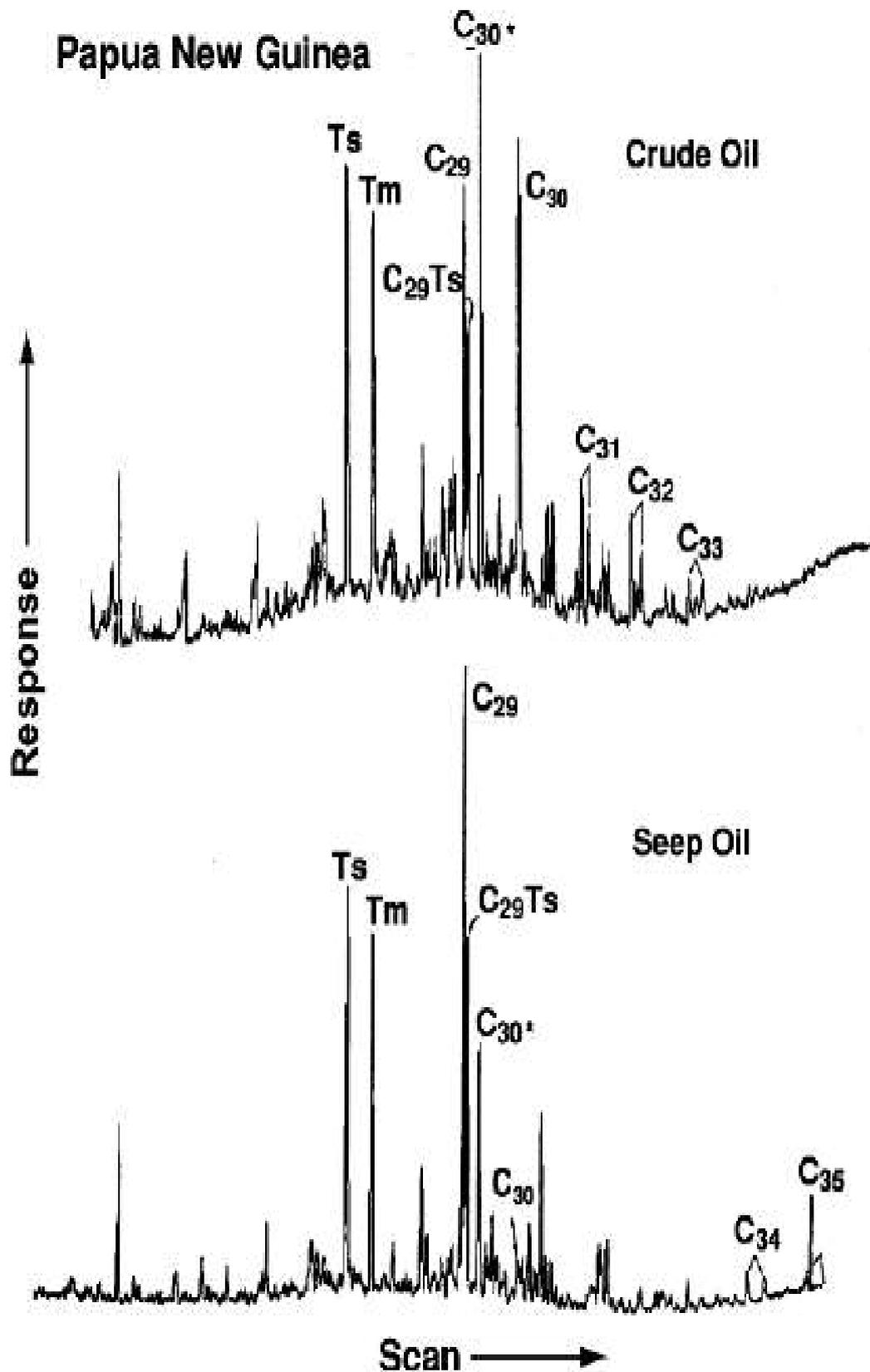
Tanto o diahopano (DIAC30) quanto o C29Ts são hopanos estendidos, que foram indentificados em óleos da Baía de Prudhoe (Moldowan et al. 1991c apud PETERS et al. 2005). Trabalhos de Volkman et al. (1983a) em óleos e extratos da sub-bacia de Barrow no Oeste Australiano, e Philp & Gilbert (1986) utilizaram um terpano desconhecido denominado até então de X-C30, que parecia ser o mesmo composto que o diahopano, como um possível marcador terrígeno devido sua presença em óleos terrígenos e carvões. A série homóloga dos diahopanos parecem estender até o C35, mostrandodobletes de isômeros a partir de C30 através de análises CG-EM-EM (Peters et al. 2005).

Porém, A estrutura do diahopano sugere um rearranjo de um hopanóide que possui funcionalidade no anel D (Corbett & Smith, 1969). Além disso, possui a mesma razão de isótopo de carbono estável que os hopanos de C27-C30, Ts e C29Ts que provavelmente indica

que eles se originaram de precursores iguais ou similares (Moldowan et al. 1991b). As similaridades nas distribuições das séries dos hopanos e diahopanos, extensão até C35, sugerem a formação dos últimos através da rota biossintética bacteriohopano onde o provável precursor hopanóide é oxidado no anel D e posteriormente rearranjado por catálise ácida mediada por argila (Peters et al. 2005). Como a maioria das rochas fontes terrígenas são ricas em argilas e depositadas em condições óxicas a subóxicas, de acordo com esses últimos autores o significado do diahopano C30 (DIA30) é a entrada de matéria orgânica bacteriana nos sedimentos contendo argilas depositados em condições óxicas-subóxicas (Figura 28).

O C29Ts ocorre frequentemente em óleos e apresenta virtualmente o mesmo comportamento geoquímico que o Ts, sendo relacionado algumas vezes com o diahopano C30 através da razão DIAC30/C29Ts em que óleos derivados de folhelhos depositados em condições óxicas-subóxicas apresentam maiores valores que rochas fontes depositadas em condições anóxicas (Peters et al. 2005).

Figura 28 – Dois grupos de óleos da Nova Guiné distinguidos pelos hopanos rearranjados,  $18\alpha$ -30-norneohopano ( $C_{29}Ts$ ) e  $17\alpha$ -diahopano ( $C_{30}^*$ ).

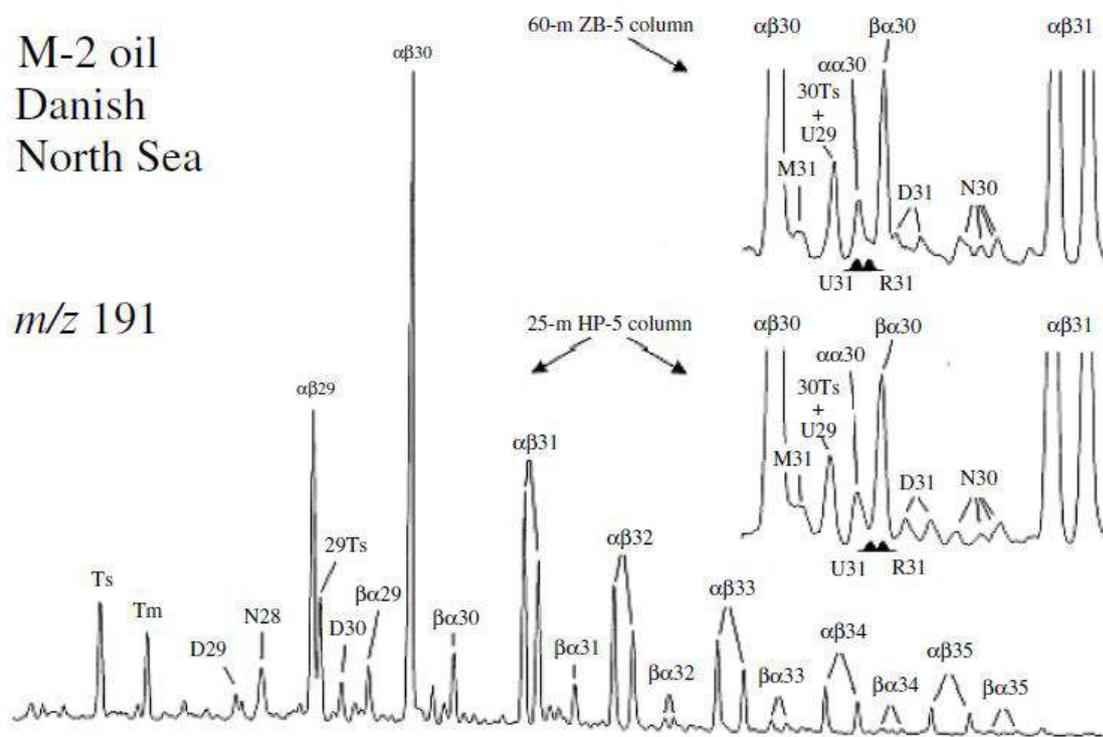


Fonte: PETERS et al. 2005

## 9.6 Hopanos e Moretanos

Hopanos são triterpanos pentacíclicos usualmente contendo de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica (Van Dorsselaer et al. 1977 apud PETERS et al. 2005), originados em membranas de precursores bacterianos (Figura 29) (Ourisson et al. 1979). A ciclização do precursor esqualeno é responsável pela formação dos hopanóides nessas membranas, podendo citar como exemplo o bacteriohopanotetrol (Rohmer, 1987).

Figura 29 – Fragmentograma  $m/z$  191 do óleo M-2 do Mar do norte dinamarquês, mostrando em detalhe os diversos hopanos entre C27 e C35.



Fonte: NYTOFT & BOJESEN-KOEFOED, 2001

Os  $17\alpha,21\beta(H)$  hopanos C29 (norhopano) e C30 (hopano) costumam ser os triterpanos dominantes em muitos óleos, embora suas abundâncias relativas não sejam muito úteis na separação em famílias de óleos geneticamente relacionados pois na maioria deles a razão C30/C29 é maior que um (Peters et al. 2005). Autores como Zurberge, 1984; Connan et al. 1986 e Clark & Philp, 1989, evidenciam em seus trabalhos altas proporções do hopano C29 em comparação ao C30 em óleos de rochas carbonáticas-evaporíticas ricas em matéria orgânica, embora Brooks (1986) tenha verificado essa mesma tendência em vários óleos de rochas geradoras ricas em matéria orgânica terrígena. Porém, esta mesma tendência no trabalho de

Brooks pode estar relacionada à óleos intensamente biodegradados com perda preferencial do hopano C30 (Peters et al. 2005), verificando desta forma uma maior resistência do C29 à biodegradação.

Hopanos com a configuração  $\beta\alpha$  são chamados de moretanos, sendo a indicação  $\alpha$  e  $\beta$  relacionada a localização dos átomos de hidrogênio abaixo ou acima dos planos dos anéis, respectivamente (Peters et al. 2005). Rullkötter & Marzi (1988) evidenciaram altas proporções de moretanos relativamente aos hopanos em rochas geradores de ambientes hipersalinos, enquanto Isaksen & Bohacs (1995) verificaram esta mesma característica em matéria orgânica de vegetais superiores.

### 9.7 Hopanos Extendidos

A origem biológica dos homohopanos foi desvendada pelos trabalhos realizados por Rohmer & Ourisson (1976a, 1976b apud PETERS et al. 2005) e Langworthy & Mayberry (1976), ao encontrarem o bacteriohopanotetrol C35 em eubactérias. Com isso, vários outros precursores de biomarcadores foram encontrados (Peters et al. 2005). Porém, sabe-se agora que os bacteriohopanopolióis são provavelmente os maiores precursores dos hopanos extendidos, podendo conter composições bem variadas nos sedimentos (Peters et al. 2005).

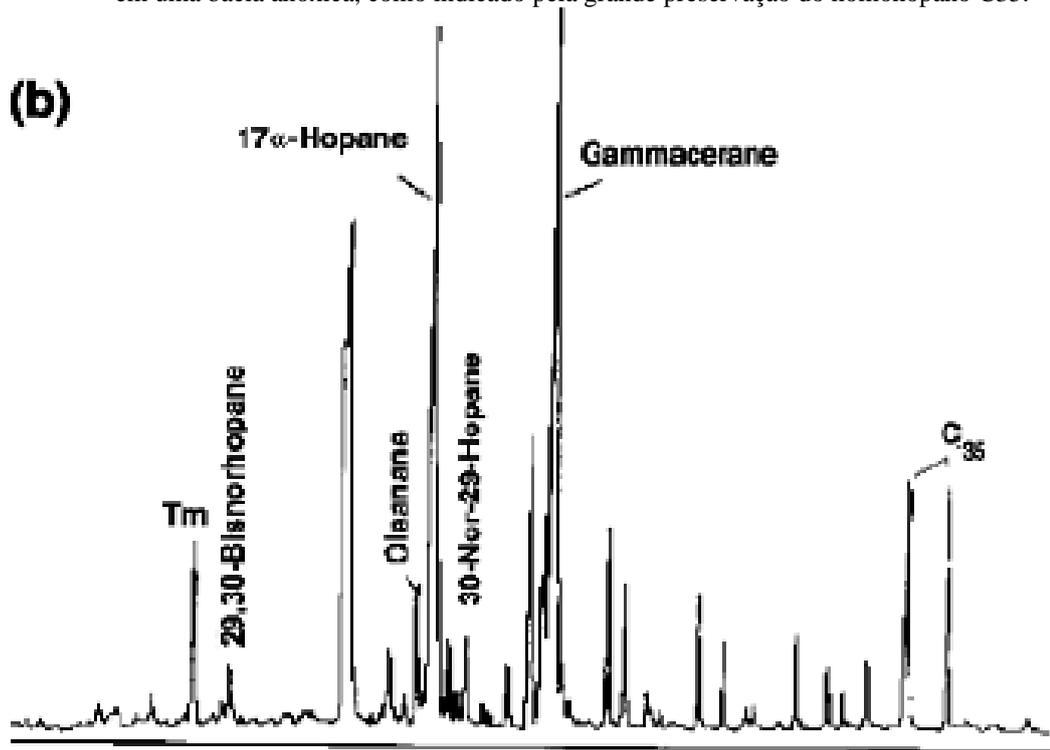
Suas distribuições podem ser utilizadas para inferências das condições redox durante a deposição da rocha geradora, com distribuições similares sugerindo mas não provando relações genéticas entre amostras de óleos (Peters et al. 2005). Autores como Boon et al. 1983; Connan et al. 1986; Fu jiamo et al. 1986; ten Haven et al. (1988) Mello et al. (1988a); Mello et al. (1988b) e Clark & Philp, (1989), associam altas concentrações de homohopano C35 a carbonatos e evaporitos marinhos. Porém Peters & Moldowan (1991) relacionam as altas proporções do C35 como sendo um indicador de condições marinhas altamente redutoras (baixo Eh) durante a deposição. Óleos e betumes com maturidades similares, com altas concentrações dos homohopanos C33, C34 e C35 relativamente ao C31 e C32 são considerados como indicativo de rochas geradoras depositadas em ambientes deposicionais com baixo Eh, sem disponibilidade de oxigênio (Peters et al. 2005). Porém, quando o oxigênio está disponível, o precursor bacteriohopanotetrol é oxidado para um ácido C32 que posteriormente perde seu grupo funcional carboxila e forma o C31, ou preserva o homólogo C32 caso todo o oxigênio for usado (Peters et al. 2005).

## 9.8 Gamacerano

De acordo com Peters et al. (2005) o gamacerano pode ser originado durante a diagênese, pelo composto tetrahymanol que primeiramente foi identificado como um produto natural do protozoário ciliado *Tetrahymena* de ambientes de água doce. Esses organismos incorporam em suas membranas os esteróis presentes no ambiente, sintetizando o tetrahymanol quando esses esteróis não estão disponíveis (Conner et al. 1971; 1982 apud PETERS et al. 2005). Um mecanismo primitivo biossintético proposto por Kemp et al. (1984) demonstra a provável formação do tetrahymanol através do esqualeno por um caminho anaeróbico, o que pode explicar a ocorrência mais antiga até o presente de altas abundâncias de gamacerano em rochas do Grupo Chuar do Proterozóico Superior do Grand Canyon (~850 Ma) nos trabalhos de Summons et al. (1988b). Como a ocorrência de tetrahymanol em ambientes marinhos é comum, outros organismos além do *Tetrahymena* possuem este composto (Peters et al. 2005). Zander et al. (1969) o identificou em samambaias, Kemp et al. (1984) em um fungo, Kleemann et al. 1990 em bactérias fotossintéticas e Harvey et al. (1997) em ciliados marinhos quando consomem organismos procariontes e sua dieta não é baseada em esteróis. Porém os ciliados bacterívoros são considerados principal fonte de tetrahymanol, que ocorrem na interface entre zonas óxicas e anóxicas de colunas d'água estratificadas (Sinninghe Damsté et al. 1995).

Por essa razão, o Gamacerano é considerado um marcador de estratificação de coluna d'água em ambientes marinhos e terrestres durante a deposição da rocha geradora, sendo esta estratificação um resultado frequentemente associado à salinidade elevada (Sinninghe Damsté et al. 1995). Porém, essa estratificação também pode ocorrer devido a gradientes de temperatura (Peters et al. 2005). De acordo com os autores Rohrback, 1983; Moldowan et al. 1985; Mello et al. 1988a, e Moldowan et al. 1991a, o gamacerano é abundante em óleos marinhos de rochas geradoras carbonáticas-evaporíticas (Figura 30).

Figura 30 – Óleo Prinos da Grécia provavelmente originado de rocha geradora carbonática depositada em uma bacia anóxica, como indicado pela grande preservação do homohopano C35.



Fonte: SEIFERT et al. 1984

## 9.9 Esteranos

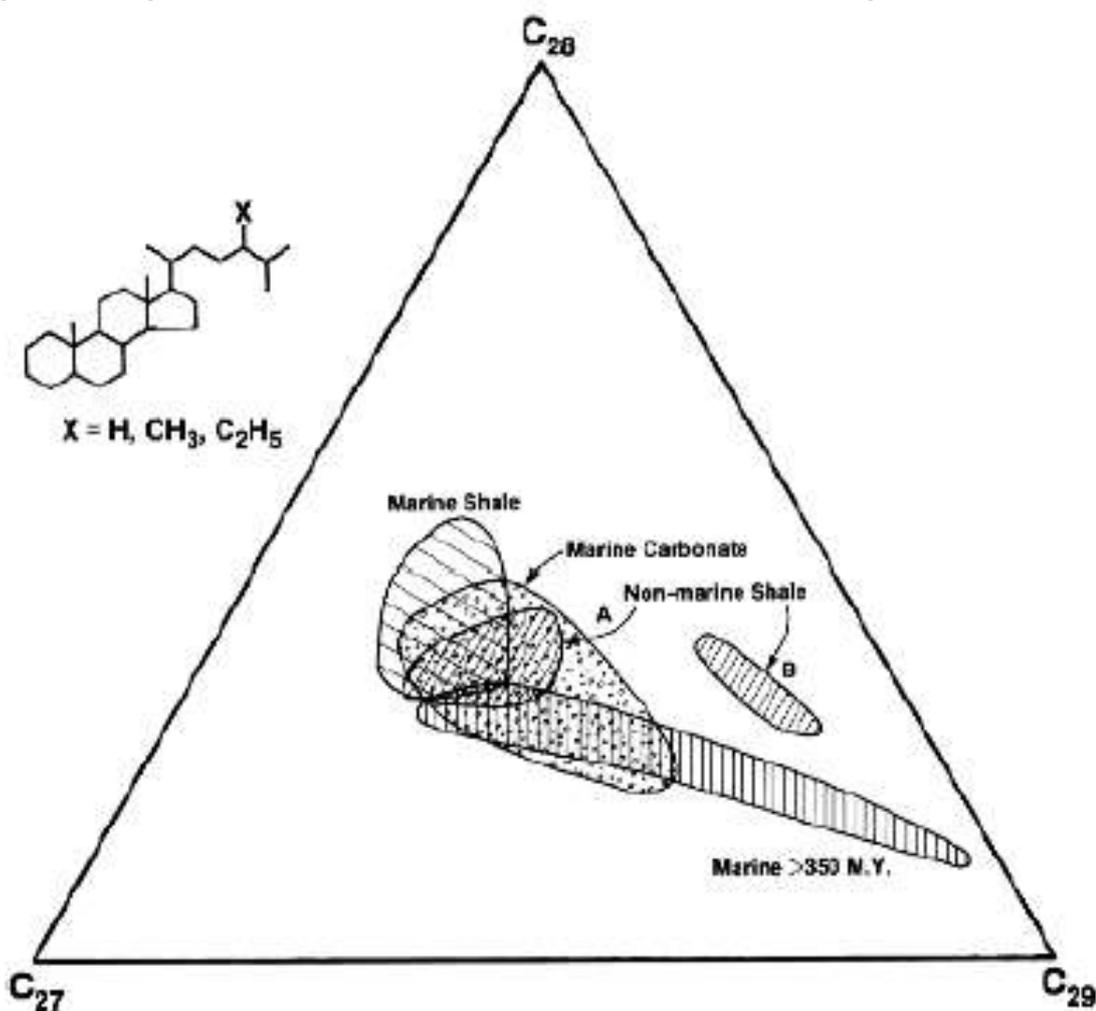
Os esteranos encontrados em rochas geradoras e em petróleos, são originados a partir de esteróis presentes em membranas de células eucarióticas de algas e vegetais superiores (Mackenzie et al. 1982; de Leeuw et al. 1989). O esteranos resultam da desidratação e redução dos esteróis durante a diagênese, sendo a maioria deles incorporados ao querogênio e posteriormente liberados na catagênese (Mycke et al. 1987; Sinninghe Damsté & de Leeuw, 1990 apud PETERS et al. 2005).

O trabalho pioneiro de Huang & Meinschein (1979) propõe a utilização da distribuição dos homólogos C27-C29 em um diagrama ternário para diferenciar ecossistemas. Para esses autores, o predomínio do esterano regular C27 indica contribuição de fitoplâncton marinho enquanto o C29 relaciona-se a vegetais superiores. O esterano C28 com relação ao C29 tende a aumentar em petróleos marinhos com o tempo geológico, sendo este aumento frequentemente relacionado a diversificação das assembleias de fitoplânctons (Moldowan et al. 1985; Grantham

& Wakefield, 1988), que incluem as diatomáceas, coccolitóforos e dinoflagelados (Peters et al. 2005).

Moldowan et al. (1985) utilizaram o diagrama ternário para diferenciar óleos de rochas geradoras de diferentes ambientes deposicionais (Figura 31). Porém a análise se torna muito incerta devido as várias sobreposições entre os diferentes ambientes, sendo utilizada com sucesso apenas em amostras com predomínio de um dos esteranos.

Figura 31 – Diagrama ternário mostrando as abundâncias relativas dos esteranos regulares C27, C28 e C29.



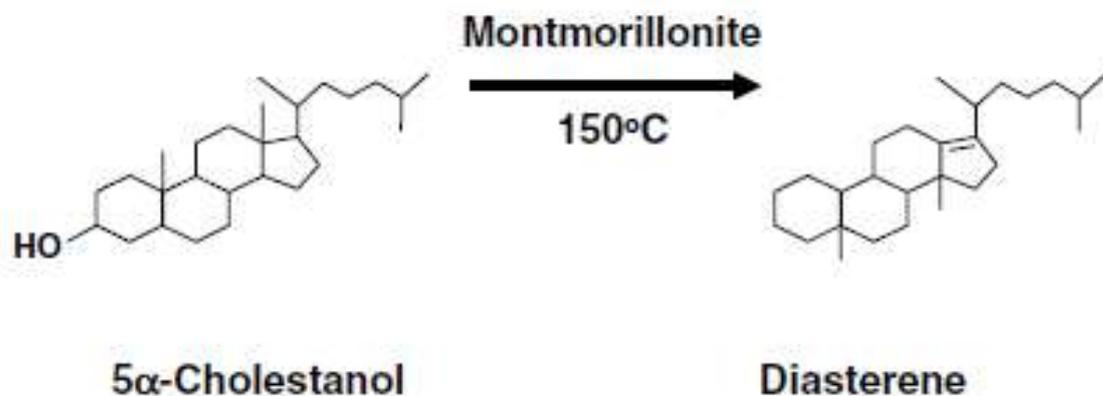
Fonte: MOLDOWAN et al., 1985

### 9.10 Diaesteranos

De acordo com Rubinstein et al. 1975 apud PETERS et al. 2005, os esteróis são convertidos em diaesterenos, através de reações catalisadas por argilas, como montimorilonita

e ilita, em ambientes ácidos (Figura 32). Moldowan et al. 1986; Brincat & Abbot, 2001 propõem condições ácidas (baixo Ph) e óxicas (alto Eh) durante a diagênese como uma alternativa para a formação dos diaesterenos. Estes compostos são reduzidos para diasteranos (esteranos rearranjados) apresentando como isômeros principais os  $13\beta,17\alpha(H)$  20S e 20R e como subordinados os  $13\alpha,17\beta(H)$  20S e 20R (Peters et al. 2005). Frequentemente razões entre os diasteranos e esteranos são utilizadas para se inferir as condições redox do ambiente deposicional, bem como litologia, biodegradação e maturidade térmica.

Figura 32 – Experimentos laboratoriais de Rubinstein et al. (1975 apud PETERS et al. 2005) suportam a conclusão da formação dos precursores do diasterano é catalisada por rochas geradoras ricas em argila.



Fonte: RUBINSTEIN et al. (1975 *apud* PETERS et al. 2005)

Peters et al. 2005 propõem que baixos valores da razão diasterano/esterano em óleos indicam rochas geradoras carbonáticas ou pobres em argila de ambiente anóxico. De acordo com Berner et al. (1970) durante a diagênese desses sedimentos carbonáticos, a alcalinidade da água aumenta devido aos íons de bicarbonato e amônia oriundos da atividade bacteriana. Nessas condições de alto pH e baixo Eh, a calcita tende a precipitar e a matéria orgânica se preservar.

Porém, altas razões diasterano/esterano foram verificados em carbonatos com baixo conteúdo orgânico em diversos trabalhos, podendo citar como exemplo os de Moldowan et al. (1991a) e Clark e Philp (1989). Isto pode ser explicado ao fato da razão diasterano/esterano não estar diretamente ligada ao conteúdo de argilas, mas por apresentar dependência da quantidade relativa de argila com relação ao carbono orgânico total (Van Kaam & Peters et al. 1998).

## 10 MATURIDADE TÉRMICA

De acordo com Peters et al. 2005, a maturidade térmica descreve a extensão das reações de calor que convertem a matéria orgânica sedimentar em petróleo. Os processos diagenéticos iniciais, convertem a matéria orgânica presente no sedimento em querogênio e betume, sendo parte desse material transformado em petróleo e posteriormente em gás e grafite, com o avanço dos processos térmicos que geralmente estão associados ao soterramento. Os autores citados, definem o petróleo como sendo uma mistura complexa de produtos metaestáveis que evoluem para maiores estabilidades termodinâmicas durante a maturação.

Para uma rocha geradora para se tornar efetiva para gerar quantidades significativas de petróleo, precisa conter a proporção adequada de querogênio apropriado e atingir certo nível de maturidade térmica (janela de geração de óleo) (Tissot & Welte, 1984). A depender da relação entre a matéria orgânica e a janela de geração de óleo, a primeira pode ser descrita como imatura, matura e pós-matura (Peters et al. 2005). Matéria orgânica imatura é afetada pelos processos biológicos, físicos e químicos da diagênese sem efeito pronunciado da temperatura, enquanto a matéria orgânica matura é afetada pelos processos térmicos ocorridos na janela de geração de óleo durante a catagênese (Peters et al. 2005). A matéria orgânica pós-matura representa um resíduo após seu aquecimento exacerbado, pobre em hidrogênio e com baixa capacidade de geração de hidrocarbonetos gasosos.

A maturidade de petróleos pode ser classificada de forma efetiva a partir dos parâmetros de biomarcadores, ao longo de toda a janela de óleo (Peters et al. 2005). Esses parâmetros são baseados em algumas transformações que ocorrem nos biomarcadores, como consequência das reações térmicas controladas tanto pelas temperaturas em subsuperfície quanto pelo tempo de exposição dos biomarcadores a essas temperaturas (Waples & Machihara, 1991). Entretanto, existe uma complicação na avaliação da maturidade térmica de rochas geradoras e óleos a partir de parâmetros de biomarcadores, atribuída a mobilidade desses compostos que frequentemente migram para outras rochas e sedimentos podendo resultar em avaliações equivocadas acerca da real temperatura experimentada por elas. Por isso, sempre que possível deve-se integrar os resultados dos parâmetros de maturação dos biomarcadores com os obtidos da análise do querogênio (reflectância de vitrinita (%Ro), Índice de coloração de esporos (ICE),  $T_{máx}$ , etc..). A seguir serão abordados os principais grupos e parâmetros utilizados para avaliação da maturidade térmica de óleos e rochas geradoras.

### 10.1 Efeito das Intrusões de Diabásio

O efeito térmico das intrusivas tem sido muito estudado devido seu importante valor do ponto de vista econômico, pois sendo o petróleo o produto da transformação térmica da matéria orgânica é esperado que em bacias sedimentares com rochas fontes propícias a geração de hidrocarbonetos, ocorram acumulações de petróleo devido as influências térmicas das rochas ígneas.

Porém, ainda existem certas dúvidas a respeito da extensão do efeito térmico dos corpos intrusivos, sendo usualmente considerado até uma distância de uma a duas vezes a espessura da intrusiva (Correia & Maury, 1975; Rodrigues & Quadros, 1975; Dow, 1977; Kendrick et al., 1977; Rodrigues et al., 1990 apud RODRIGUES 1995).

### 10.2 Pirólise Rock-Eval

De acordo com Espitalié et al. (1977), os resultados oriundos deste método analítico podem ser utilizados na obtenção de informações básicas acerca da evolução térmica da matéria orgânica.

Costuma-se utilizar os valores da temperatura de máxima liberação de hidrocarbonetos durante o craqueamento térmico do querogênio ( $T_{m\acute{a}x}$ ), na avaliação inicial da evolução térmica sofrida pela matéria orgânica. Os valores de  $T_{m\acute{a}x}$  são medidos no topo do pico  $S_2$ . Com o aumento da maturidade, o pico  $S_2$  tende a decrescer e se deslocar em direção a temperaturas mais elevadas. Na utilização do  $T_{m\acute{a}x}$ , definiu-se os seguintes limites:

$T_{m\acute{a}x} < 440^{\circ}\text{C}$  --- Imaturo

$440^{\circ}\text{C} < T_{m\acute{a}x} < 470^{\circ}\text{C}$  – Maduro

$T_{m\acute{a}x} > 470^{\circ}\text{C}$  --Senil

Em níveis mais severos de evolução, o pequeno tamanho e forma do pico  $S_2$  dificultam bastante a medição do  $T_{m\acute{a}x}$  por parte do equipamento tornando este método pouco útil.

O diagrama tipo van Krevelen também pode ser usado como um indicador de maturação, onde os dados de índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO) tendem a se deslocar para a origem do diagrama devido a perdas de hidrogênio e oxigênio com a geração de hidrocarbonetos.

### 10.3 Cromatografia Líquida

Os resultados obtidos por este método também são bastante utilizados para se avaliar a maturação. Em rochas com o mesmo tipo de matéria orgânica, razões entre a quantidade de extrato orgânico e carbono orgânico total (%COT) e quantidade de hidrocarboneto e carbono orgânico total (%COT), tendem a aumentar com a evolução térmica até a zona de máxima geração de hidrocarbonetos líquidos e decrescerem na zona de geração de gás (Philippi, 1965; Louis & Tissot, 1967; Bajor et al. 1969; Rodrigues, 1975 apud RODRIGUES 1995).

O aumento da maturidade produz modificações da composição do betume, como evidenciado pelos aumentos das frações de hidrocarbonetos (Saturados e aromáticos) comparativamente as frações de não-hidrocarbonetos (Resinas+asfaltenos). Com o início da fase de geração de gás, ocorre uma inversão desse padrão uma vez que os hidrocarbonetos mais leves ocorrem separados (fase gasosa) e não são recuperados durante o processo de extração da matéria orgânica (Rodrigues, 1975 apud RODRIGUES 1995).

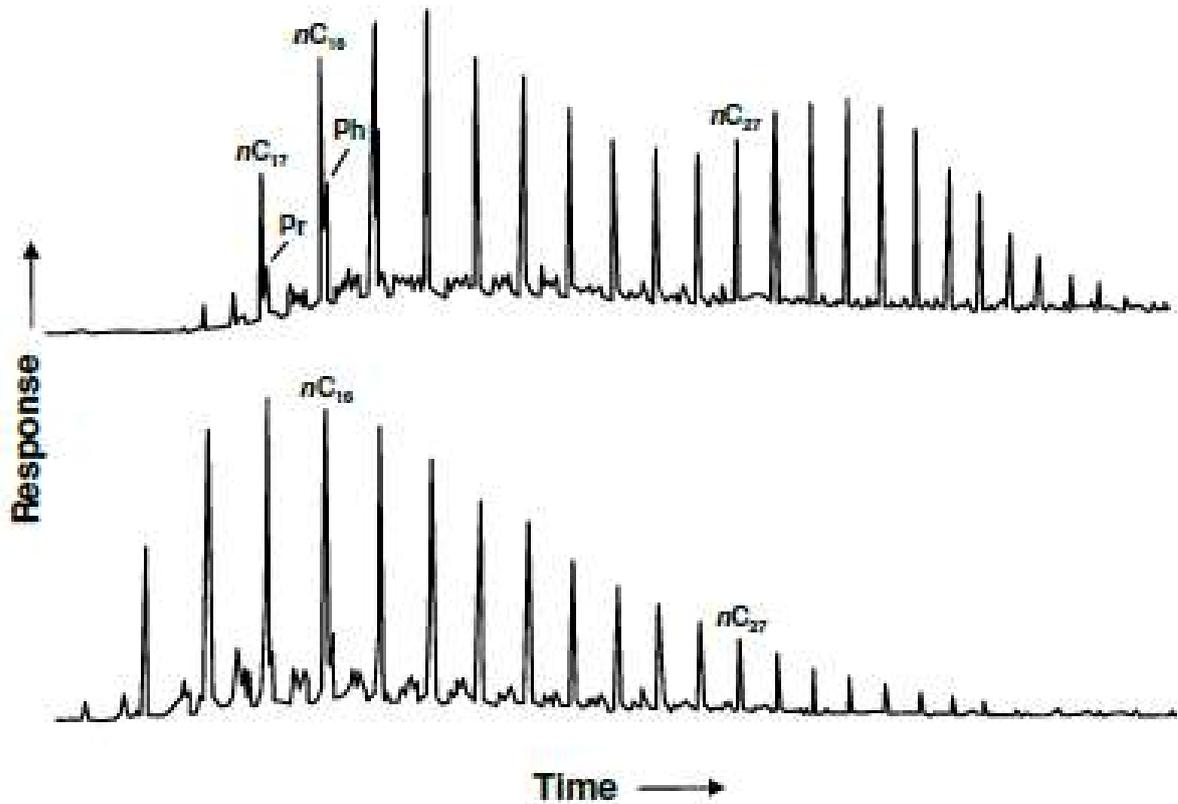
As frações dos hidrocarbonetos também se modificam com o aumento da maturação. Bajor et al. (1969), Rodrigues (1975) apud RODRIGUES (1995), mostram aumentos das proporções de hidrocarbonetos saturados relativamente aos aromáticos (Saturados/Aromáticos), indicando maturidade.

Apesar de sua grande utilidade, essas razões podem ser muito influenciadas por variações do tipo de matéria orgânica e contaminações do intervalo analisado por processos de migração (Leythaeuser et al. 1984 apud RODRIGUES 1995).

### 10.4 Distribuição dos Alcanos Lineares

Com o aumento da maturidade térmica, os alcanos lineares de maiores pesos moleculares são craqueados, favorecendo a formação dos produtos mais leves (Figura 33) (Peters et al. 2005). Frequentemente, utiliza-se razões entre alcanos leves e pesados para se quantificar a evolução térmica de rochas geradoras e óleos, como por exemplo  $nC_{17}/nC_{27}$  e  $nC_{19}/nC_{31}$ . Com o avanço da maturação, verifica-se também a diminuição da proporção dos cicloalcanos relativamente aos alcanos ramificados e normais, sendo este fato relacionado a menor estabilidade térmica dos cicloalcanos (Peters et al. 2005).

Figura 33 – Cromatogramas de dois óleos geneticamente relacionados, gerados da Formação Phosphoria do Permiano de Wyoming (Peters et al. 2005). É possível verificar a menor maturidade térmica do óleo do topo através da maior proporção dos alcanos de alto peso molecular (> nC20).



Fonte: PETERS et al. 2005

No pico da janela de geração de óleo, quantidades substanciais de novos alcanos são gerados do craqueamento térmico do querogênio ocasionando o desaparecimento progressivo do predomínio ímpar/par em alcanos por diluição (Tissot & Welte, 1984).

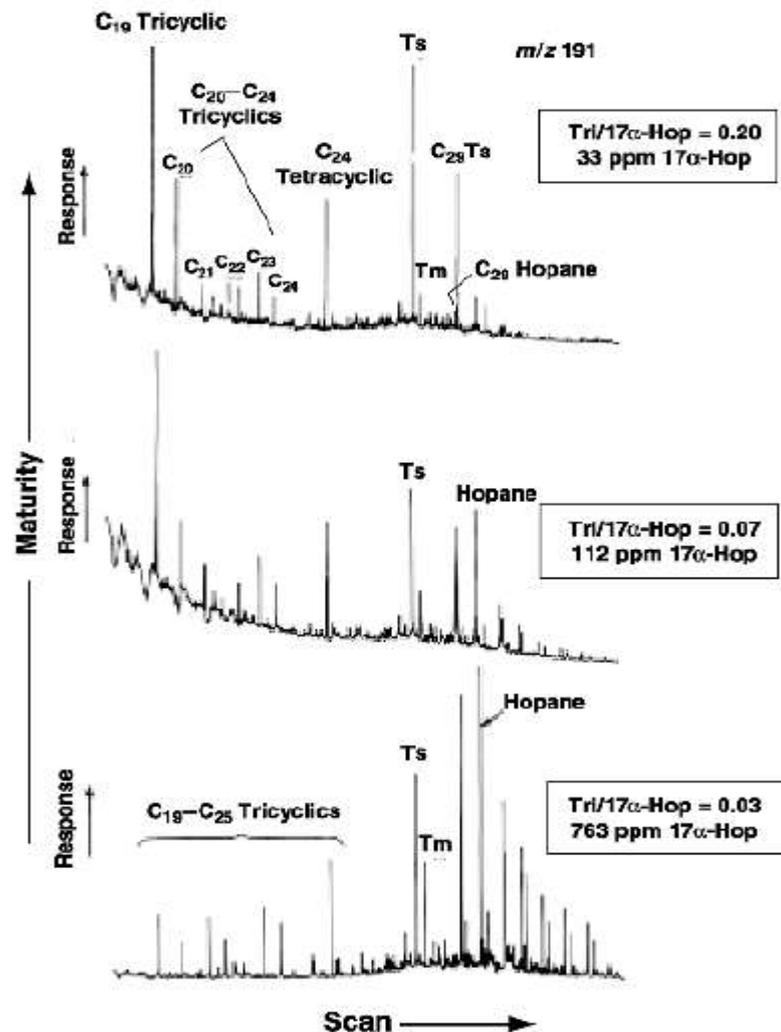
### 10.5 Razões Isoprenóide/Alcano Linear

Com o craqueamento térmico do querogênio e consequente formação de novos alcanos, razões como pristano/nC<sub>17</sub>, fitano/nC<sub>18</sub>, pentametilicosano/nC<sub>22</sub> e esqualano/nC<sub>26</sub> tendem a diminuir (Tissot & Welte, 1984).

## 10.6 Razão Tricíclico/Pentacíclico

Autores como Seifert & Moldowan (1978 apud PETERS et al. 2005) atribuem a elevação da razão tricíclico/pentacíclico em óleos geneticamente relacionados ao aumento da maturidade térmica (Figura 34). Este fato é usualmente verificado em níveis mais severos de maturação, onde ocorre uma maior liberação dos terpanos tricíclicos relativamente aos pentacíclicos durante o craqueamento do querogênio (Aquino Neto et al. 1983; Peters et al. 1990 apud PETERS et al. 2005). Outro fato que pode elevar a razão é a maior resistência térmica dos tricíclicos com relação aos hopanos verificada por Peters et al. (1990 apud PETERS et al. 2005).

Figura 34 – Comparação dos fragmentogramas dos terpanos  $m/z$  191 de três óleos geneticamente relacionados de Oman. É possível verificar a maior maturidade térmica do óleo do topo devido as altas proporções dos terpanos tricíclicos.



Fonte: SEIFERT & MOLDOWAN (1978)

### 10.7 Razão Tetracíclico C24/Hopano C30

Rochas geradoras e óleos mais evoluídos podem apresentar altos valores da razão tetracíclico C24/Hopano C30, indicando uma maior estabilidade térmica dos terpanos tetracíclicos relativamente aos pentacíclicos (Peters et al. 2005). Aquino Neto et al. (1983) verificaram também uma maior resistência dos tetracíclicos à biodegradação que os hopanos. Por ser uma família de compostos resistentes à alteração, são frequentemente utilizados em correlações de óleos alterados (Seifert & Moldowan, 1979).

### 10.8 Razão Ts/(Ts+Tm)

Trabalhos de Kolaczowska et al. 1990 apud PETERS et al. 2005 mostram a partir de cálculos mecânicos moleculares de vários hopanos, incluindo Ts e Tm, a maior estabilidade térmica durante a catagênese do composto  $18\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts) comparativamente ao  $17\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm). Como a razão Ts/(Ts+Tm) depende tanto de fonte quanto maturidade térmica (Moldowan et al. 1986), ela é mais confiável como indicador de maturação quando óleos de rochas geradoras em comum com fácies orgânica consistentes são avaliados (PETERS et al. 2005). A figura 34 mostra exemplos dos efeitos de maturação nas proporções relativas do Ts e Tm nos fragmentogramas m/z 191.

### 10.9 Razão 30-Norhopano/Hopano

Em altos níveis de maturidade térmica, o norhopano (hopano C29) é mais estável termicamente que o hopano (C30) (Peters et al. 2005). Sendo assim, em grupos de óleos geneticamente relacionados a razão C29/C30 tende a se elevar com o aumento da maturação.

### 10.10 Razão C29ts/(C29ts+ Hopano C29)

Diversos trabalhos como os de Hughes et al. 1985; Sofer et al. 1986; Sofer, 1988; Cornford et al. 1988; Riediger et al. 1990c apud PETERS et al. 2005 sugerem que a abundância relativa do C29Ts comparativamente ao hopano C29 está relacionada a maturidade térmica. O trabalho de Kolaczowska et al. (1990) comprova este fato, indicando a maior estabilidade térmica do C29Ts com relação ao C29. Portanto, o aumento da razão C29Ts/(C29Ts+C29) em óleos geneticamente relacionados pode indicar aumento da maturidade térmica (Figura 34).

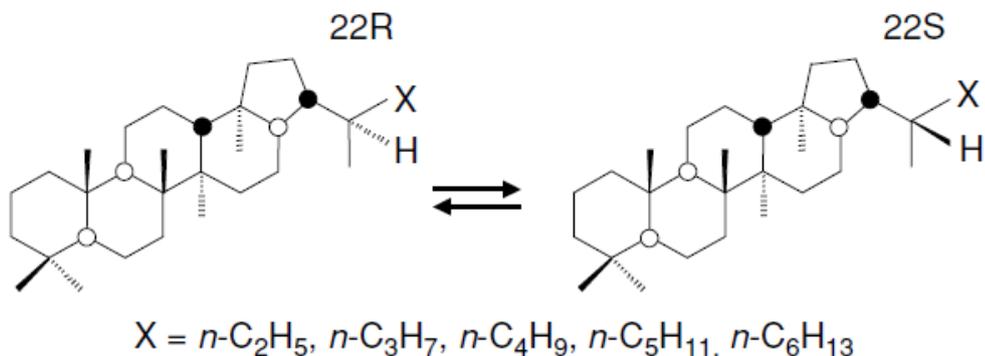
### 10.11 Razão Diahopano C30/Hopano C30

De acordo com cálculos mecânicos moleculares, os compostos das séries dos 17 $\alpha$ -diahopanos devem ser mais estáveis termicamente que os das séries dos 18 $\alpha$ -neohopanos e 17 $\alpha$ -hopanos (PETERS et al. 2005), sendo o aumento da razão diahopano C30/ hopano C30 relacionado ao aumento da maturidade, principalmente no final da janela de geração de óleo (Moldowan et al. 1991c apud PETERS et al. 2005). Como exemplo de utilização da razão diahopano C30/hopano C30 na avaliação da maturação, pode-se citar os trabalhos de Horstad et al. (1990) que em conjunto com a razão de isomerização dos esteranos (C29  $\alpha\alpha$  20S/(20S+20R)) foi possível mapear os gradientes de maturidade nos campos de óleos do Mar do Norte.

### 10.12 Razões Entre Os Isômeros Dos Homohopanos – (22s/(22s+22r))

Os precursores biológicos dos homohopanos possuem a configuração 22R, que gradualmente é convertida em uma mistura de isômeros 22R e 22S (Figura 35) (PETERS et al. 2005).

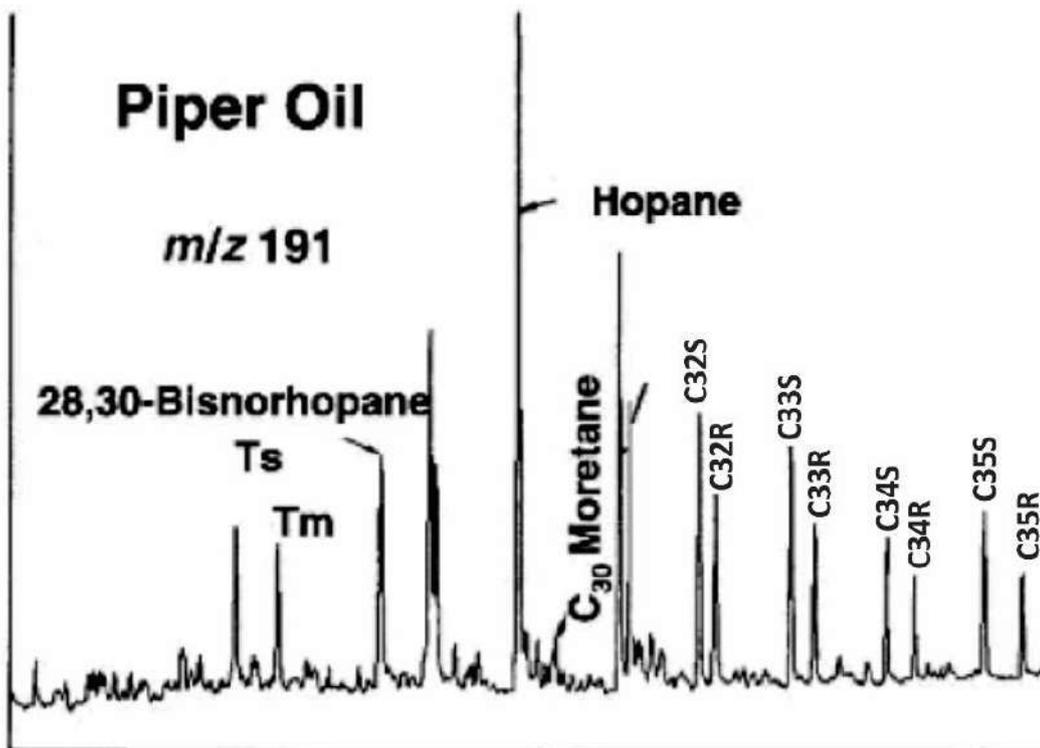
Figura 35 – Equilíbrio entre o epímero biológico (22R) e geológico (22S) para os homohopanos C31-C35



Fonte: PETERS et al. 2005

As isomerizações no carbono na posição 22 (C-22) dos  $17\alpha$ -hopanos C31-C35 (Ensminger et al. 1977 apud PETERS et al. 2005) ocorrem antes que muitas outras reações de biomarcadores utilizadas na avaliação da maturidade térmica (Figura 36), como as isomerizações no carbono 20 (C-20) dos esteranos regulares (PETERS et al. 2005).

Figura 36 – Fragmentograma dos terpanos  $m/z$  191 para o óleo maduro do Campo Piper do Mar do Norte (Modificado de PETERS et al. 2005). Note as isomerizações dos homohopanos evidenciando maturidade térmica.



Fonte: Modificado de PETERS et al. 2005

Os trabalhos de Schoell et al. (1983) mostram que o equilíbrio para os homohopanos C32 ocorre em torno de 0,5% de reflectância de vitrinita. As razões entre as proporções entre os isômeros 22R e 22S podem ser utilizada para qualquer homohopano (C31-C35), embora usualmente as utilize para os compostos C31 e C32 (PETERS et al. 2005).

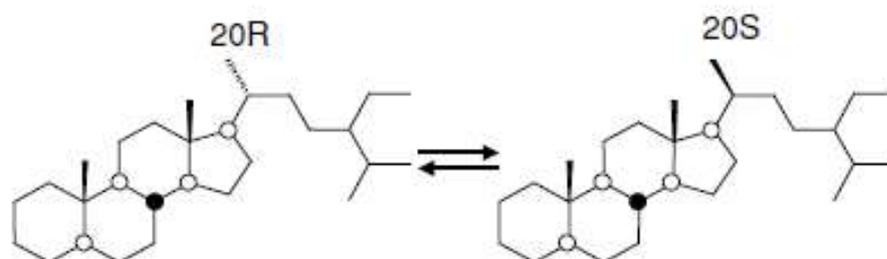
Moldowan et al. (1992) encontraram homohopanos totalmente isomerizados em rochas carbonáticas bem imaturas da Bacia Adriática, mostrando desta forma que fatores como litologia podem afetar a taxa de isomerização dos homohopanos. Trabalhos de Peters & Moldowan (1991) de simulações de soterramento em laboratório, indicam que homohopanos livres no betume isomerizam mais rapidamente que os homohopanos ligados ao querogênio. Durante os processos iniciais da maturação, a razão 22S/(22S+22R) pode ser mais controlada pela liberação de hopanóides sulfurosos do querogênio que por isomerização (Koster et al. 1997). Por isso, esta razão deve ser utilizada com cuidado em extratos e óleos gerados por rochas geradoras de carbonatos e margas ricas em enxofre e de baixa maturidade. Ten Haven et al. (1986) evidenciam ainda padrões de maturidade dos homohopanos em rochas imaturas depositadas em condições hipersalinas.

### 10.13 Esteranos

#### 10.13.1 Razão entre os Isômeros 20S E 20R – (C29 $\alpha\alpha\alpha$ (20S/(20S+20R))

Os organismos possuem os precursores dos esteróides apenas com configuração R no carbono na posição 20 (C-20), que são gradualmente convertidos durante o soterramento em uma mistura de esteranos de configurações R e S (Figura 37) (PETERS et al. 2005).

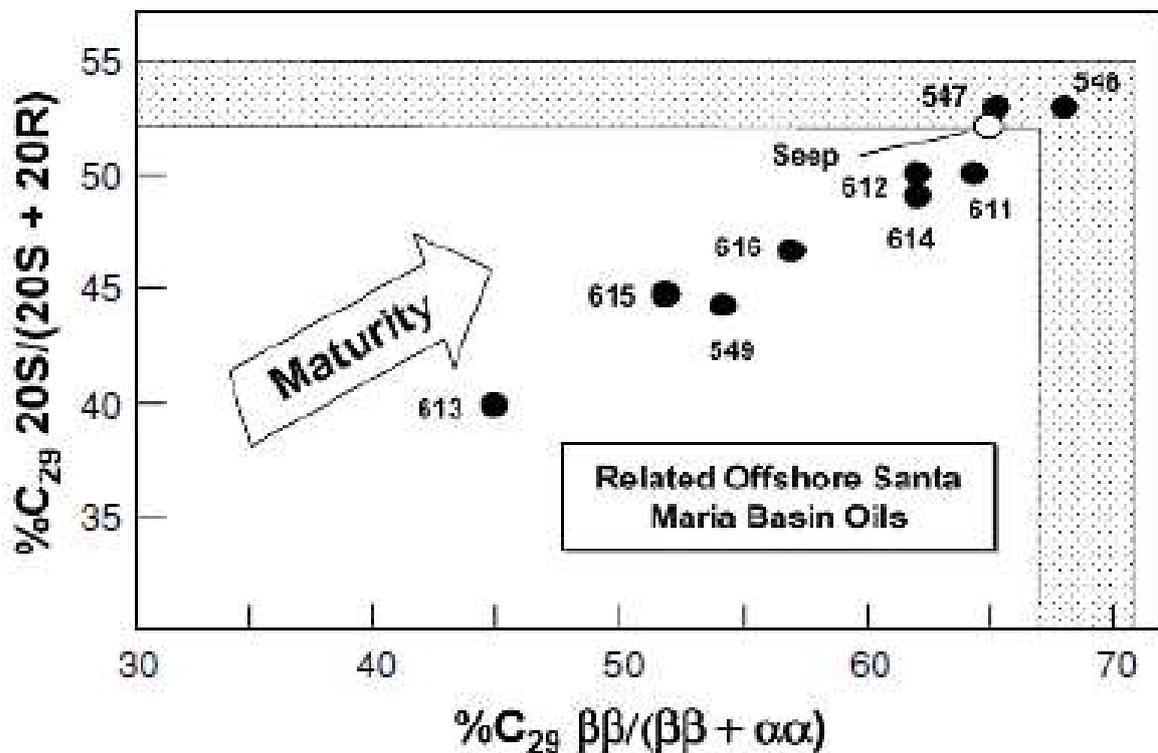
Figura 37 – Equilíbrio entre o epímero biológico (20R) e geológico (20S) dos esteranos C29 $\alpha\alpha\alpha$



Fonte: PETERS et al. 2005

As razões de isomerização dos esteranos são usualmente utilizadas para os compostos C<sub>29</sub> devido a fácil análise nos fragmentogramas m/z 217 (Peters et al. 2005). Seifert & Moldowan (1986 apud PETERS et al. 2005) evidenciam que as isomerizações nos 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-esteranos C<sub>29</sub> causam elevação da razão 20S/(20S+20R) de 0 a ~0,5 (equilíbrio de 0,52 a 0,55) com o aumento da maturidade térmica. Este fato também pode ser evidenciado na figura 38 oriunda do trabalho de Peters (1999b).

Figura 38 – Correlação entre os parâmetros de maturidade térmica baseado nas isomerizações dos esteranos C<sub>29</sub> de óleos gerados da Formação Monterey do Mioceno na Bacia Mar de Santa Maria, Califórnia.



Fonte: PETERS, 1999b

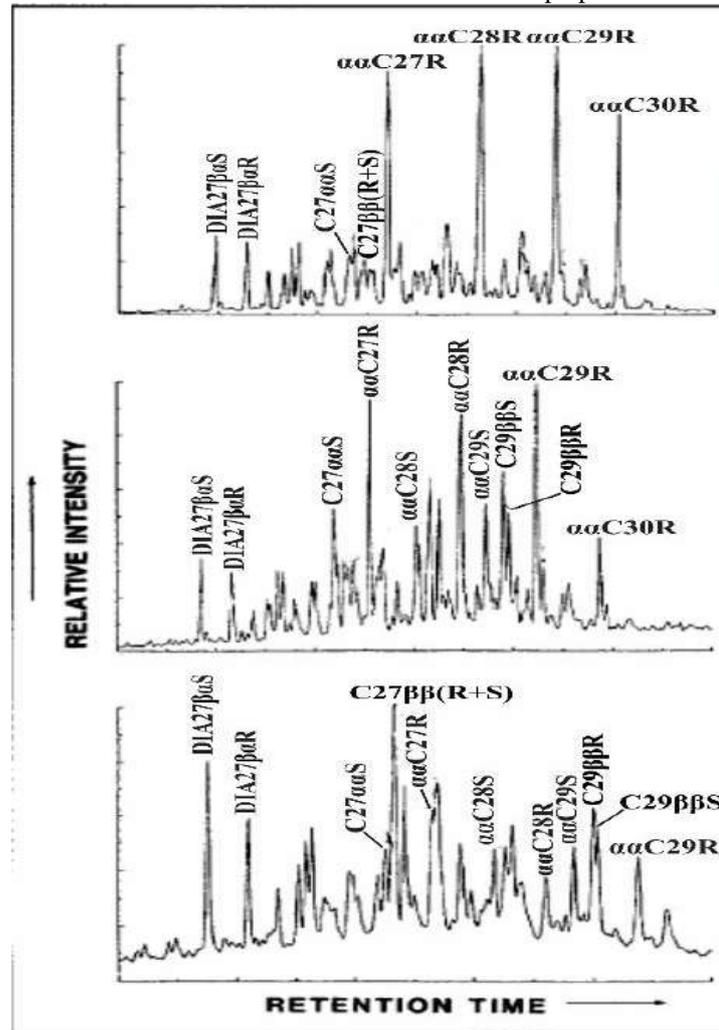
A utilização desta razão deve ser feita com cuidado, pois a mesma pode ser influenciada por diversos fatores como diferenças de fácies orgânicas, intemperismo e biodegradação (PETERS et al. 2005). Efeitos de fácies foram verificados nos trabalhos de Moldowan et al. (1986) nas rochas da sequência do Toarciano inferior do sudoeste da Alemanha, e nos trabalhos de Hwang et al. (1989) nas rochas ricas em matéria orgânica do oeste da África. Intemperismo em afloramentos dos folhelhos Phosphoria em Utah resultaram em perda preferencial do isômero 20S do esterano C<sub>29</sub> (Clayton & King, 1987). Rullkötter & Wendisch, (1982) evidenciaram que a biodegradação parcial de esteranos por bactérias pode ocasionar a remoção seletiva do isômero C<sub>29</sub> $\alpha\alpha$ R. Outro fato a ser considerado advém dos mecanismos diagnéticos dos esteranos propostos por ten Haven et al. (1986), que explicam o fato de alguns extratos

imatuross de rochas de ambientes hipersalinos apresentarem isômeros típicos de evolução, como os  $5\alpha,14\beta,17\beta(H)$  20R e 20S.

#### 10.13.2 Razões entre os Isômeros $\beta\beta$ E $\alpha\alpha$ – $C_{29}(\beta\beta (R+S)/(\beta\beta (R+S)+ \alpha\alpha (R+S)))$

Com o aumento da maturidade, as isomerizações nos carbonos nas posições 14 (C-14) e 17 (C-17) dos esteranos C29S e C29R causam um aumento na razão  $C_{29}(\beta\beta (R+S)/(\beta\beta (R+S)+ \alpha\alpha (R+S)))$  de valores próximos a zero até cerca de 0,7, com equilíbrio entre 0,67 e 0,71 (Seifert & Moldowan, 1986 apud PETERS et al. 2005). De acordo com Peters et al. 2005 esta razão é mais efetiva que a  $20S/(20S+20R)$  em maiores níveis de maturidade, pois atinge o equilíbrio de forma mais lenta e parece não depender de fatores relacionados à fonte de matéria orgânica. Gráficos de  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  versus  $20S/(20S+20R)$  dos esteranos C29 são particularmente efetivos em descrever a maturidade térmica de óleos e rochas geradoras (Figura 38) (Seifert & Moldowan, 1986). A figura 39 mostra a gradual conversão dos isômeros 20R em 20S e  $\alpha\alpha$  em  $\beta\beta$ , como resposta ao gradual aumento do efeito térmico.

Figura 39 – Fragmentogramas dos esteranos ( $m/z$  217) mostrando o aumento da maturidade térmica do topo para base



Fonte: Modificado de WAPLES & MACHIHARA, 1991

Embora a razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  pareça não ter relação com outros fatores além da maturidade, ten Haven et al. (1986 apud PETERS et al. 2005) sugerem a possibilidade de formação diagenética inicial dos isômeros  $\beta\beta$  a partir de reações com enxofre em ambientes hipersalinos. De acordo com Schmid (1986) o aquecimento de esterano  $C27\alpha\alpha\alpha$  com enxofre resulta em pequena isomerização em  $C-20$ , mas quantidades substanciais de isômeros  $\alpha\beta\beta$  20R e 20S.

#### 10.14 Razão Diaesterano/Esterano

Os diasteranos são mais estáveis termicamente que os esteranos (Peters et al. 2005), sendo este fato verificado principalmente no final da janela de geração de óleo devido aos drásticos aumentos da razão diaesterano/esterano, demonstrado pelos experimentos de hidropirólises realizados por Peters et al. (1990 apud PETERS et al. 2005). A figura 39 mostra o aumento da proporção dos diaesteranos relativamente aos esteranos devido ao aumento térmico. De acordo com Rullkötter et al. (1984), reações de mudança de hidrogênio favorecidas por água nesses altos níveis de maturidade térmica podem ser capazes de rearranjar os esteranos para os diaesteranos, mesmo sem argilas. Alternativamente, o aumento da razão nessas altas temperaturas pode indicar a destruição dos outros biomarcadores e preservação dos diaesteranos devido sua maior estabilidade. Como a razão é influenciada também por efeitos de litologia e condições redox do ambiente deposicional, a sua utilização para avaliação da maturação é mais eficaz quando óleos de rochas de mesmas fácies orgânica são analisadas (Peters et al. 2005).

## 11 RESULTADOS E DISCUSSÕES

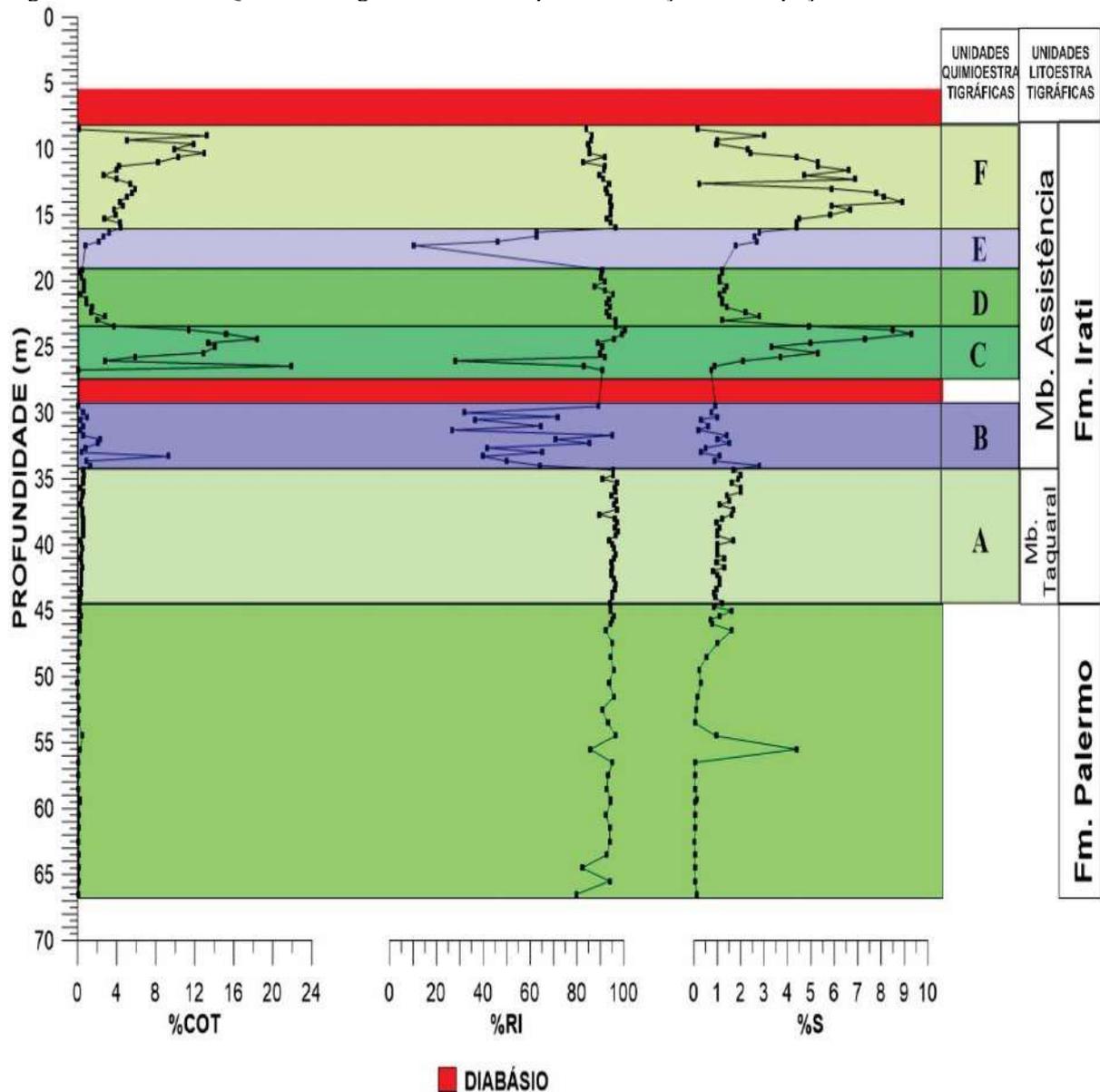
A partir dos resultados de carbono orgânico total (%COT), enxofre total (%S) e resíduo insolúvel (%RI) no poço PVD-359, inicialmente foram definidas seis unidades quimioestratigráficas (A até F) na Formação Irati da Bacia do Paraná. Posteriormente, em amostras com %COT mínimo de 0,5 em regiões de interesse do poço foram realizadas análises de pirólise Rock-Eval e cromatografias líquida e gasosa a fim de se investigar o efeito térmico das intrusivas.

As interpretações de fonte, deposição e preservação da matéria orgânica, bem como os parâmetros geoquímicos utilizados para avaliação da evolução térmica dessas unidades, levam em consideração inúmeros trabalhos de literatura reunidos resumidamente nos capítulos 8 (Conceitos básicos de geoquímica orgânica), 9 (Biomarcadores) e 10 (Maturidade Térmica) desta dissertação.

### 11.1 Unidades Quimioestratigráficas

Como já adiantado, as seis unidades quimioestratigráficas foram definidas levando em consideração as diferenças principalmente nos conteúdos de %COT, %S e %RI dos estratos da Formação Irati (Figura 40).

Figura 40 – Unidades Químioestratigráficas definidas para a Formação Irati no poço PVD-359.



Fonte: O autor, 2017.

As unidades B e E, representadas nos testemunhos por intervalos contendo intercalações entre carbonatos, margas e folhelhos foram facilmente delimitadas levando em consideração a alternância entre valores altos e baixos de %RI que contrastam com os intervalos subjacentes e sobrejacentes. Para as demais unidades, o critério principal de definição foram os decréscimos ou acréscimos concomitantes de %COT e %S.

A separação entre a Formação Palermo e a unidade A é bem difícil de se notar, pois as duas possuem visualmente características litológicas bem próximas (Figura 41). Utilizando inicialmente os testemunhos, uma separação visual entre ambas foi definida.

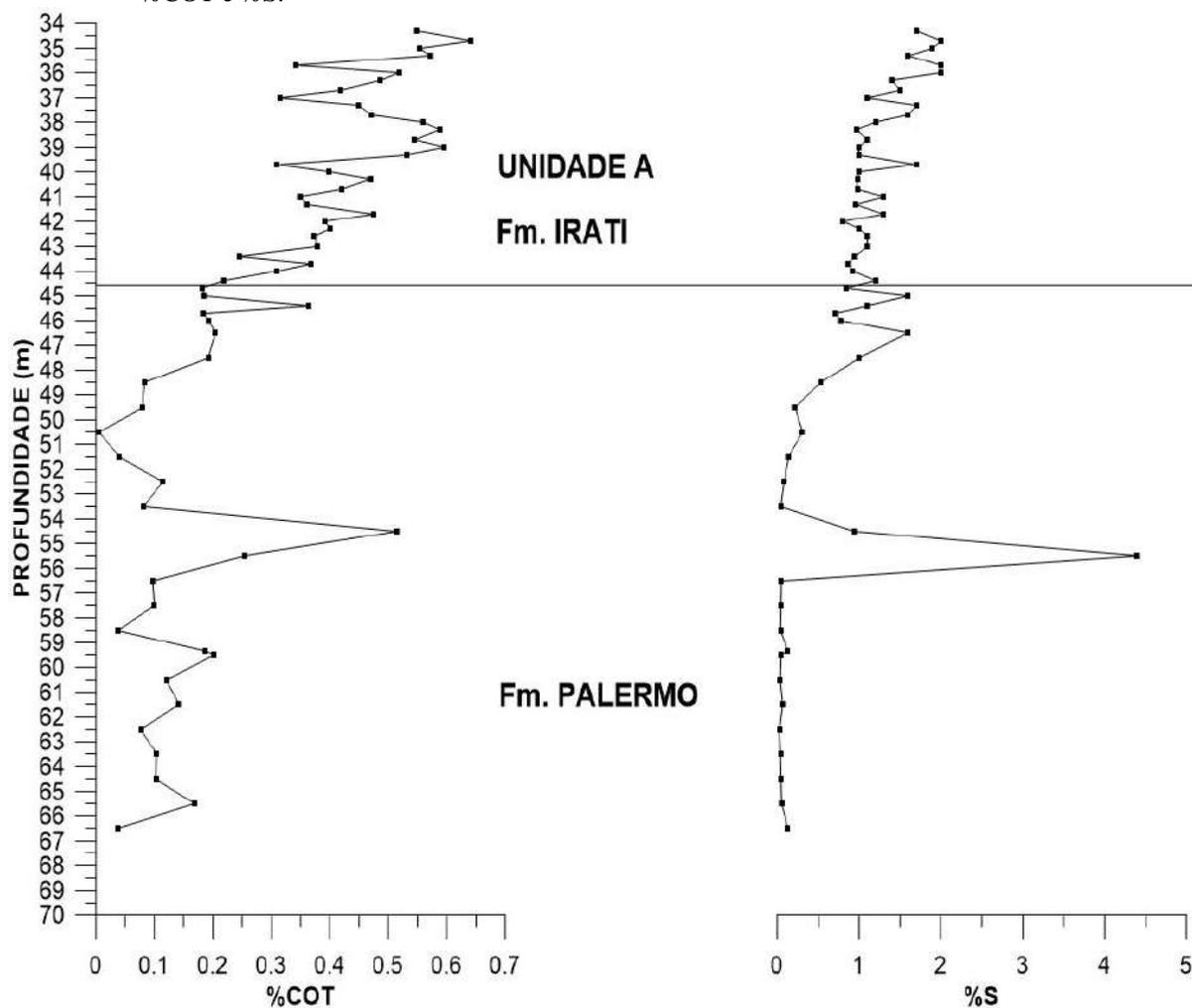
Figura 41 - Testemunhos da Formações Palermo e unidade A da Formação Irati (Mb. Taquaral).



Fonte: O autor, 2017.

Porém em uma análise mais detalhada do %COT, uma outra separação com maior precisão foi possível através de um pequeno aumento do carbono em direção a unidade A (Figura 42). Isto evidencia uma das utilizações dos dados geoquímicos como ferramenta complementar aos estudos sedimentológicos e estratigráficos.

Figura 42 - Separação entre as Formações Palermo e Unidade A da Formação Irati através dos resultados de %COT e %S.

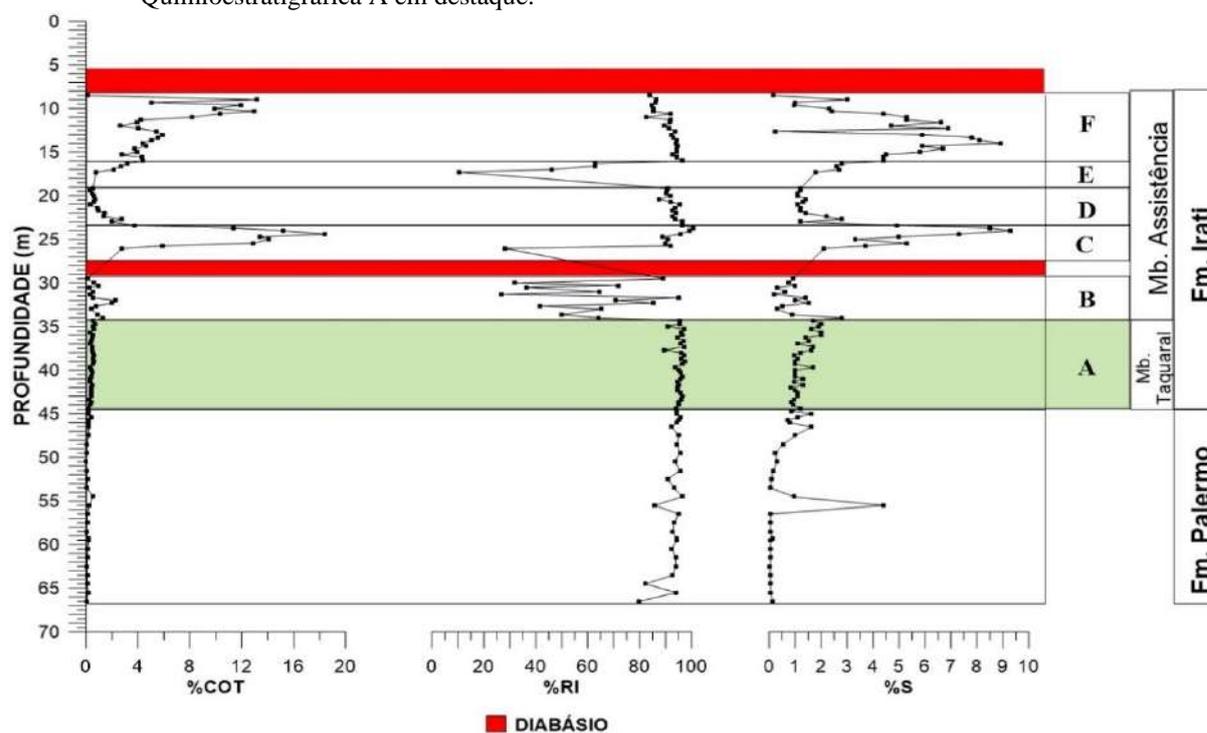


Fonte: O autor, 2017.

## 11.2 Unidade Quimioestratigráfica A

Esta unidade compreende os folhelhos cinza médio do Membro Taquaral, onde no poço abrange um intervalo de cerca de 13 metros (Figs. 43 e 44).

Figura 43 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S) com a Unidade Químioestratigráfica A em destaque.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 44 - Testemunhos da Unidade Químioestratigráfica A mostrando os limites litológicos entre os Membros Taquaral e Assistência.

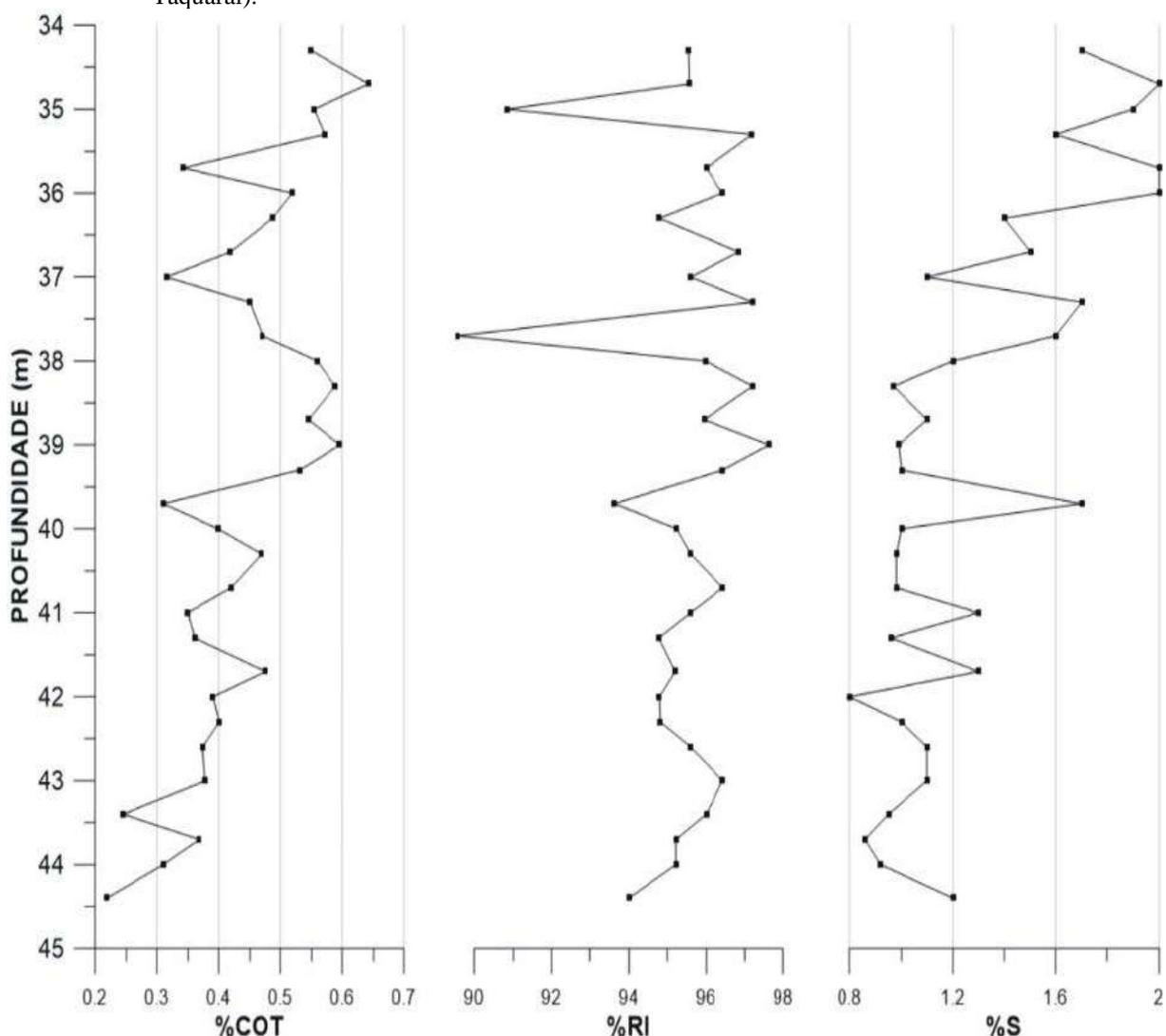


Fonte: O autor, 2017.

### 11.2.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

Os baixos valores de %COT verificados nos folhelhos desta unidade (%RI > 90), podem estar associados a uma intensa degradação da matéria orgânica devido a maior oxidação do ambiente deposicional ou a uma baixa produtividade primária (figura 45).

Figura 45 – Resultados de %COT, %S e %RI em detalhe para a Unidade Quimioestratigráfica A (Membro Taquaral).



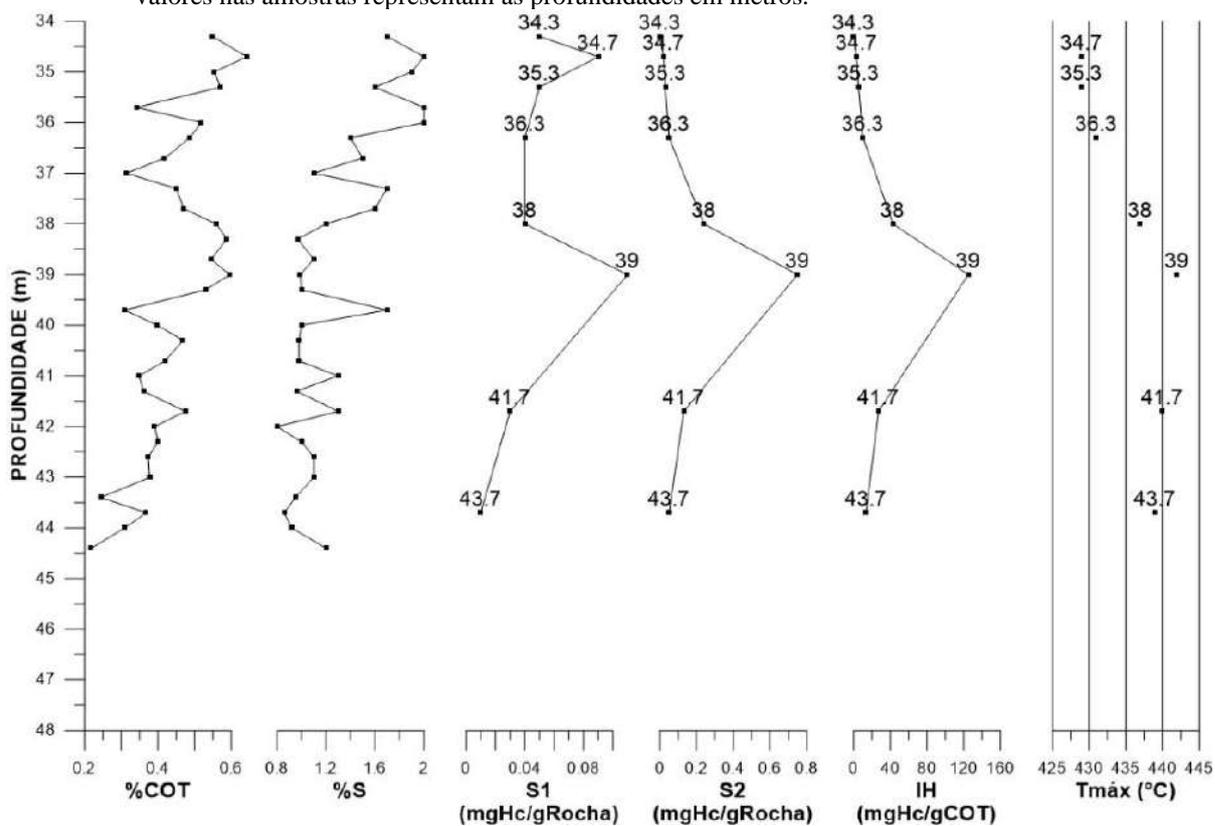
Fonte: O autor, 2017.

Devido ao baixo conteúdo orgânico, é bem provável que a maior parte dos %S estejam associados principalmente aos metais da fase mineral das rochas, sendo assim de origem inorgânica.

### 11.2.2 Pirólise Rock-Eval

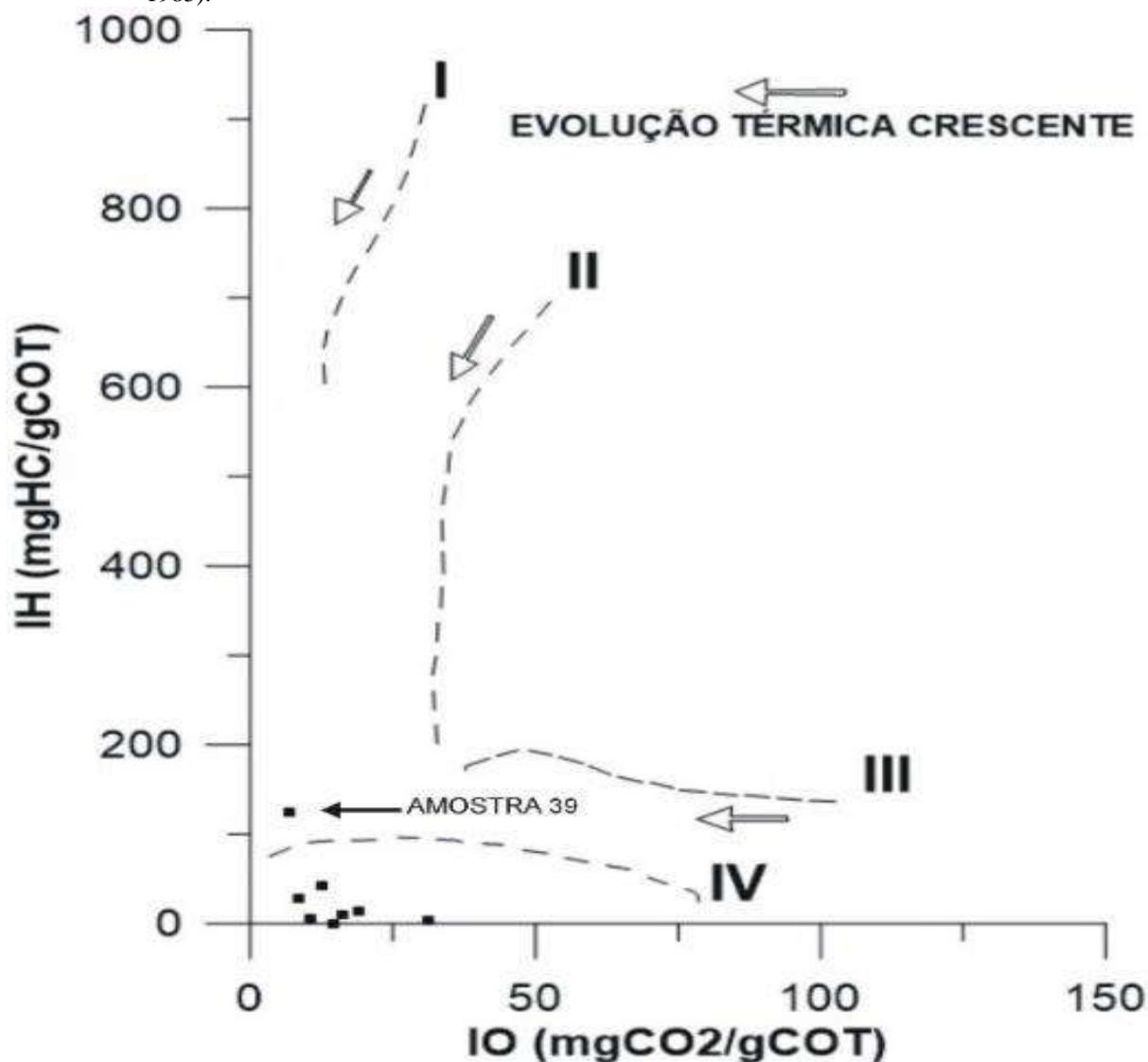
Com os resultados oriundos da pirólise, confirma-se o pressuposto de intensa degradação da matéria orgânica por oxidação e retrabalhamento, verificada pelos valores muito baixos de S2 e IH, e querogênio tipo IV (Figuras 46 e 47).

Figura 46 - Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica A. Os valores nas amostras representam as profundidades em metros.



Fonte: O autor, 2017.

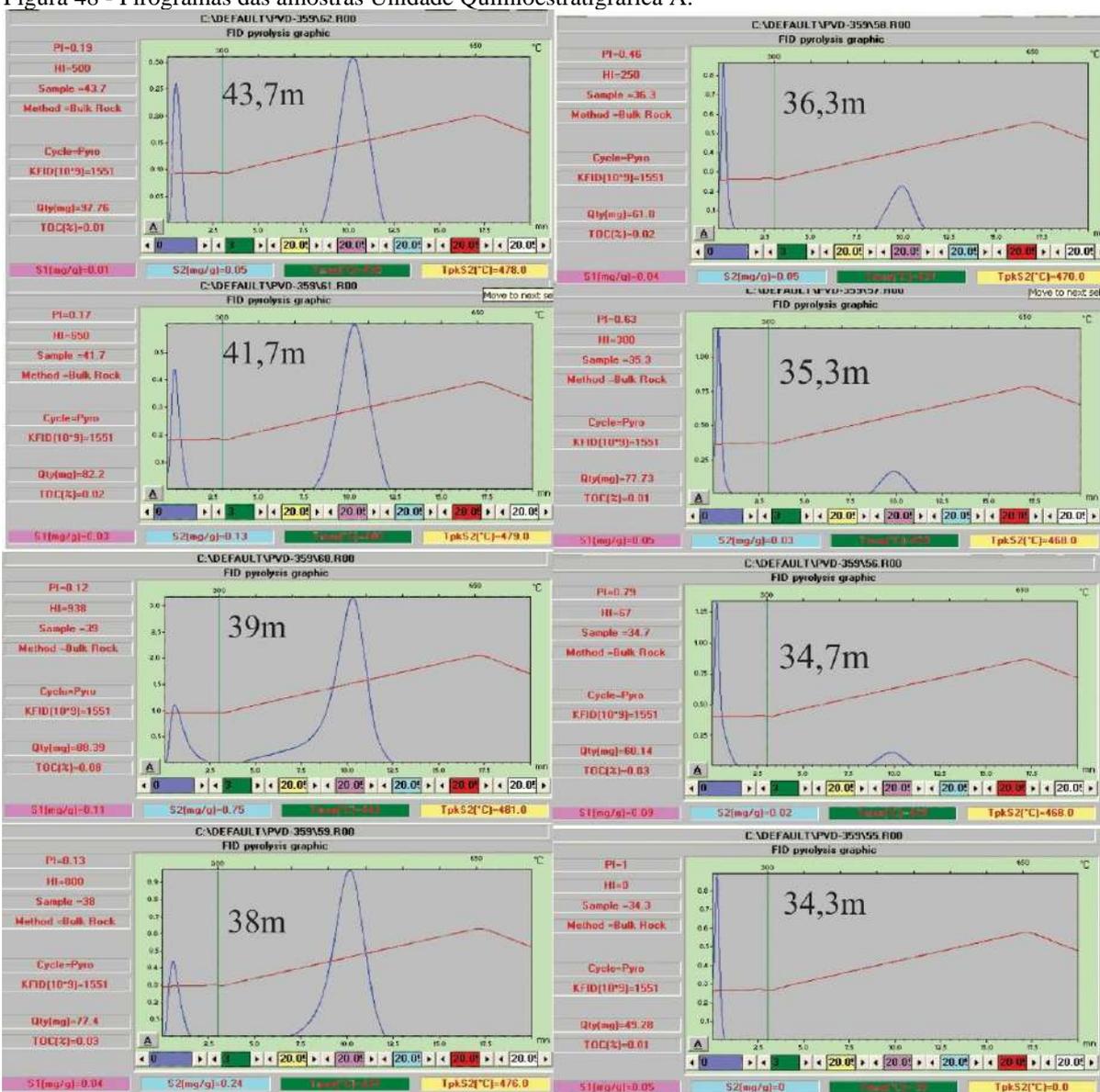
Figura 47 – Gráfico tipo van Krevelen para as amostras do Membro Taquaral (Modificado de Espitalié *et al.* 1985).



Fonte: O autor, 2017.

Os valores de  $T_{m\acute{a}x}$  mostram para algumas amostras valores condizentes com evolução térmica ( $T_{m\acute{a}x}$  maior que  $440^{\circ}C$ ), que talvez possa ser explicado pela possível presença de outros corpos intrusivos nas adjacências do poço, já que a soleira de diabásio mais próxima desta unidade no poço encontra-se a 14 metros de distância. Outra possibilidade seria valores de  $T_{m\acute{a}x}$  inconsistentes devido aos valores muito baixos de  $S_2$ , que as vezes se apresentam mal formados nos pirogramas (Figura 48).

Figura 48 - Pirogramas das amostras Unidade Químioestratigráfica A.



Fonte: O autor, 2017.

### 11.2.3 Biomarcadores Saturados

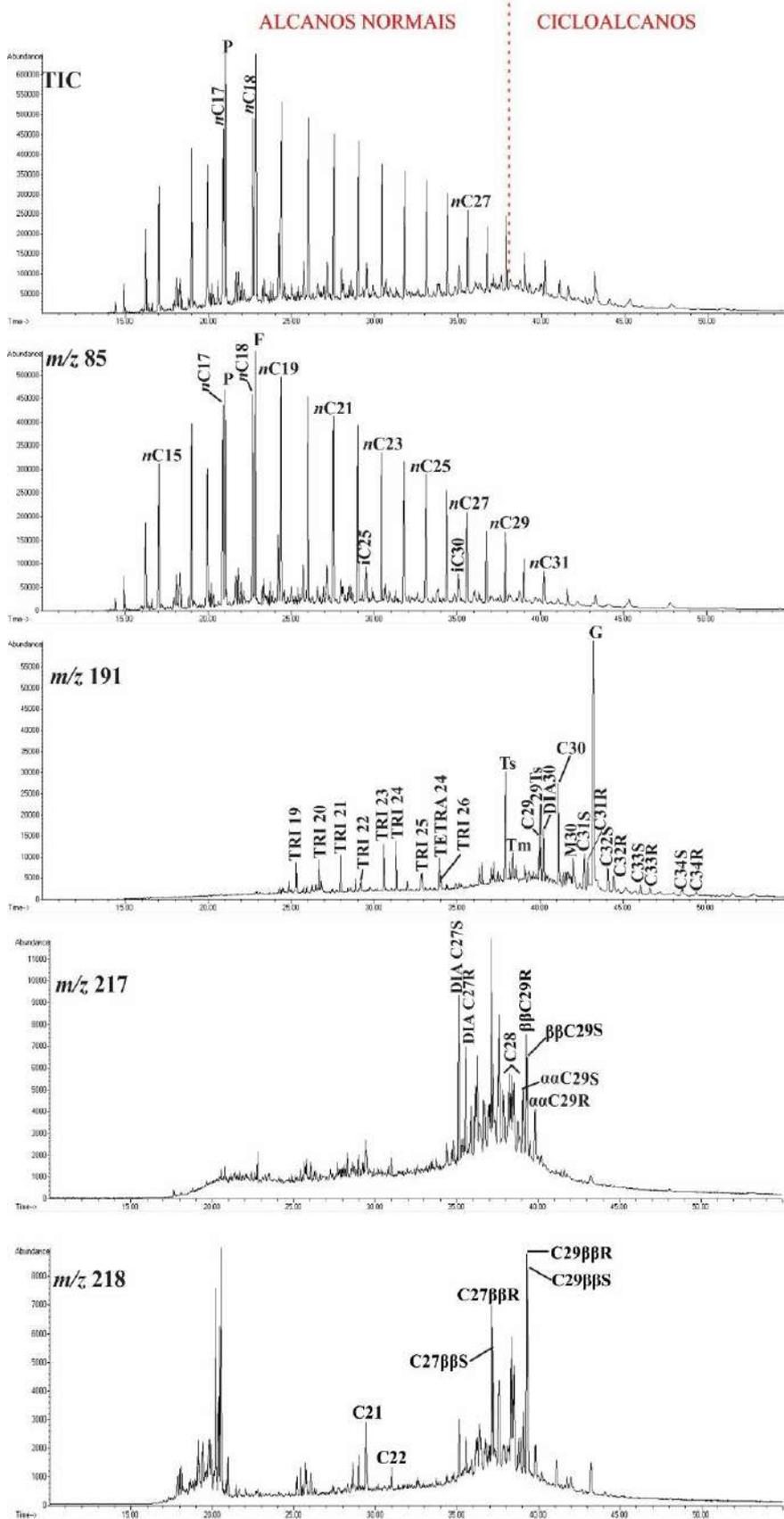
Todas as premissas e afirmações descritas neste item tem como base o capítulo 9 dos biomarcadores, que descreve as diversas interpretações dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

### 11.2.3.1 Ambiente deposicional

A distribuição dos biomarcadores corrobora as afirmações anteriores de ambiente deposicional oxidante, com altas proporções do norneohopano (C29Ts) comparativamente ao norhopano (C29), diahopano C30 (DIA30) com relação ao hopano (C30), bem como o alto conteúdo dos diaesteranos C27 (DIA27S, m/z 217) em referência aos esteranos C27 (C27 $\beta$ BR, m/z 218) (Figuras 49 e 50).

A ocorrência de altos níveis de gamacerano (G) com relação ao hopano nesta unidade corresponde a um fato inusitado, pois sua ocorrência seria esperada nos carbonatos e margas depositados em ambientes hipersalinos do Membro Assistência. Esta afirmação baseia-se principalmente no trabalho de Araújo (2001), onde levando em consideração poços distribuídos em toda bacia, a distribuição dos biomarcadores do Membro Taquaral apresentou proporções muito baixas de gamacerano ou sua ausência. O mesmo se verifica no trabalho de Alferes (2007) desenvolvido com amostras da região de São Mateus do Sul (PR). Portanto, pode-se supor um processo de mistura entre os biomarcadores dos intervalos em questão pela migração de hidrocarbonetos oriundos dos carbonatos do Membro Assistência. O desenvolvimento e reativações de diversas falhas e fraturas pelas intrusões de diabásios nesta região, certamente foram determinantes como condutos para ao processo de migração dos fluidos do Membro Assistência para o Membro Taquaral (Figuras 9 a 12, páginas 16 a 18). Além disso, as amostras com valores bem elevados da razão G/C30 e conseqüentemente mais contaminadas, apresentam maiores conteúdos de alcanos ramificados relativamente aos alcanos normais, principalmente pristano (P) e fitano (F) (altas razões P/nC17 e F/nC18) se comparadas com as amostras sem contaminação (Figuras 49 e 50). Este fato também é condizente com as distribuições verificadas nos carbonatos e margas da unidade sobrejacente, como será visto no item 12.3.

Figura 49 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 43,70m, Unidade Quimioestratigráfica A.



PROF. = 43,70m

DADOS DE ROCHA:

%COT = 0,37

%S = 0,86

%RI = 95

PIRÓLISE:

S1 = 0,01 mgHc/gRocha

S2 = 0,05 mgHc/gRocha

IH = 13,51 mgHc/gCOT

RAZÕES:

P/F = 0,87

P/nC17 = 1,24

F/nC18 = 1,38

nC17/nC27 = 2,27

iC25/nC22 = 0,14

iC30/nC26 = 0,25

RAZÕES:

TRI (19/23) = 0,63

TETRA24/TRI23 = 0,70

TS/(TS+TM) = 0,81

29TS/(29TS+C29) = 0,50

DIA30/(DIA30+C30) = 0,33

C31 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,58

C32 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,60

G/C30 = 2,40

RAZÕES:

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 0,82

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,56

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,65

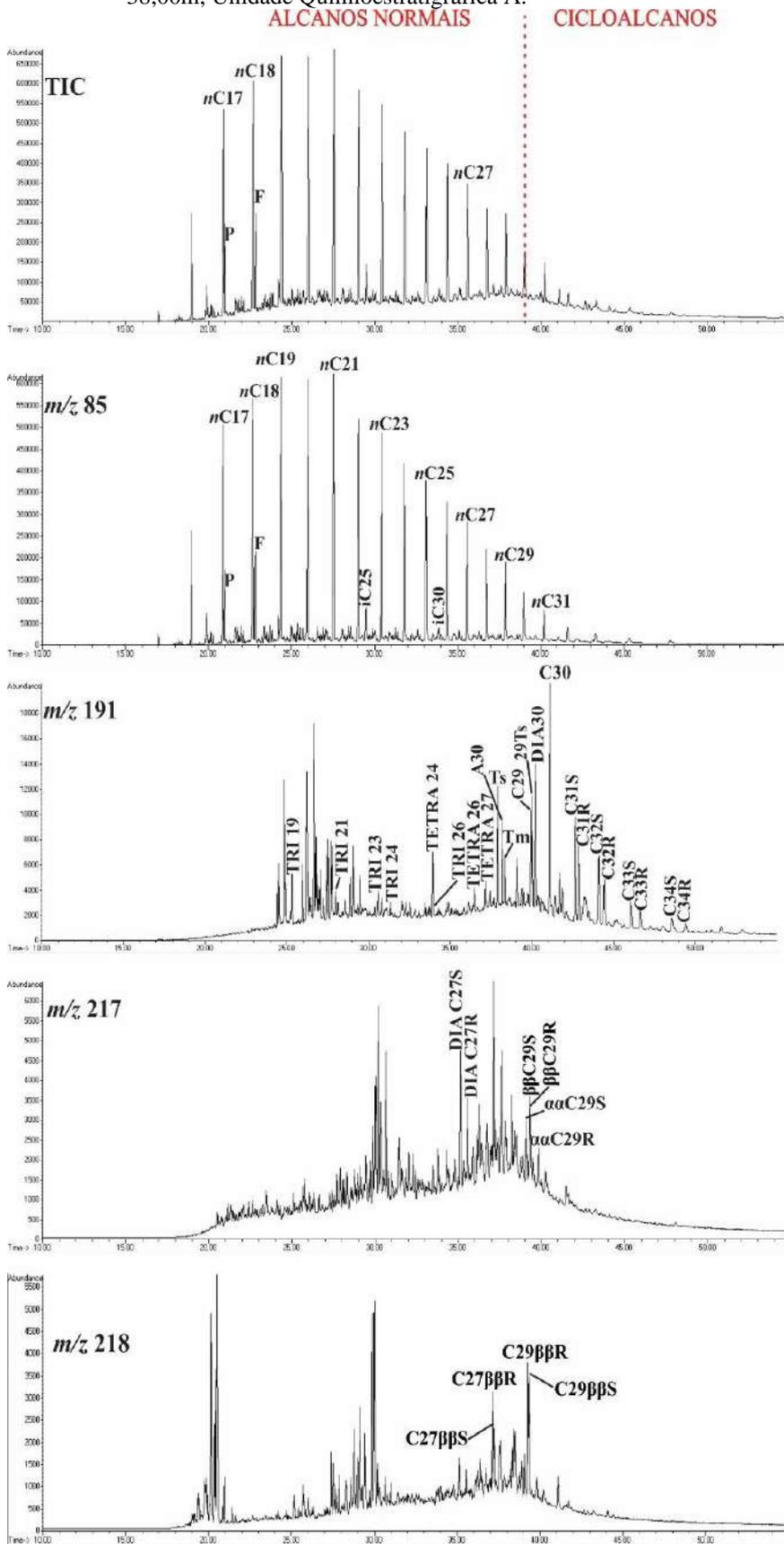
RAZÕES:

C27( $\beta\beta$ (S+R))/

C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,61

Fonte: O autor, 2017.

Figura 50 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 38,00m, Unidade Químioestratigráfica A.



**PROF.** = 38,00m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 0,56

%S = 1,20

%RI = 96

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,04 mgHc/gRocha

S2 = 0,24 mgHc/gRocha

IH = 42,86 mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,77

P/nC17 = 0,27

F/nC18 = 0,36

iC30/nC26 = 0,07

**RAZÕES:**

TRI (19/23) = 1,92

TETRA24/TRI23 = 1,32

TS/(TS+TM) = 0,72

A30/(A30+C30) = 0,26

C29TS/(C29TS+C29) = 0,54

DIA30/(DIA30+C30) = 0,38

C31 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,58

C32 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,60

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 0,95

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,62

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,61

**RAZÕES:**

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,63

Fonte: O autor, 2017.

### 11.2.3.2 Matéria Orgânica

Nas amostras sem contaminação, é possível identificar uma grande contribuição de matéria orgânica de vegetais superiores, devido ao predomínio do tricíclico C19 (TRI19) sobre C23 (TRI23), do tetracíclico C24 (TETRA24) sobre o tricíclico C23, e dos esteranos C29 (C29 $\beta\beta$ , m/z 218) sobre os C27 (C27 $\beta\beta$ , m/z 218) (Figura 50). A ocorrência dos tetracíclicos C26 e C27 (TETRA26 e TETRA27, m/z 191), reforça ainda mais a grande contribuição de vegetais.

A presença do hopano da série definida nesta dissertação como A (A, m/z 191) e identificada por GC-EM-EM (Figura 17), ocorre em altas abundância nestas amostras indicando talvez que este composto se relacione também com a matéria orgânica de vegetais neste intervalo.

Nas amostras contaminadas, a distribuição mostra um caráter marinho devido ao predomínio do tricíclico 23 sobre o tricíclico 19 e tetracíclico 24, evidenciando uma mistura entre matérias orgânicas advindas de ambiente continental e marinho (Figura 49).

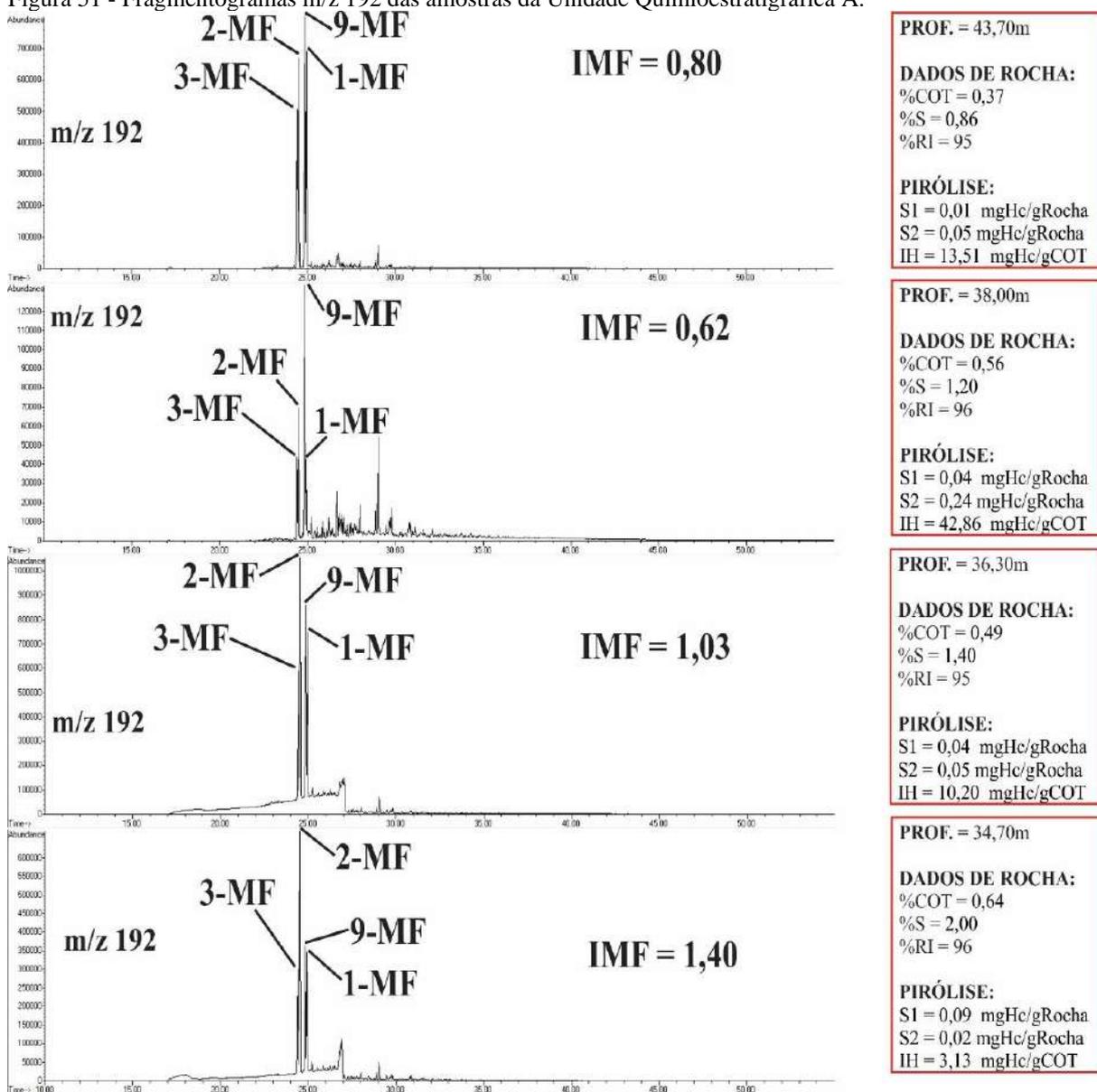
### 11.2.3.3 Maturidade Térmica

É possível verificar distribuições dos homohopanos com isômeros  $\beta\alpha S$  maiores que os  $\beta\alpha R$  (Altas razões C31 $\beta\alpha(S/(S+R))$  e C32 $\beta\alpha(S/(S+R))$ ), maiores proporções dos esteranos C29 $\alpha\alpha S$  com relação aos C29 $\alpha\alpha R$  e C29 $\beta\beta$  com relação aos C29 $\alpha\alpha$  (Altas razões C29 $\alpha\alpha(S/(S+R))$  e C29( $\beta\beta/(\beta\beta+ \alpha\alpha)$ )) e razões Ts/(Ts+Tm) extremamente elevadas que caracterizam acentuada evolução térmica da unidade (Figuras 49 e 50). Tendo em vista a grande contaminação deste intervalo com características bem próximas dos hidrocarbonetos da unidade sobrejacente B, é bem provável que os biomarcadores de alta evolução tenham migrado de zonas do halo térmico em direção a unidade A.

### 11.2.4 Distribuição dos metilfenantrenos

A partir da distribuição dos metil-fenantrenos, pode-se verificar um grande aumento para o topo dos isômeros 2-metilfenantreno e 3-metilfenantreno com relação aos 1-metilfenantreno e 9-metilfenantreno (aumento da razão IMF), que indica aumento da maturidade térmica (Figura 51). Esta distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos atesta o verificado para os hidrocarbonetos saturados, onde prováveis contaminações oriundas do halo térmico influenciaram a composição dos compostos.

Figura 51 - Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica A.

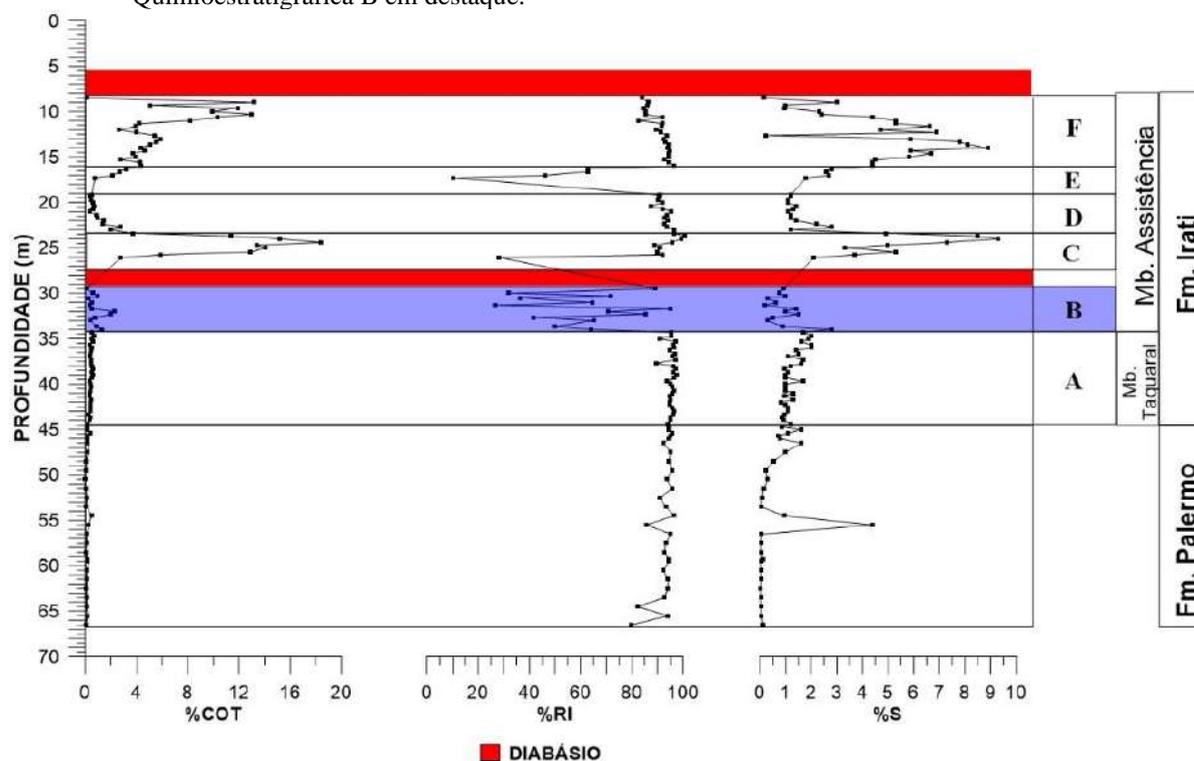


Fonte: O autor, 2017.

### 11.3 Unidade Quimioestratigráfica B

Representa o início do Membro Assistência, sendo seu limite com a unidade pretérita facilmente marcado pelas intercalações de carbonatos, margas e folhelhos evidenciadas pelas alternâncias de valores baixos e altos de resíduos insolúveis (%RI) (Figura 52).

Figura 52 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S) com a Unidade Quimioestratigráfica B em destaque.



Fonte: O autor, 2017.

De acordo com a descrição dos testemunhos (Figura 53), consiste em calcário predominante brechado na base passando a intercalações de calcário laminado com folhelho e marga com raros níveis de calcário brechado. A soleira de diabásio mais profunda do poço encontra-se no topo desta unidade e possui aproximadamente 1,8m.

Figura 53 - Testemunhos da Unidade Quimioestratigráfica B.

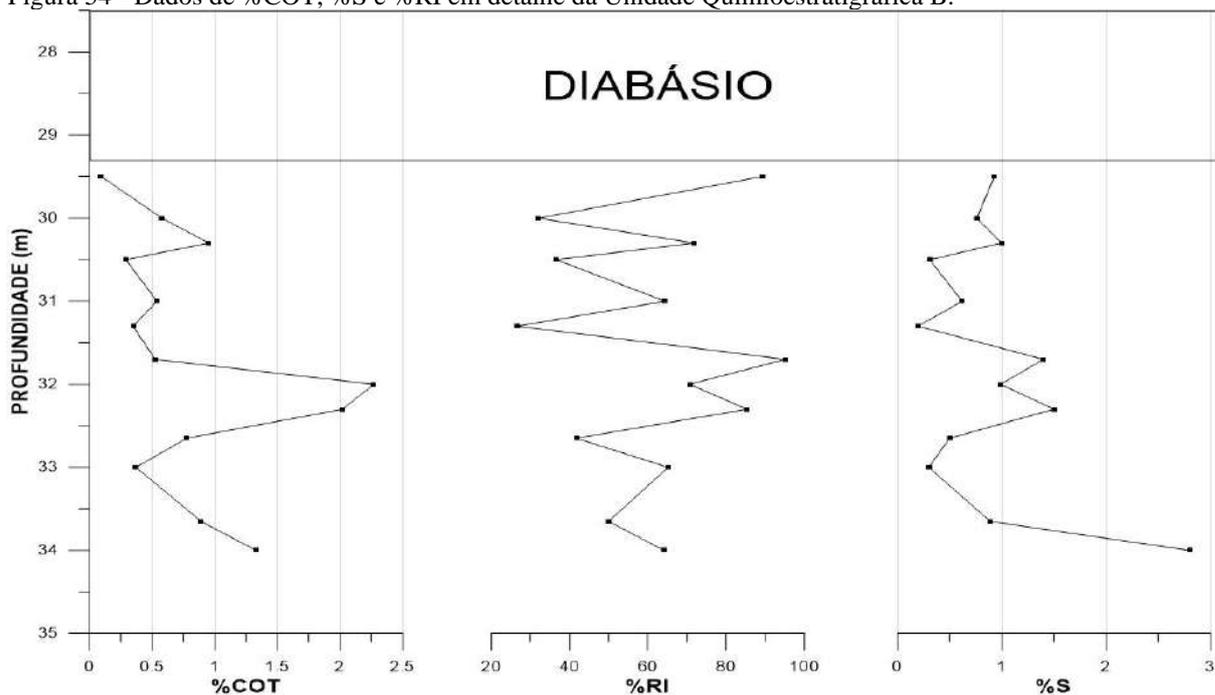


Fonte: O autor, 2017.

### 11.3.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

De maneira geral esta unidade possui conteúdo de carbono orgânico (%COT) mais elevado nos folhelhos, se comparado com a unidade pretérita (Figura 54).

Figura 54 - Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica B.



Fonte: O autor, 2017.

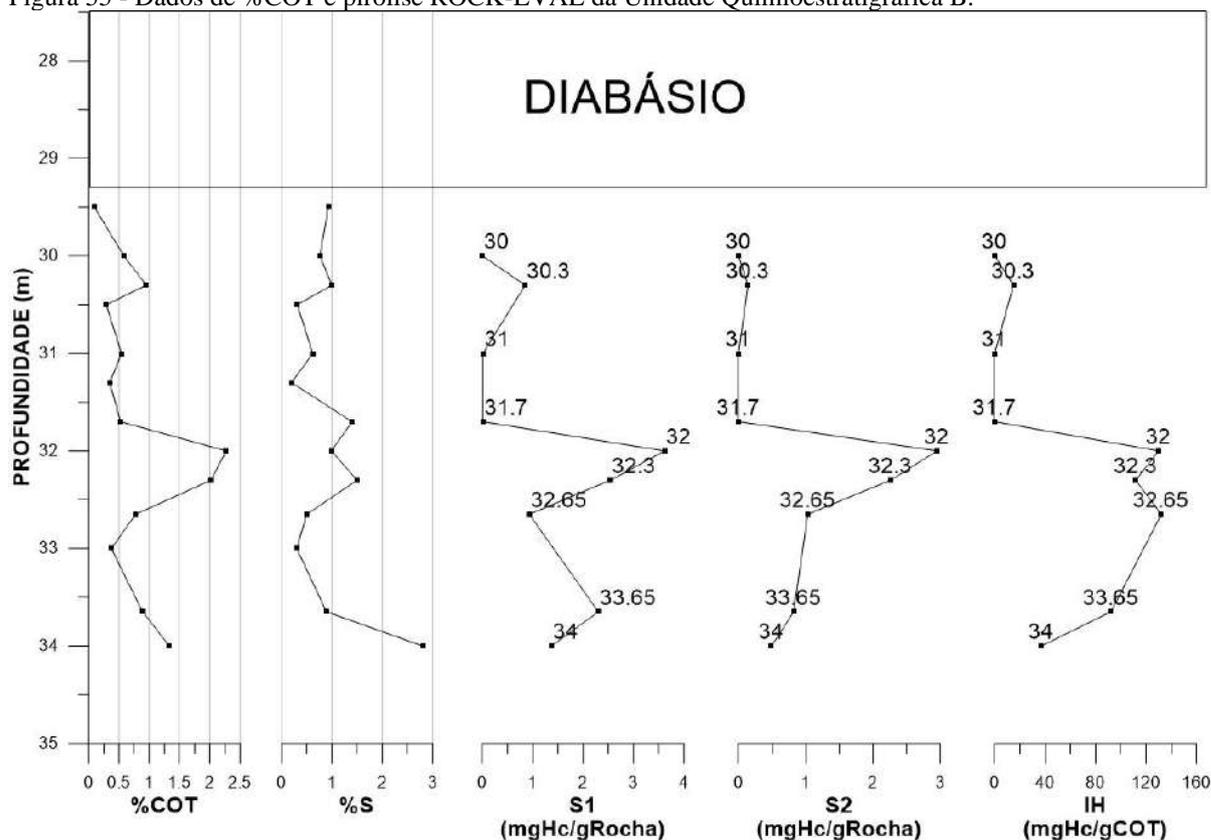
A passagem dos carbonatos brechados para as intercalações de carbonatos laminados com folhelhos e margas (32,65m), se manifesta pelos aumentos de %COT e %S. Isto provavelmente se relaciona com a intensa degradação da matéria orgânica a partir de eventos de exposição subaérea materializados no intervalo de calcário brechado. Sendo assim, esses aumentos atestam uma mudança das condições de deposição da matéria orgânica de ambiente óxico para anóxico.

Para o topo, as condições de deposição voltam a ser oxidantes novamente pelos decréscimos de %COT e %S, atestando que este ambiente é marcado por alternâncias de condições óxicas e anóxicas. A partir da profundidade de 30,3m, equivalente a uma distância de 0,5 vezes a espessura do diabásio, ocorre uma diminuição mais acentuada da %COT que pode ser atribuído ao severo efeito térmico da soleira.

### 11.3.2 Pirólise Rock-Eval

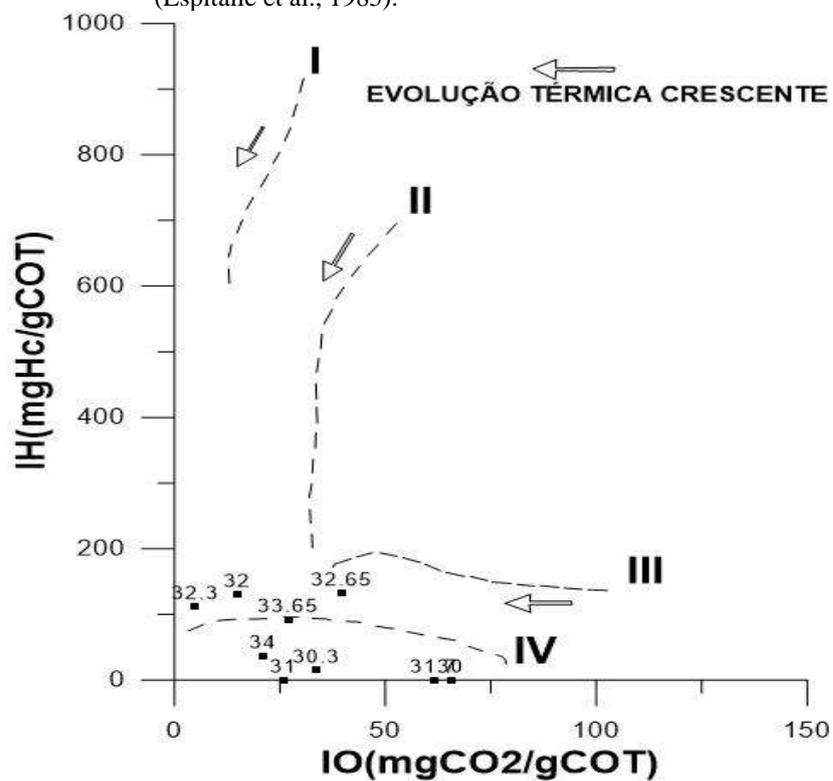
A variação das condições de deposição também é perceptível nos resultados de pirólise, mostrando baixíssimos valores de potencial gerador (S2) e índice de hidrogênio (IH) para os carbonatos brechados (Figura 55), condizentes com uma matéria orgânica intensamente oxidada e retrabalhada (Querogênio tipo IV, Figura 56), e ligeiros aumentos do S2 e IH nos carbonatos laminados intercalados com folhelhos e margas devido a melhoras na preservação da matéria orgânica (Figura 55).

Figura 55 - Dados de %COT e pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica B.



Fonte: O autor, 2017.

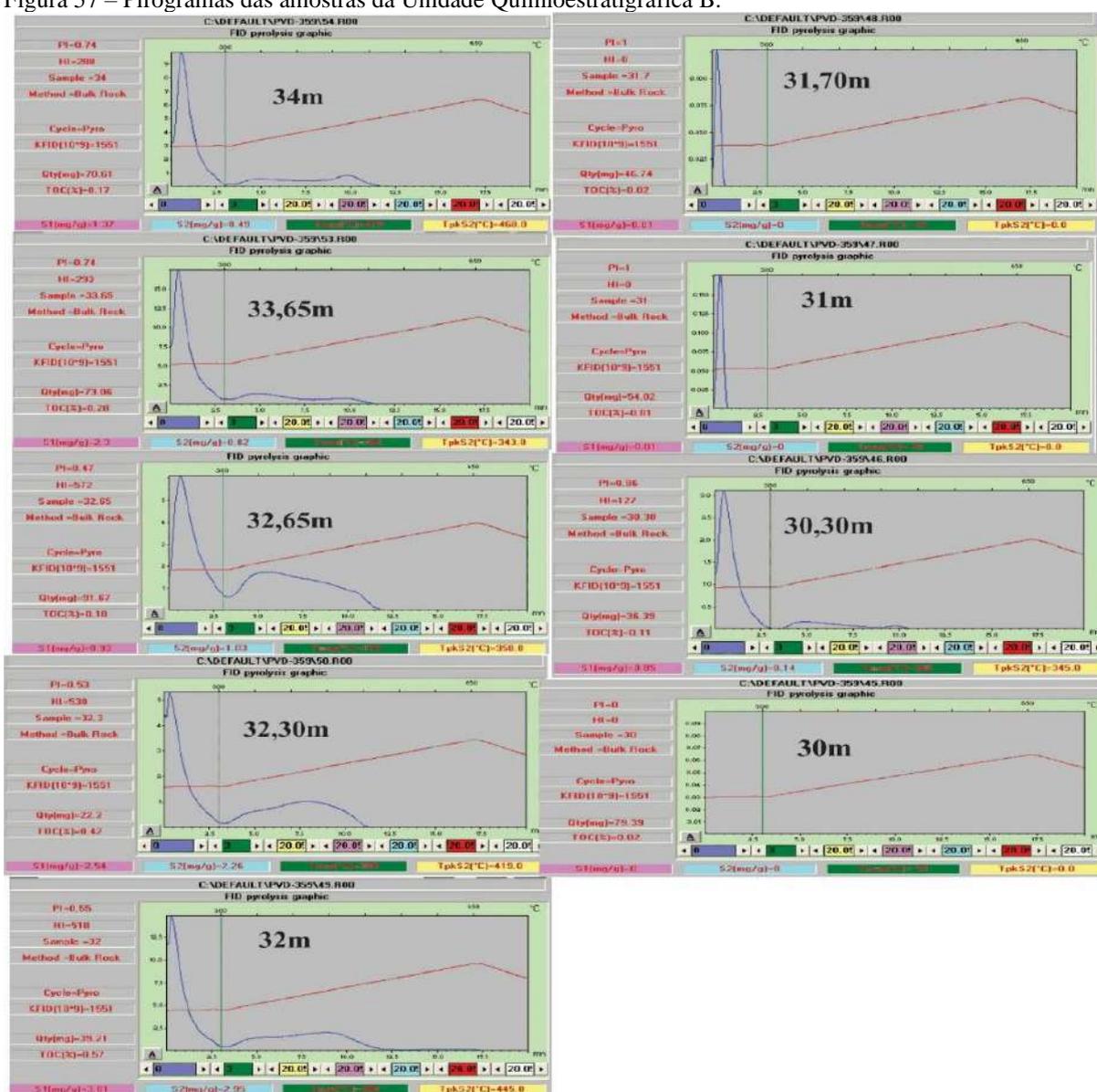
Figura 56 - Gráfico tipo van Krevelen da Unidade Quimioestratigráfica B (Espitalié et al., 1985).



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados também mostram o efeito térmico da intrusiva em todo o intervalo (~2,5 vezes a espessura da intrusiva), com os valores crescentes de S1 até a profundidade de 32m (~1,5 vezes a espessura do diabásio) marcando a máxima geração de hidrocarbonetos líquidos. A partir desta profundidade o efeito térmico se acentua bastante, com os valores de S1, S2 e IH chegando a praticamente zero devido ao esgotamento da liberação de hidrocarbonetos pela matéria orgânica com o início da fase de geração de gás. Os valores de T<sub>máx</sub> não foram utilizados na avaliação da matéria orgânica desta unidade devido as grandes disformidades dos picos S2, que causam valores errôneos para o T<sub>máx</sub> (Figura 57).

Figura 57 – Pirogramas das amostras da Unidade Quimioestratigráfica B.

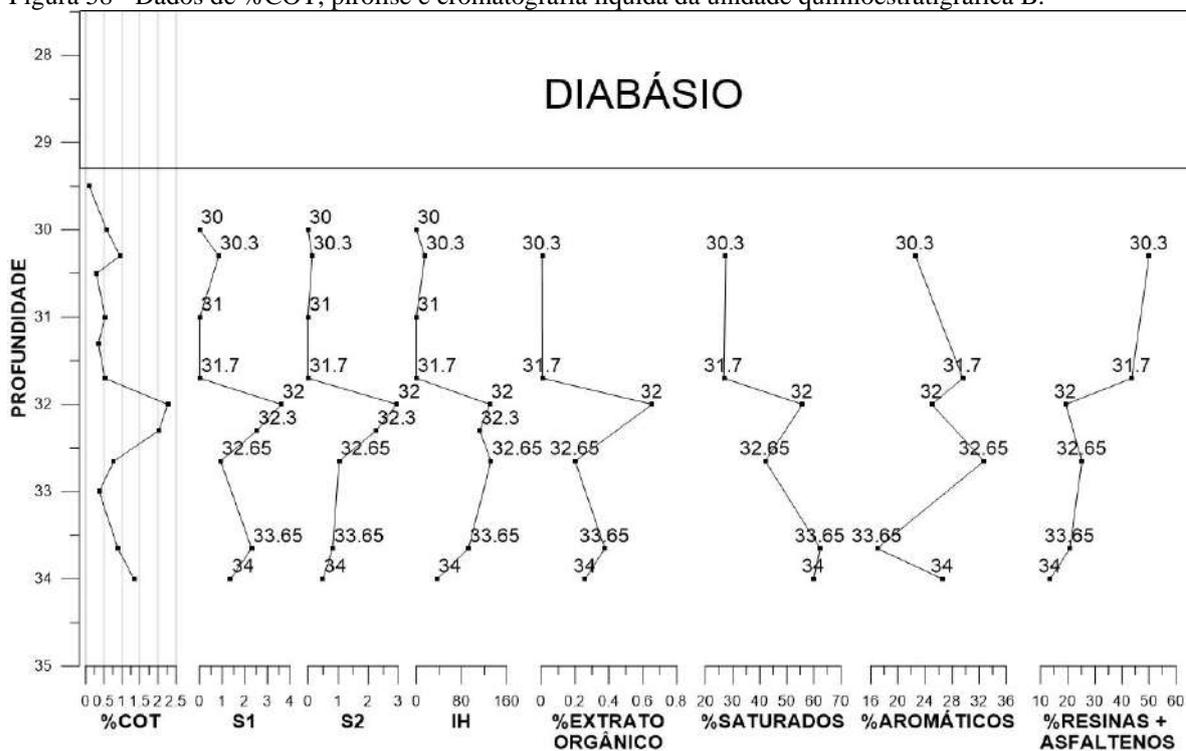


Fonte: O autor, 2017.

### 11.3.3 Cromatografia Líquida

Assim como verificado pelos resultados de pirólise, a máxima geração de hidrocarbonetos líquidos ocorre na profundidade de 32m (1,5x espessura do diabásio), como pode ser observado pelas máximas proporções de extrato orgânico (%EXTRATO ORGÂNICO) extraídos da rocha (Figura 58).

Figura 58 - Dados de %COT, pirólise e cromatografia líquida da unidade quimioestratigráfica B.



S1 = (mgHc/gRocha); S2 = (mgHc/gRocha) e IH = (mgHc/gCOT)

Fonte: O autor, 2017.

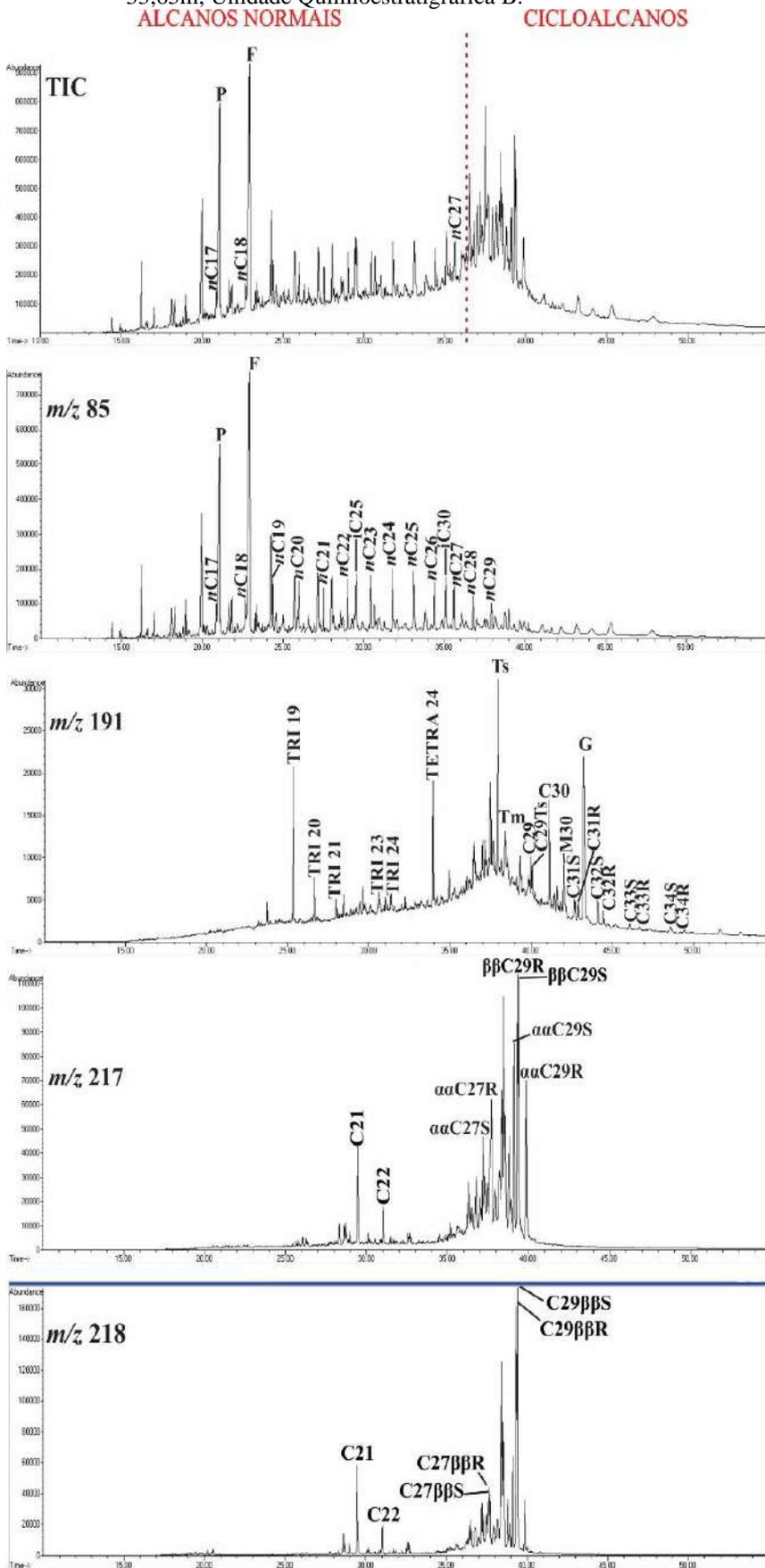
A partir desta profundidade, com o início da fase de geração de gás e consequente aumento térmico, ocorre um acréscimo acentuado das frações dos não-hidrocarbonetos (%RESINAS + ASFALTENOS) relativamente as frações dos hidrocarbonetos (%SATURADOS E %AROMÁTICOS). Isso ocorre porque os hidrocarbonetos mais leves (fase gasosa) não são recuperados durante a extração da matéria orgânica.

### 11.3.4 Biomarcadores

#### 11.3.4.1 Ambiente Depositional

As altas proporções dos alcanos ramificados pentametilicosano (iC25) e esqualano (iC30) com relação aos alcanos normais  $nC22$  e  $nC26$  (Altas razões  $iC25/nC22$  e  $iC30/nC26$ ) juntamente com as altas concentrações do gamacerano e tetracíclico C24 comparativamente ao hopano C30 (Altas razões  $G/C30$  e  $TETRA24/C30$ ), sobretudo na base da unidade, caracterizam um ambiente hipersalino (Figuras 59 e 60).

Figura 59 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 33,65m, Unidade Químioestratigráfica B.



**PROF.** = 33,65m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 0,89

%S = 0,89

%RI = 89

**PIRÓLISE:**

S1 = 2,30 mgHc/gRocha

S2 = 0,82 mgHc/gRocha

IH = 92,13 mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,72

P/nC17 = 6,27

F/nC18 = 8,13

iC25/nC22 = 1,40

iC30/nC26 = 1,11

nC17/nC27 = 0,71

**RAZÕES:**

TRI (19/23) = 7,90

TETRA24/TRI23 = 6,30

TRI/PENTA = 0,40

TETRA24/PENTA = 1,21

TS/(TS+TM) = 0,80

C29/C30 = 0,36

M30/C30 = 0,47

C31 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,51

C32 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,63

G/C30 = 1,55

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta$ R = 0,17

C29 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,54

C29( $\beta$ /( $\beta$ + $\alpha$ )) = 0,60

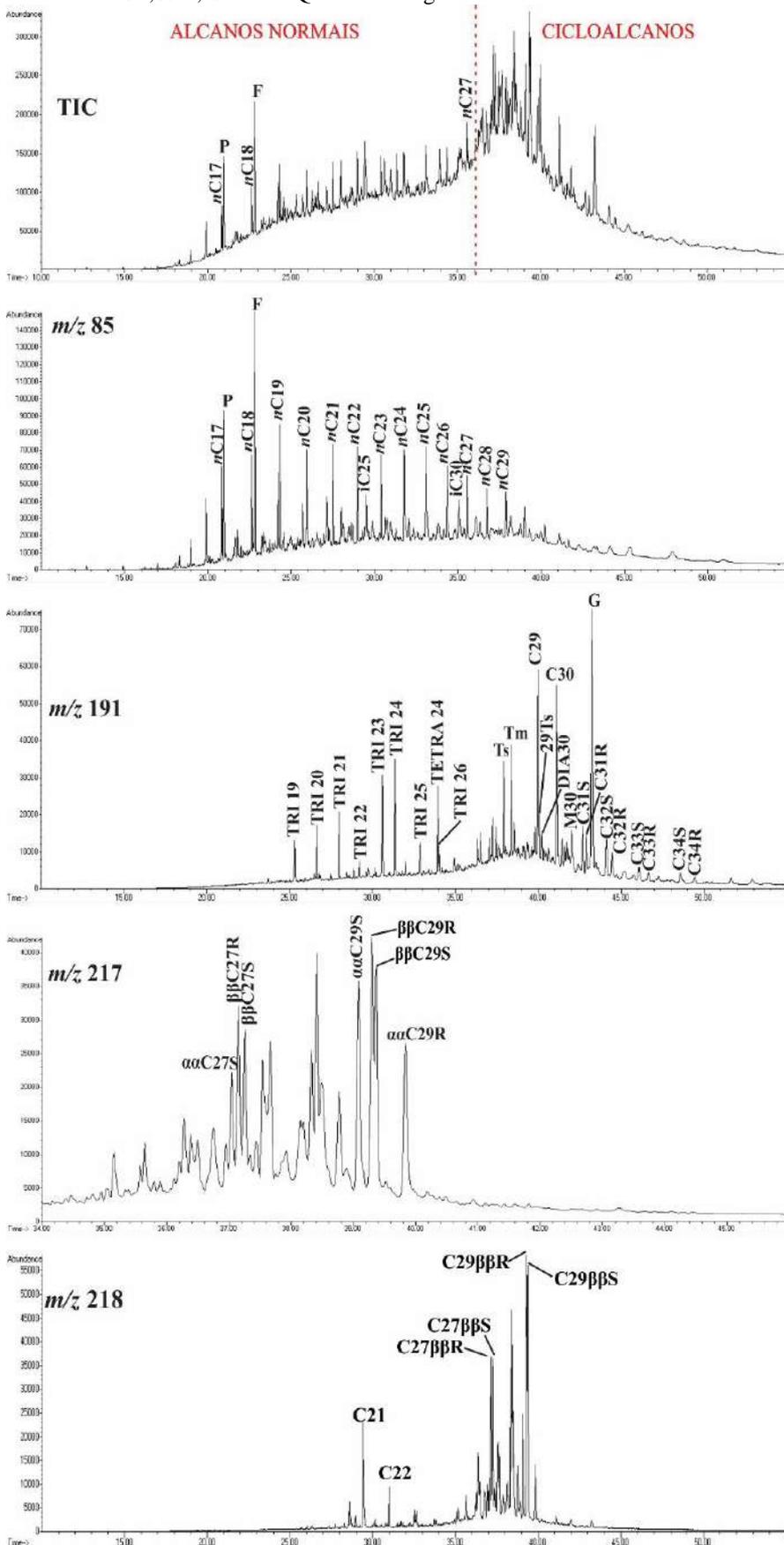
**RAZÕES:**

C27( $\beta$ (S+R))/

C29( $\beta$ (S+R)) = 0,13

Fonte: O autor, 2017.

Figura 60 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 32,65m, Unidade Quimioestratigráfica B.



**PROF.** = 32,65m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 0,78

%S = 0,50

%RI = 42

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,93 mgHc/gRocha

S2 = 1,03 mgHc/gRocha

IH = 132,05 mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,62

P/nC17 = 1,59

F/nC18 = 2,48

iC25/nC22 = 0,45

iC30/nC26 = 0,51

nC17/nC27 = 1,52

**RAZÕES:**

TRI (19/23) = 0,40

TETRA24/TRI23 = 0,88

TRI/PENTA = 0,58

TETRA24/PENTA = 0,48

TS/(TS+TM) = 0,43

C29/C30 = 1,02

M30/C30 = 0,19

C31 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,55

G/C30 = 1,43

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 0,14

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,57

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,57

**RAZÕES:**

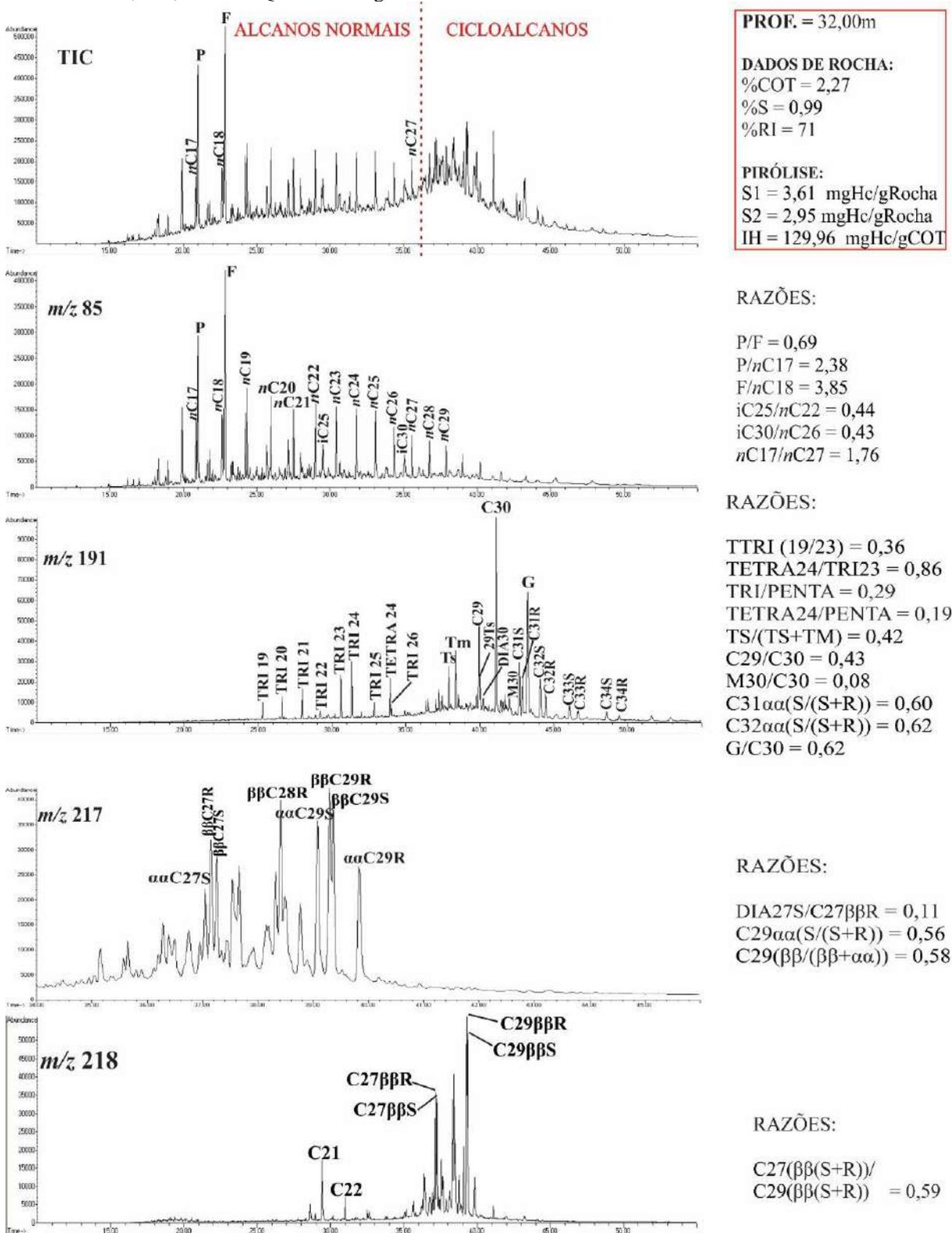
C27( $\beta\beta$ (S+R))/

C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,59

Fonte: O autor, 2017.

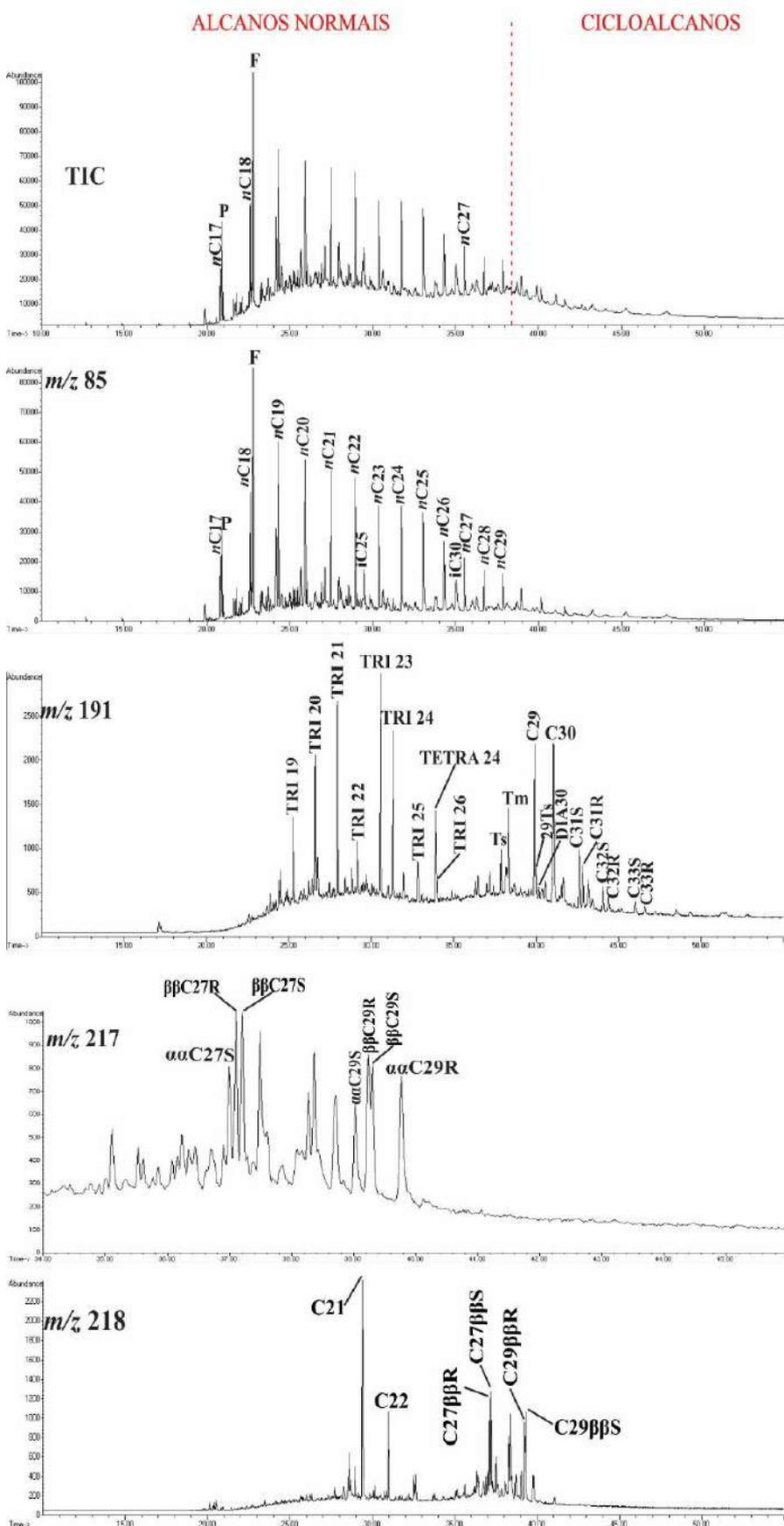
Para o topo nota-se uma gradativa diminuição dessas razões, que provavelmente indicam decréscimo de salinidade (Figuras 61 e 62).

Figura 61 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 32,00m, Unidade Quimioestratigráfica B.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 62 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 30,30m, Unidade Quimioestratigráfica B.



**PROF. = 30,30m**

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 0,95

%S = 1,00

%RI = 72

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,85 mgHc/gRocha

S2 = 0,14 mgHc/gRocha

IH = 14,74 mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,31

P/nC17 = 1,25

F/nC18 = 2,02

iC25/nC22 = 0,29

iC30/nC26 = 0,35

nC17/nC27 = 1,14

**RAZÕES:**

TRI (19/23) = 0,39

TETRA24/TRI23 = 0,38

TRI/PENTA = 1,41

TETRA24/PENTA = 0,58

TS/(TS+TM) = 0,34

C29/C30 = 0,96

C31 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,58

C32 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,60

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 0,18

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,41

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,55

**RAZÕES:**

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 1,19

Fonte: O autor, 2017.

#### 11.3.4.2 Matéria Orgânica

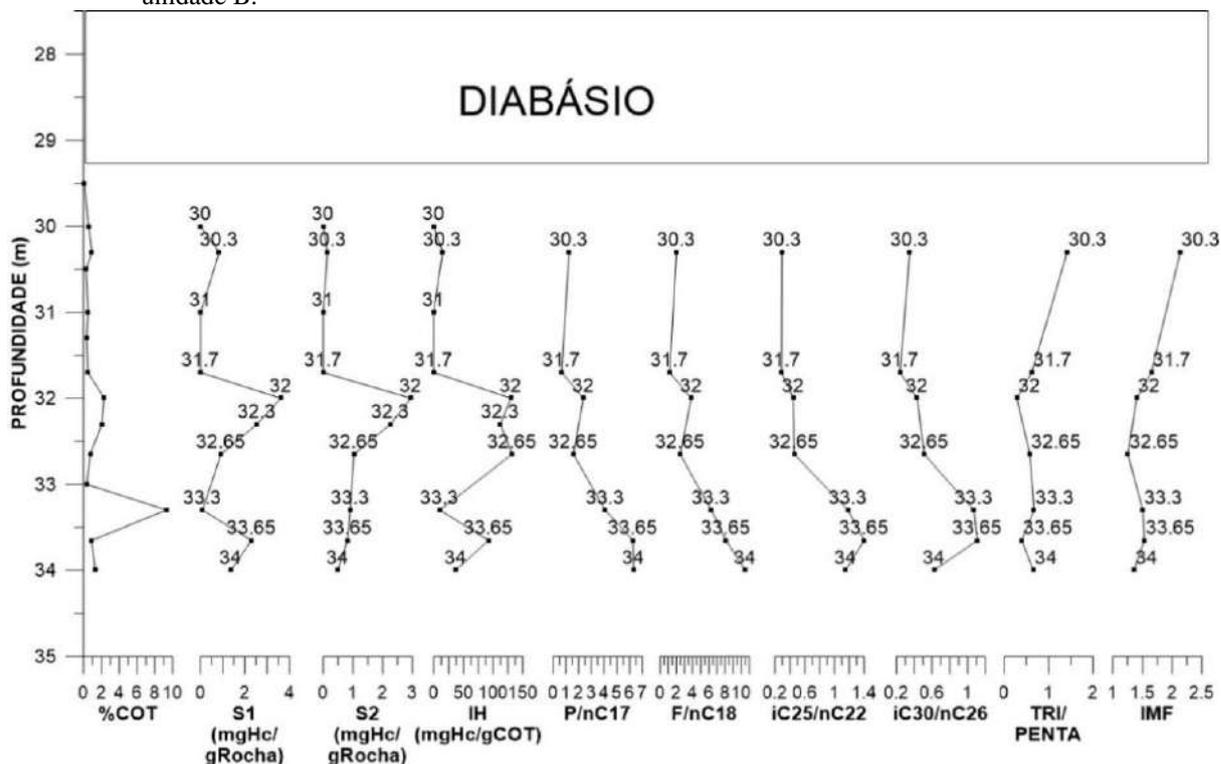
Assim como verificado na unidade A, as altas razões TRI19/TRI23, TETRA24/TRI23 juntamente com as baixas razões C27 $\beta\beta$ /C29 $\beta\beta$  na base da unidade indicam grande contribuição de vegetais (Figura 59). Além disso, ainda é possível verificar altas proporções dos moretanos relativamente aos hopanos (Altas razões M30/C30) que também são típicos desse tipo de matéria orgânica. Os baixos valores de %COT, %S, S<sub>2</sub> e IH (Figura 55), verificados na base são condizentes com este tipo de matéria orgânica que possui mais baixo potencial gerador e geralmente são depositadas em ambientes deposicionais oxidantes.

A partir da profundidade 33,30m é perceptível a mudança na distribuição citada acima, com decréscimos acentuados das razões TRI19/TRI23 e TETRA24/TRI23 e aumento da razão C27 $\beta\beta$ /C29 $\beta\beta$  indicando maior contribuição de matéria orgânica marinha (Figuras 60 a 62). Esta mudança na distribuição ocorre juntamente com os aumentos de %COT, %S, S<sub>2</sub> e IH (Figura 55), assinalando um enriquecimento no ambiente de matéria orgânica marinha com potencial gerador ligeiramente maior depositada em condições mais anóxicas. Sendo assim, atesta-se que da base para o topo da unidade ocorrem mudanças das condições de deposição da matéria orgânica e dos organismos contribuintes para a biomassa.

#### 11.3.4.3 Maturidade Térmica

A distribuição dos biomarcadores de evolução térmica mostram o efeito térmico da intrusiva em toda unidade, com altas razões C31 $\alpha\alpha$  (S/(S+R), C32 $\alpha\alpha$  (S/(S+R), C29 (S/(S+R)) e C29 ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) (Figuras 59 a 62). A grande diminuição das razões P/nC17, F/nC18, iC25/nC22, iC30/nC26 em direção ao diabásio (Figura 63), mostra a intensa influência térmica com preferência à geração dos alcanos normais sobre os alcanos ramificados.

Figura 63 – Resultados de %COT, pirólise e razões entre biomarcadores com significado de evolução térmica da unidade B.



$$\text{IMF} = (2\text{-METILFENANTRENO} + 3\text{-METILFENANTRENO}) / (1\text{-METILFENANTRENO} + 9\text{-METILFENANTRENO})$$

Fonte: O autor, 2017.

Assim como evidenciado pelos resultados de pirólise e cromatografia líquida, a partir da profundidade de 32m (1,5 vezes a espessura do diabásio) nota-se que a influência térmica se torna bem mais intensa. Isso é verificado pela diminuição acentuada dos cicloalcanos com relação aos alcanos normais (Figuras 61 e 62), assim como o grande predomínio dos tricíclicos relativamente aos pentacíclicos (altas razões TRI/PENTA). Cabe ressaltar que para quantificação da razão TRI/PENTA na base da unidade, utilizou-se o segundo pico de maior intensidade dos tricíclicos com o objetivo de se evitar que a grande proporção do tricíclico C19 atribuído ao efeito de fonte interferisse na avaliação da evolução térmica.

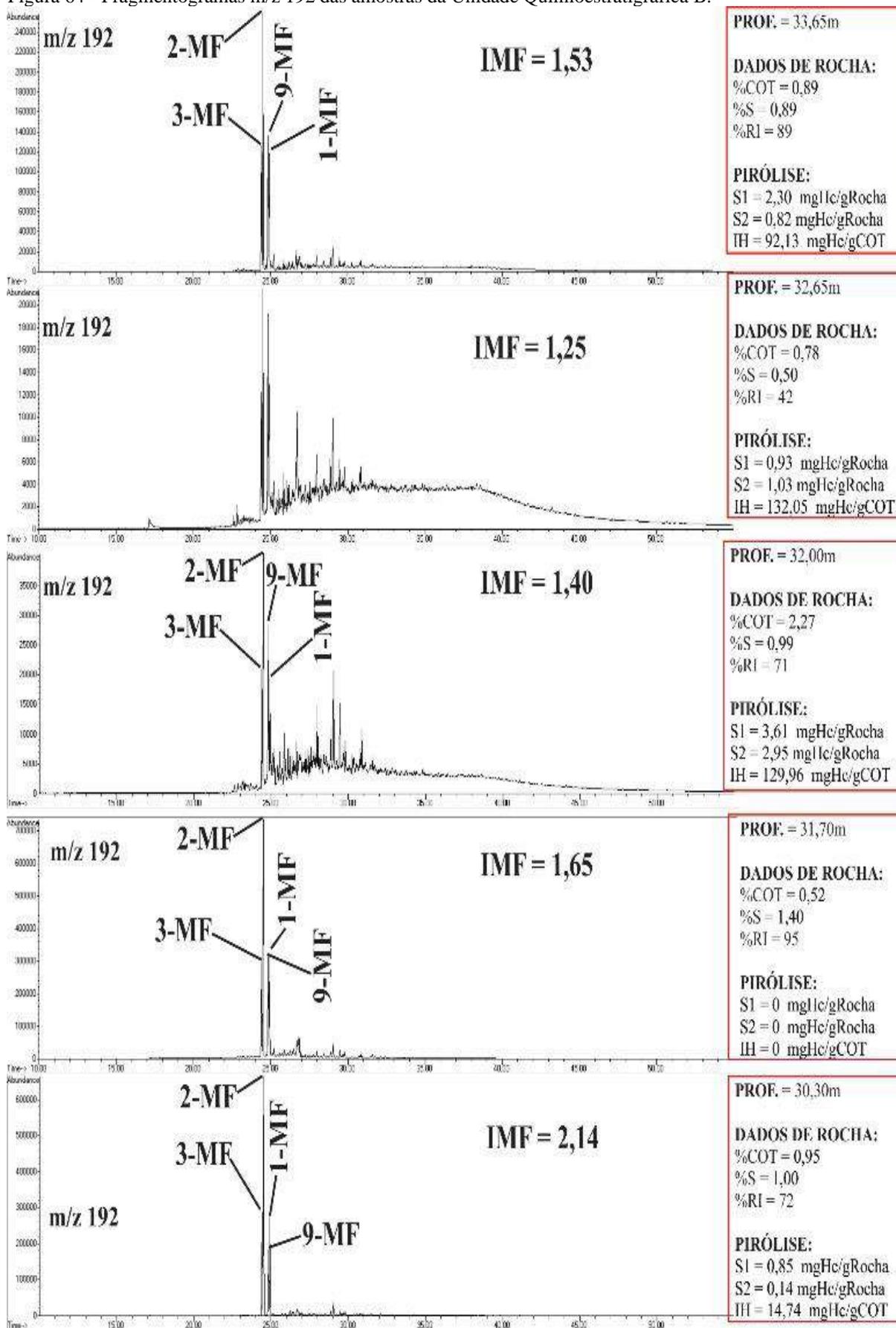
Verifica-se ainda na base da unidade, que os valores extremamente altos principalmente das razões  $T_s/(T_s+T_m)$ ,  $C32\alpha\alpha$  ( $S/(S+R)$ ) e  $C29$  ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ), aliado a proporção dos tricíclicos equivalente à metade dos pentacíclicos ( $\text{TRI/PENTA} = \sim 0,5$ ), característicos de alta maturidade térmica, não estão condizentes com as altas abundâncias dos cicloalcanos com relação aos alcanos (Figuras 59 e 63). Esta evidência se relaciona a prováveis misturas entre biomarcadores com assinaturas geoquímicas imaturas da base desta unidade com biomarcadores de zonas maduras, que migraram através das diversas falhas e fraturas presentes nesta região. Além disso, a mistura citada pode também estar relacionada à migração de hidrocarbonetos vertical para

baixo do topo da unidade para regiões de alívio de pressão na base da unidade, como consequência do processo de intrusão do diabásio (Araújo et al. 2000).

#### 11.3.5 Distribuição dos metilfenantrenos

Também evidenciam a grande evolução térmica da unidade pela maior proporção dos 2-metilfenantrenos e 3-metilfenantrenos comparados as proporções dos 1-metilfenantrenos e 9-metilfenantrenos (Figura 64). Como consequência do aumento da influência térmica, os valores do índice de metilfenantrenos (IMF) tendem a aumentar para o topo. Este índice aumenta consideravelmente a partir de 32m (1,5 vezes a espessura do diabásio), mostrando sua grande utilização em níveis severos de maturidade (Figura 63). Altos valores de IMF verificados na base da unidade (Figuras 59 e 64), reforçam ainda mais a já sugerida possível migração de betume do halo térmico em direção a regiões de alívios de pressão afastadas da intrusiva.

Figura 64 - Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica B.

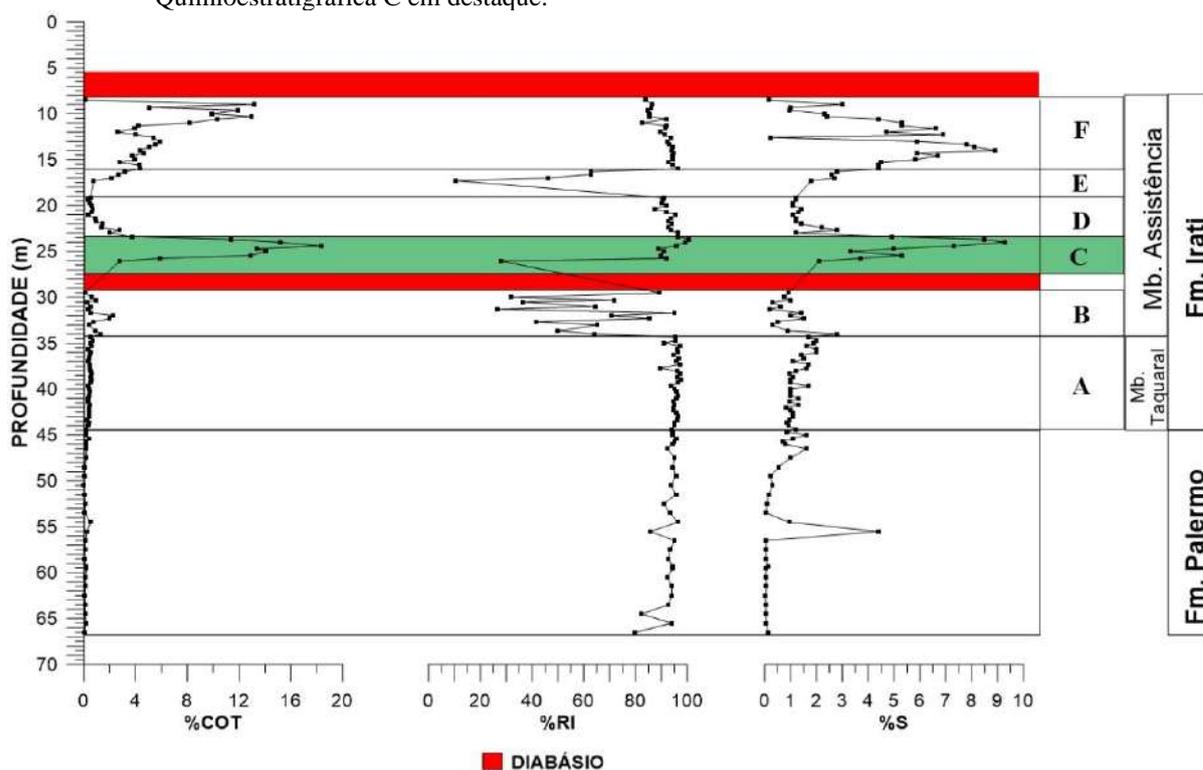


Fonte: O autor, 2017.

### 11.4 Unidade Quimioestratigráfica C

Esta unidade é constituída de folhelho preto com altos teores de carbono orgânico (Figuras 65 e 66).

Figura 65 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica C em destaque.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 66 - Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica C em destaque.



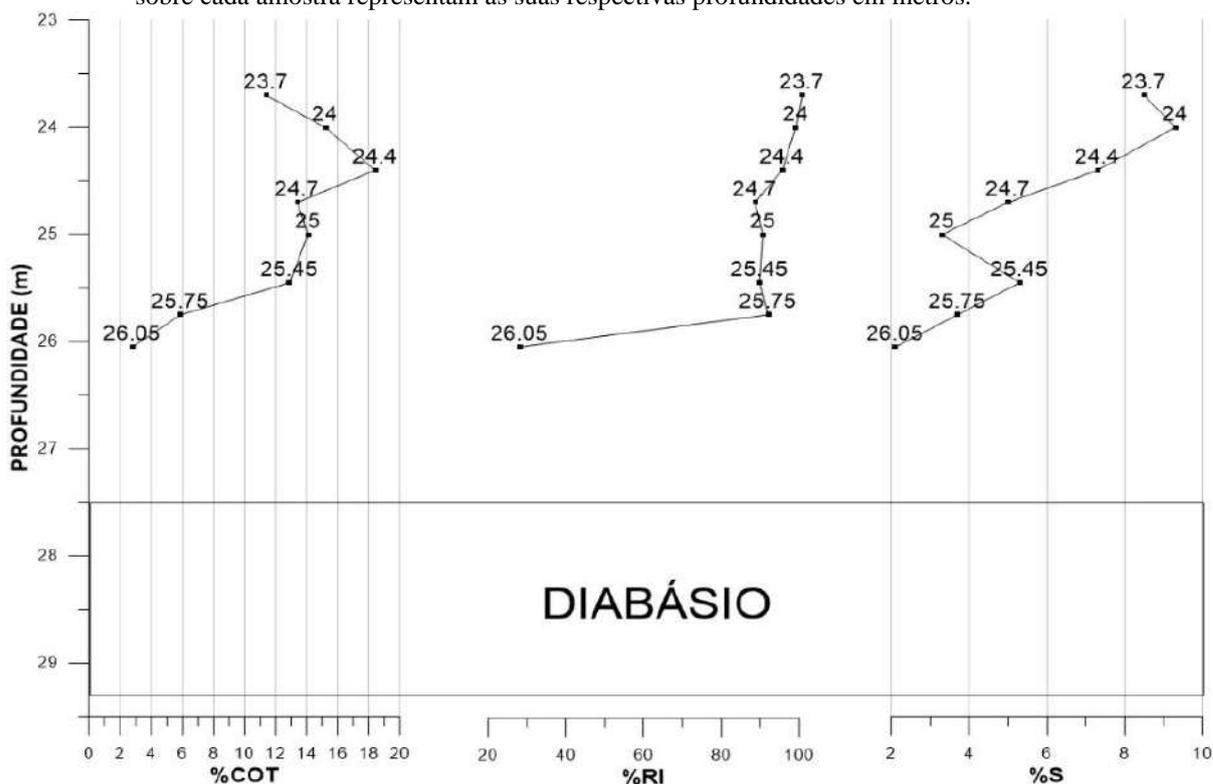
Fonte: O autor, 2017.

#### 11.4.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

Os teores de carbono orgânico total (%COT) e enxofre total (%S) são mais elevados que as unidades pretéritas, variando de 2,79 a 18,40 e 2,10 a 9,30, respectivamente. Esta unidade é constituída de folhelhos (%RI > 80) com um nível centimétrico de carbonato (%RI = 28) situado na base.

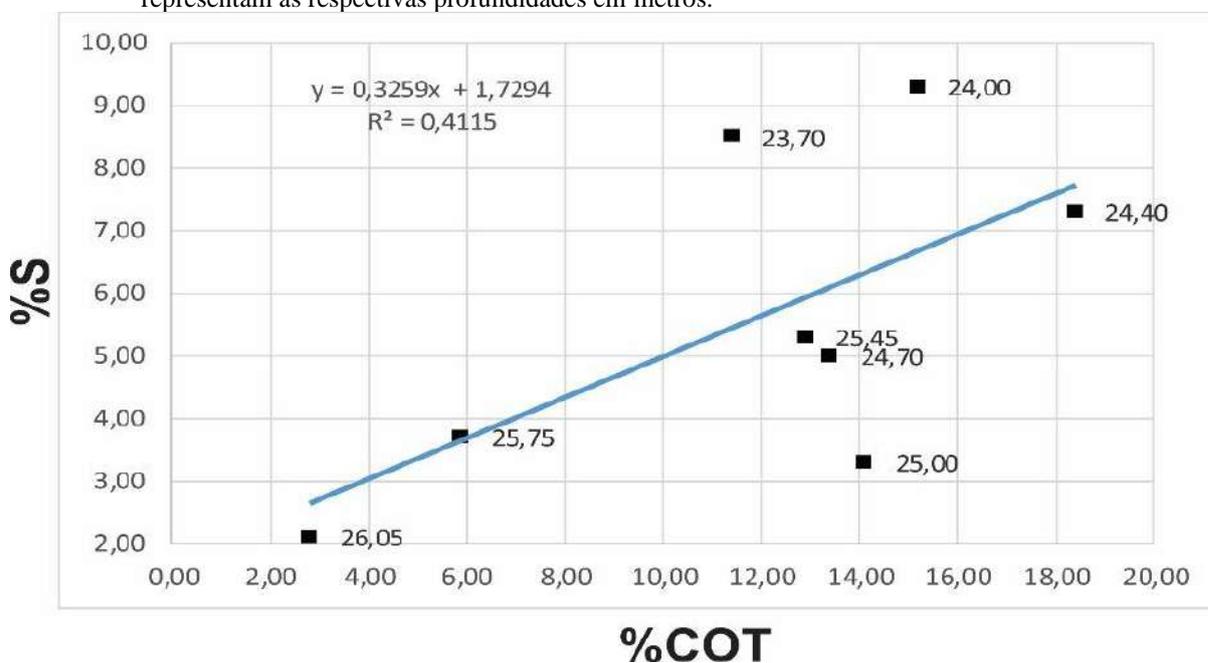
Nota-se aumentos concomitantes de %COT e %S para o topo da unidade (Figura 67), em resposta as condições de extrema anoxia que se estabeleceram durante a deposição da matéria orgânica no ambiente deposicional, tendo em vista os teores exacerbados de carbono e enxofre. A figura 68 mostra que existe uma correlação razoável ( $R^2 = 0,41$ ) entre o carbono e o enxofre.

Figura 67 - Figura 3 - Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica C. Os valores sobre cada amostra representam as suas respectivas profundidades em metros.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 68 - Correlação entre os teores de carbono orgânico e enxofre total. Os valores ao lado de cada amostra representam as respectivas profundidades em metros.

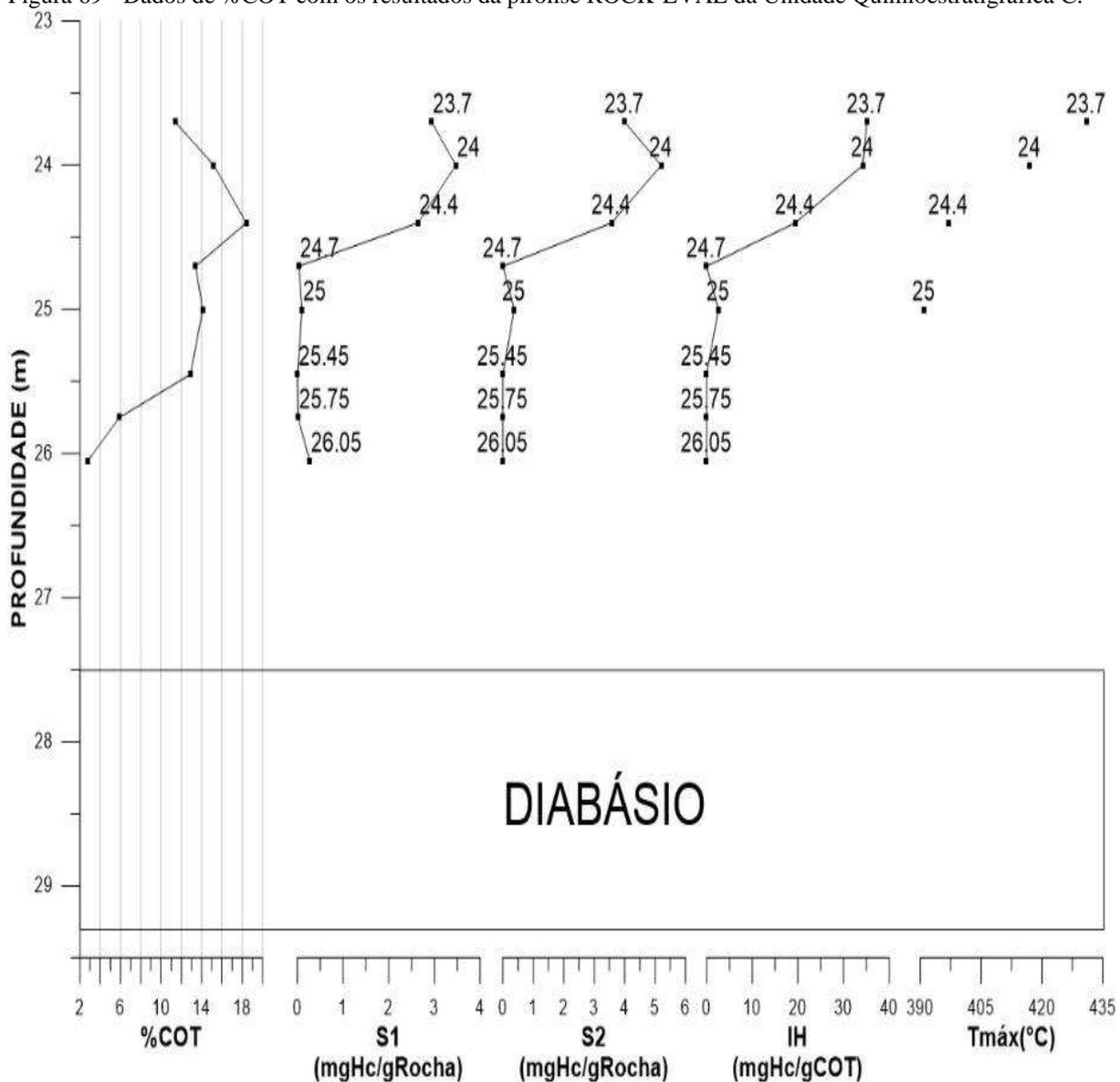


Fonte: O autor, 2017.

### 11.4.2 Pirólise Rock-Eval

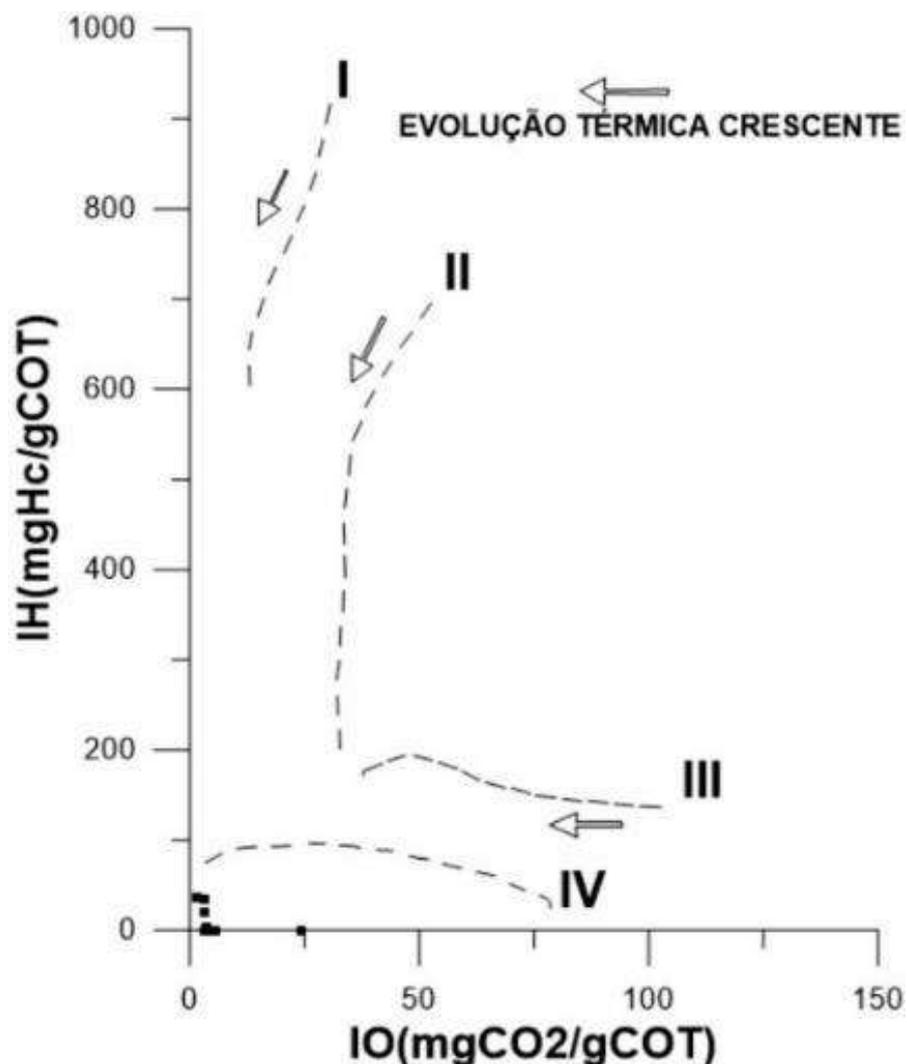
Os valores de S2 e IH praticamente zerados até a profundidade equivalente a 1,5 vezes a espessura da intrusiva mostra o total esgotamento da matéria orgânica pelo intenso processo de geração ocorrido (Figura 69 e 70).

Figura 69 - Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica C.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 70 - Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Químioestratigráfica C (Modificado de Espitalié et al. 1985).



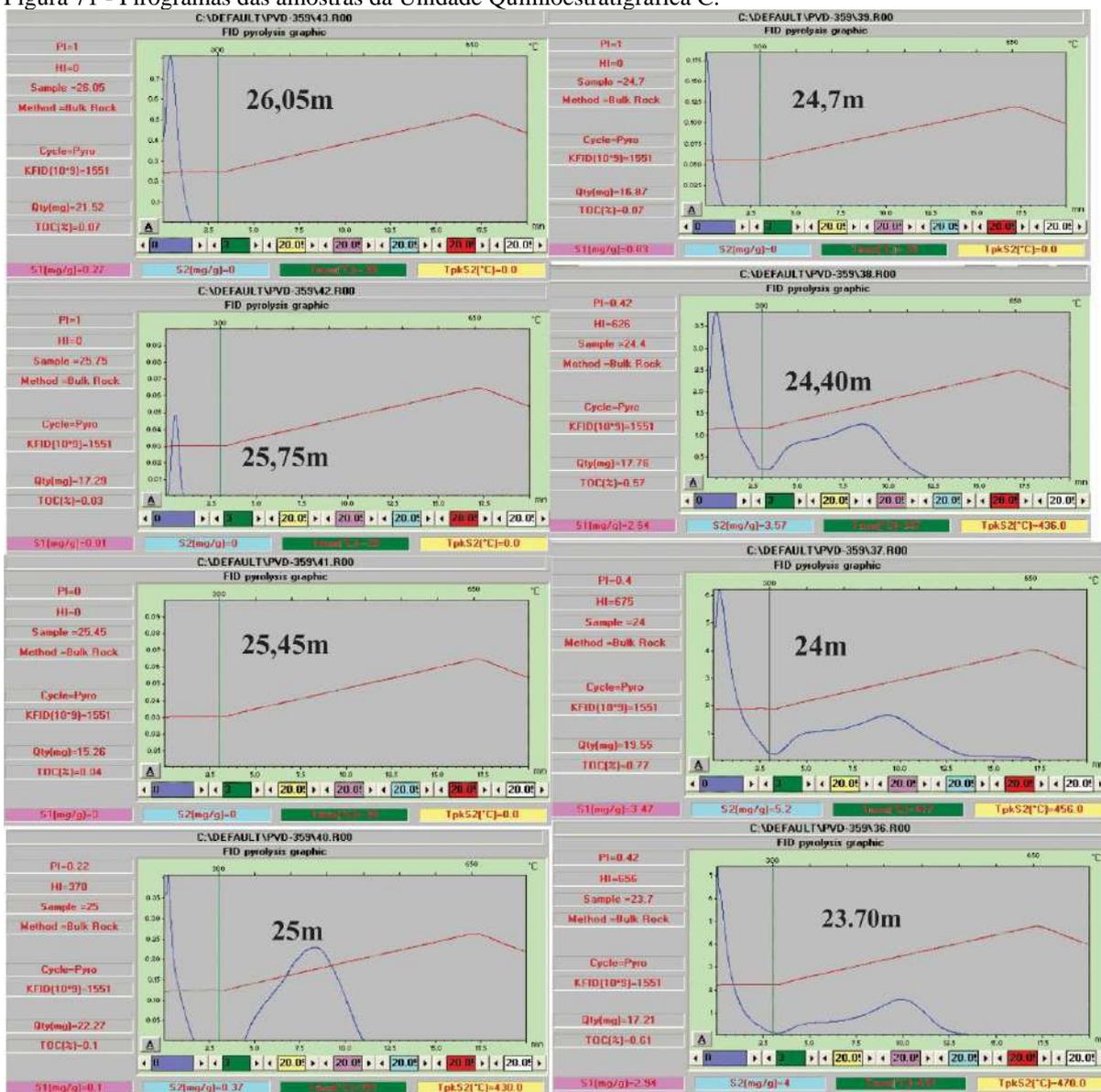
Fonte: O autor, 2017.

Os valores de S1 praticamente zerados também nessas profundidades evidenciam a fase de geração de gás, não sendo possível a quantificação dos hidrocarbonetos mais leves pelo processo de extração da matéria orgânica.

A partir dessa profundidade os valores de S1, S2 e IH tem ligeiro aumento devido a diminuição desse efeito térmico. Porém, esses valores continuam extremamente baixos se comparados com os altos valores de %COT e %S mostrando um grande efeito ainda. Este efeito térmico excessivo, que ultrapassa a 2 vezes a espessura da intrusiva pode ser indicativo da provável presença outros corpos intrusivos nas adjacências do poço.

Assim como na unidade B, os dados de T<sub>máx</sub> não são confiáveis devido à má formação do pico S2 na análise de pirólise (figura 71).

Figura 71 - Pirogramas das amostras da Unidade Quimioestratigráfica C.

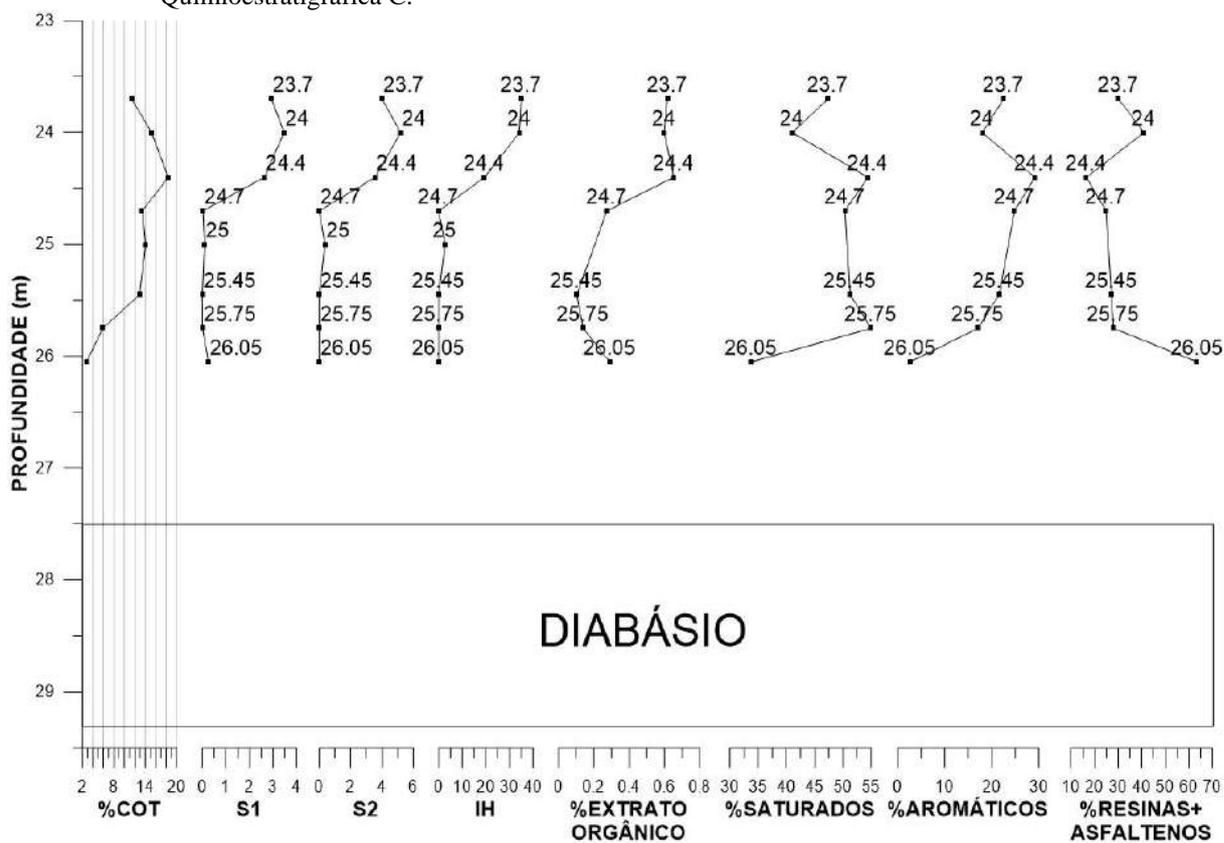


Fonte: O autor, 2017.

### 11.4.3 Cromatografia Líquida

Os dados de cromatografia líquida também mostram que o maior efeito térmico mais severo da soleira de diabásio ocorre até a profundidade de 24,70m, a partir da qual ocorre um aumento da porcentagem de extrato orgânico (%EXTRATO ORGÂNICO) (Figura 72).

Figura 72 - Resultados das análises de carbono orgânico, pirólise e cromatografia líquida da Unidade Quimioestratigráfica C.



S1 = (mgHc/gRocha); S2 = (mgHc/gRocha) e IH = (mgHc/gCOT)  
 Fonte: O autor, 2017.

O alto conteúdo das resinas e asfaltenos juntamente com as baixas proporções dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos verificado na amostra mais próxima da soleira de diabásio (26,05m, 0,80 vezes a espessura do diabásio) mostra a maior severidade da temperatura, com o extrato orgânico possivelmente relacionado a um resíduo após a geração e migração de hidrocarbonetos líquidos.

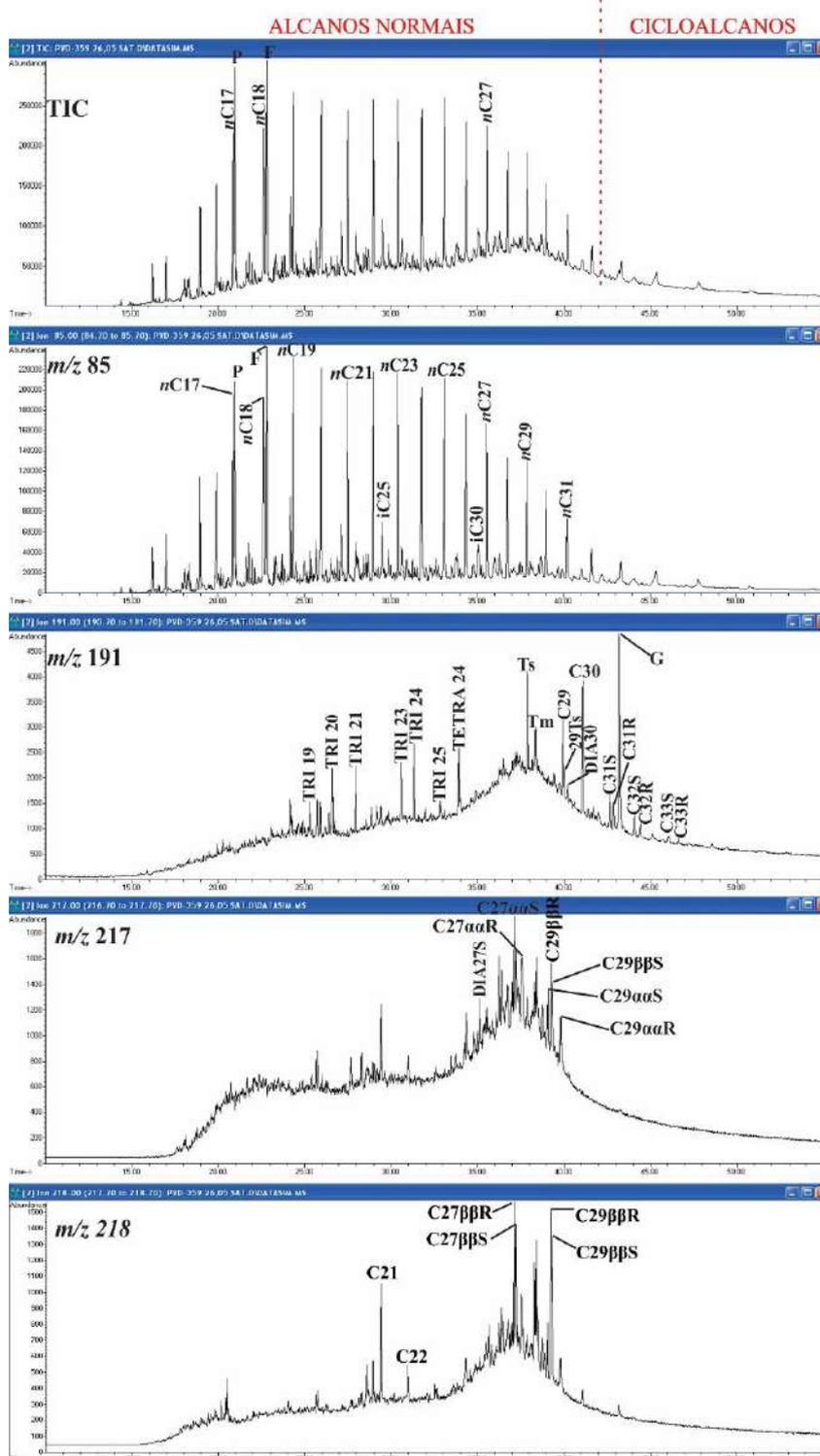
#### 11.4.4 Biomarcadores Saturados

##### 11.4.4.1 Ambiente Depositional

As baixas razões  $iC_{25}/nC_{22}$ ,  $iC_{30}/nC_{26}$  e  $G/C_{30}$  caracterizam de maneira geral um ambiente deposicional de salinidade normal. A amostra na profundidade de 26,05m, que representa um nível carbonático (%RI = 28), difere das demais amostras, pois apresenta as

razões citadas acima em altas concentrações além de apresentar altos níveis do terpano tetracíclico 24 e hopano C29 com relação ao hopano C30 (Altas razões TETRA24/C30 e C29/C30) que indicam conjuntamente um ambiente hipersalino (Figura 73).

Figura 73 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$ ) da amostra 26,05m, Unidade Quimioestratigráfica C.



PROF. = 26,05m

DADOS DE ROCHA:

%COT = 2,79

%S = 2,10

%RI = 28

PIRÓLISE:

S1 = 0,27 mgHc/gRocha

S2 = 0 mgHc/gRocha

IH = 0 mgHc/gCOT

RAZÕES:

P/F = 0,87

P/nC17 = 1,07

F/nC18 = 1,27

iC25/nC22 = 0,27

iC30/nC26 = 0,19

nC17/nC27 = 1,23

RAZÕES:

TRI/PENTA = 0,57

TETRA24/PENTA = 0,49

TS/(TS+TM) = 0,72

C29/C30 = 0,57

C31 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,57

C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,61

G/C30 = 1,46

RAZÕES:

DIA27S/C27 $\beta$ R = 0,23

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,55

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,60

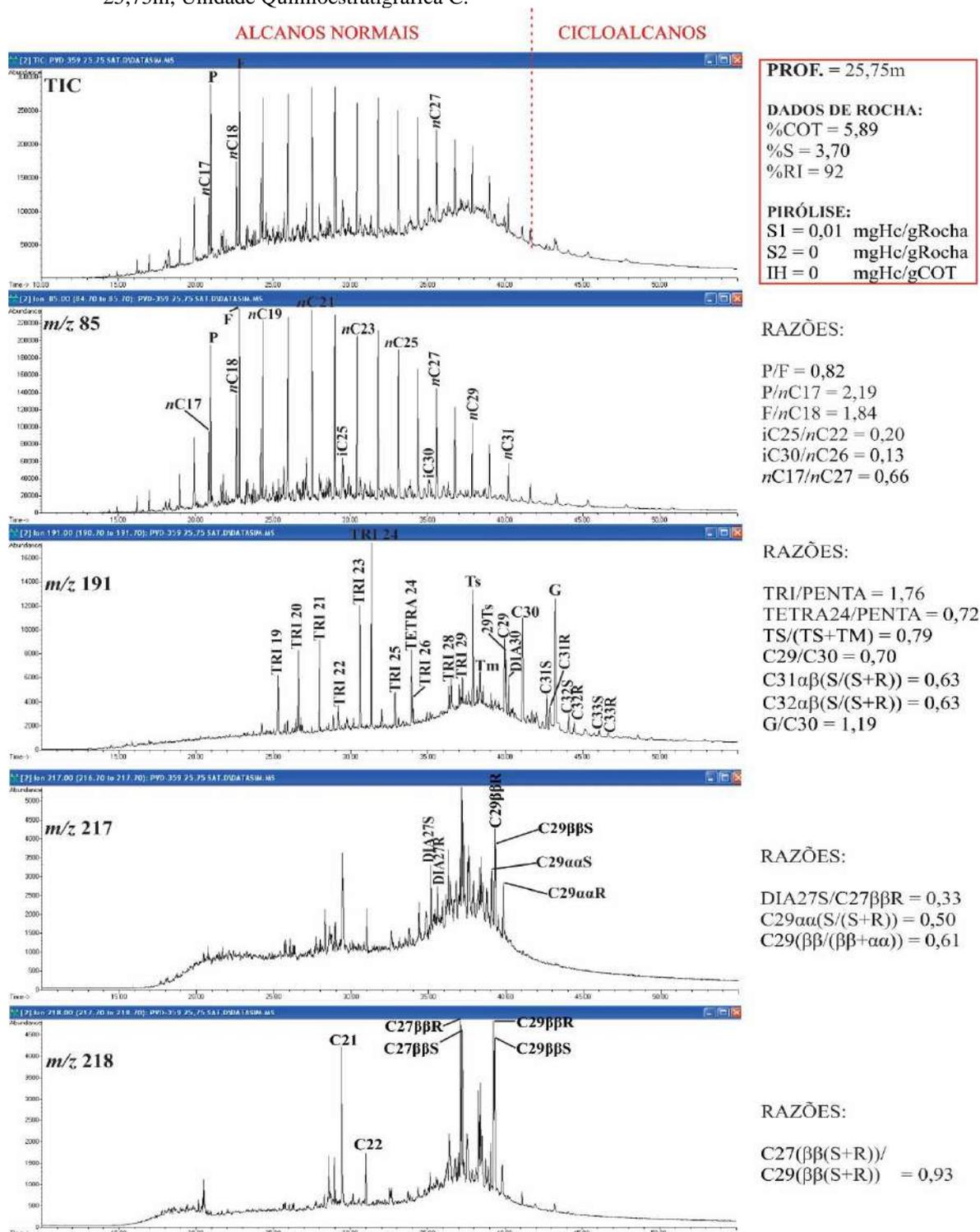
RAZÕES:

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,83

Fonte: O autor, 2017.

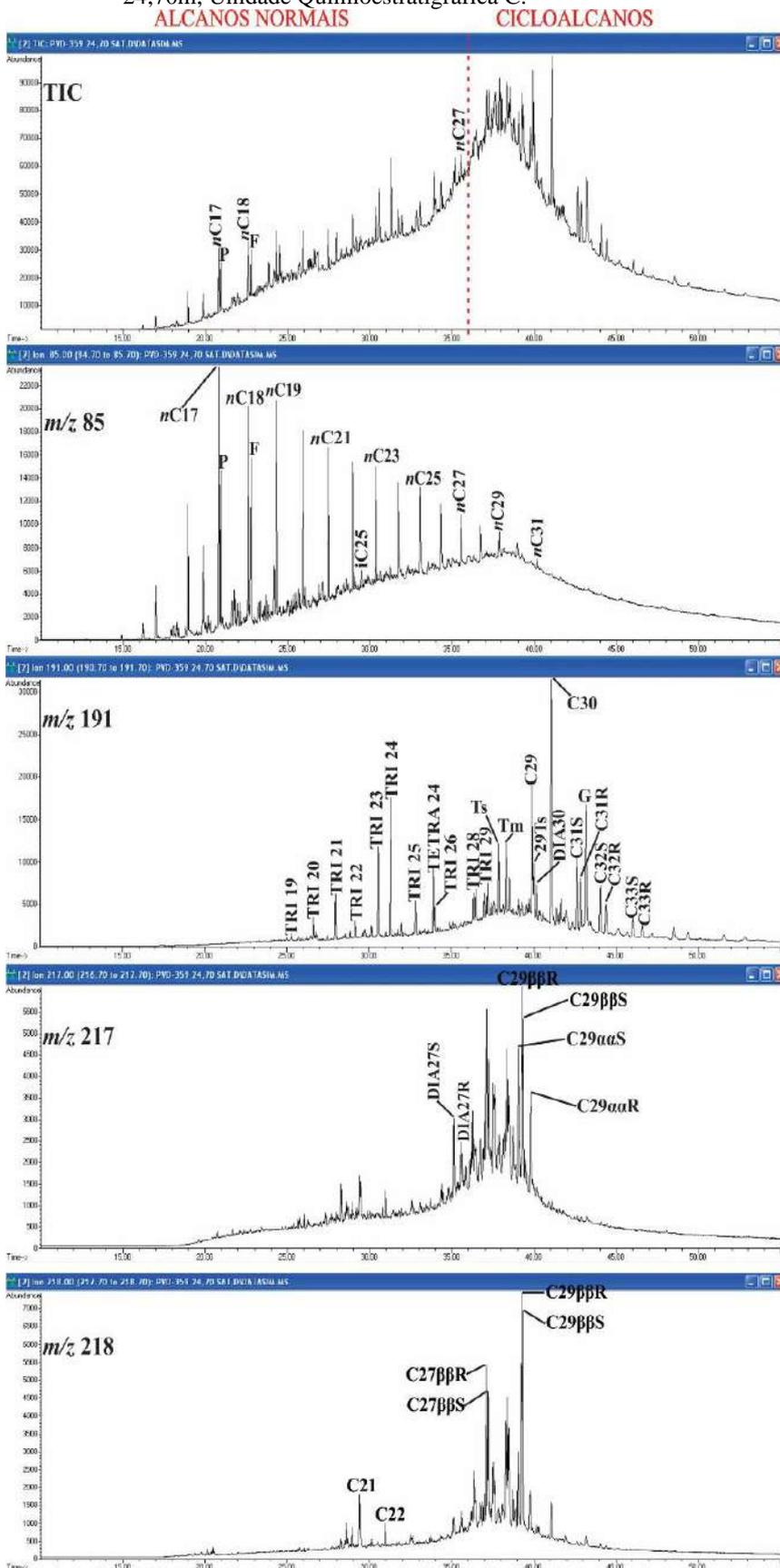
Uma característica bem marcante desta unidade é o predomínio do terpano tricíclico C24 (TRI24) sobre os demais tricíclicos (Figuras 73 a 75), sendo esta particularidade provavelmente relacionada principalmente à fonte de matéria orgânica oriunda desse ambiente particular.

Figura 74 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 25,75m, Unidade Quimioestratigráfica C.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 75 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$ ) da amostra 24,70m, Unidade Quimioestratigráfica C.



**PROF.** = 24,70m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 13,40

%S = 5,00

%RI = 89

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,03 mgHc/gRocha

S2 = 0 mgHc/gRocha

IH = 0 mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,96

P/nC17 = 0,60

F/nC18 = 0,76

iC25/nC22 = 0,06

iC30/nC26 = 0,11

nC17/nC27 = 5,21

**RAZÕES:**

TRI/PENTA = 0,57

TETRA24/PENTA = 0,26

TS/(TS+TM) = 0,50

C29/C30 = 0,53

C31αβ(S/(S+R)) = 0,58

C31αβ(S/(S+R)) = 0,61

G/C30 = 0,50

**RAZÕES:**

DIA27S/C27ββR = 0,28

C29αα(S/(S+R)) = 0,59

C29(ββ/(ββ+αα)) = 0,61

**RAZÕES:**

C27(ββ(S+R))/

C29(ββ(S+R)) = 0,62

Fonte: O autor, 2017.

#### 11.4.4.2 Matéria Orgânica

As baixas razões TRI19/TRI23, TETRA24/TRI23 juntamente com altas razões C27 $\beta\beta$ (S+R)/C29 $\beta\beta$ (S+R) caracterizam uma grande contribuição de matéria orgânica de algas marinhas para a unidade (Figuras 73 a 75).

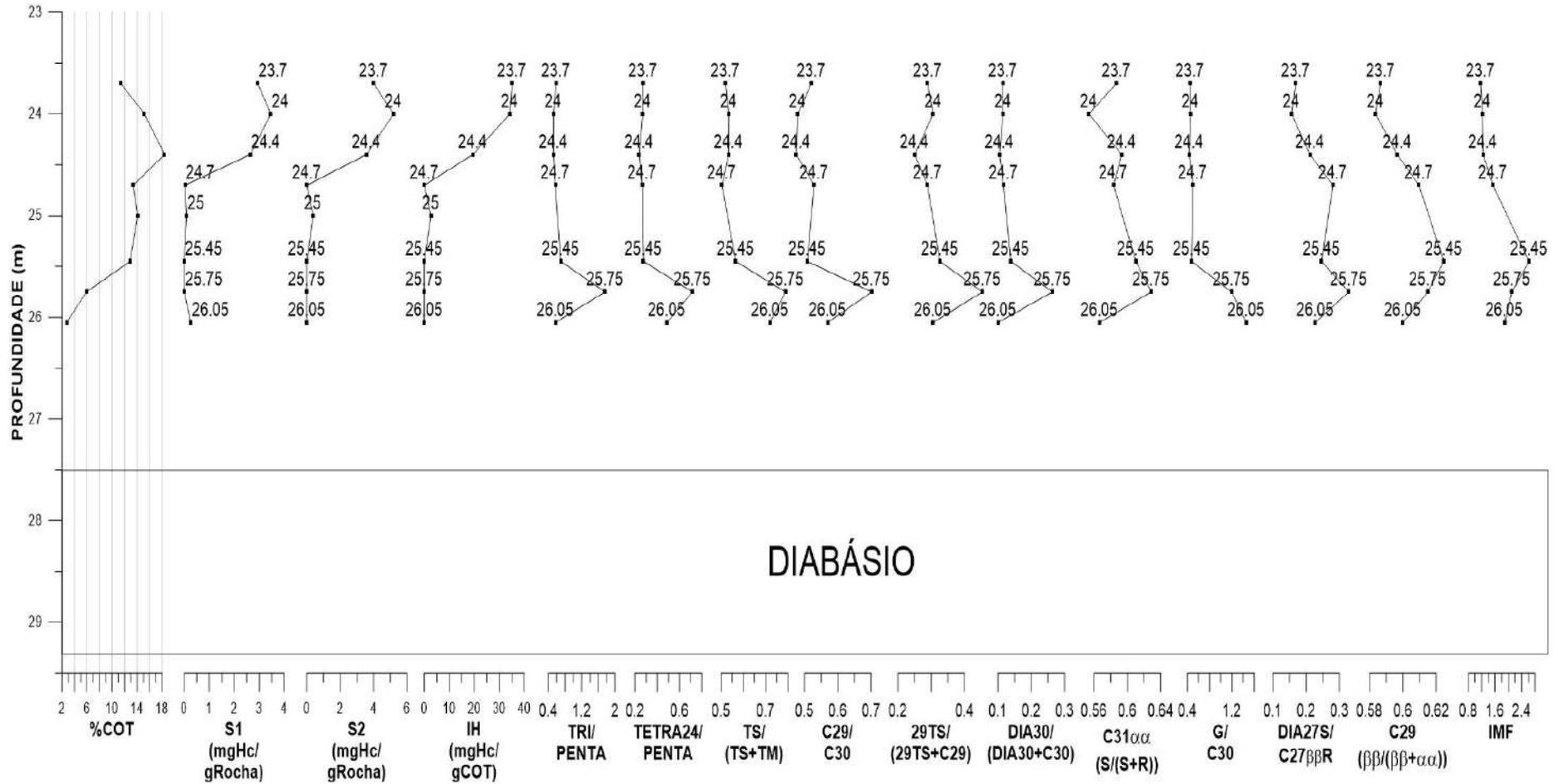
Nesta unidade, o esterano C29 possivelmente não se relaciona a matéria orgânica de vegetais superiores, pois de maneira geral a distribuição dos biomarcadores não possui características que suportem a contribuição de tais organismos. Fontes como diatomáceas, algas e cianobactérias já foram sugeridos para este esterano.

#### 11.4.4.3 Maturidade Térmica

Assim como na unidade B, é possível notar o efeito térmico da intrusiva em toda unidade devido as altas razões C31 $\alpha\alpha$  (S/(S+R)), C32 $\alpha\alpha$  (S/(S+R)), C29 (S/(S+R)) e C29 ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) (Figuras 73 a 75).

A distribuição dos biomarcadores também mostra que existe uma maior influência térmica na base da unidade principalmente em uma profundidade equivalente a uma vez a espessura da intrusiva, onde ocorrem razões mais elevadas de TRI/PENTA, Ts/(Ts+Tm), C31 $\alpha\alpha$  (S/(S+R)), C29 ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) e DIA27S/C27 $\beta\beta$ R (Figuras 76). A maior intensidade do efeito também faz com que os compostos de maior resistência térmica se elevem com relação aos menos resistentes, como evidenciado pelas altas razões TETRA/PENTA, C29/C30, 29TS/(29TS+C29), e DIA30/(DIA30+C30) (Figuras 73, 74 e 76). Nota-se também uma alta abundância dos esteranos de baixo peso molecular, principalmente o C21 (m/z 217 e m/z 218), que certamente se relaciona com essa maior influência. O elevado conteúdo de gamacerano (G) sobre o hopano C30 (C30) também pode estar relacionado com a alta maturidade térmica no folhelho na porção basal da unidade, sendo desta forma sua alta concentração relacionada também a sua maior resistência à degradação térmica (Figura 74). Todas as razões citadas acima diminuem para o topo como reflexo principalmente da diminuição da influência térmica (Figura 76).

Figura 76 - Resultados de carbono orgânico e pirólise com razões entre biomarcadores evidenciando o efeito da maturidade térmica na Unidade Quimioestratigráfica C.



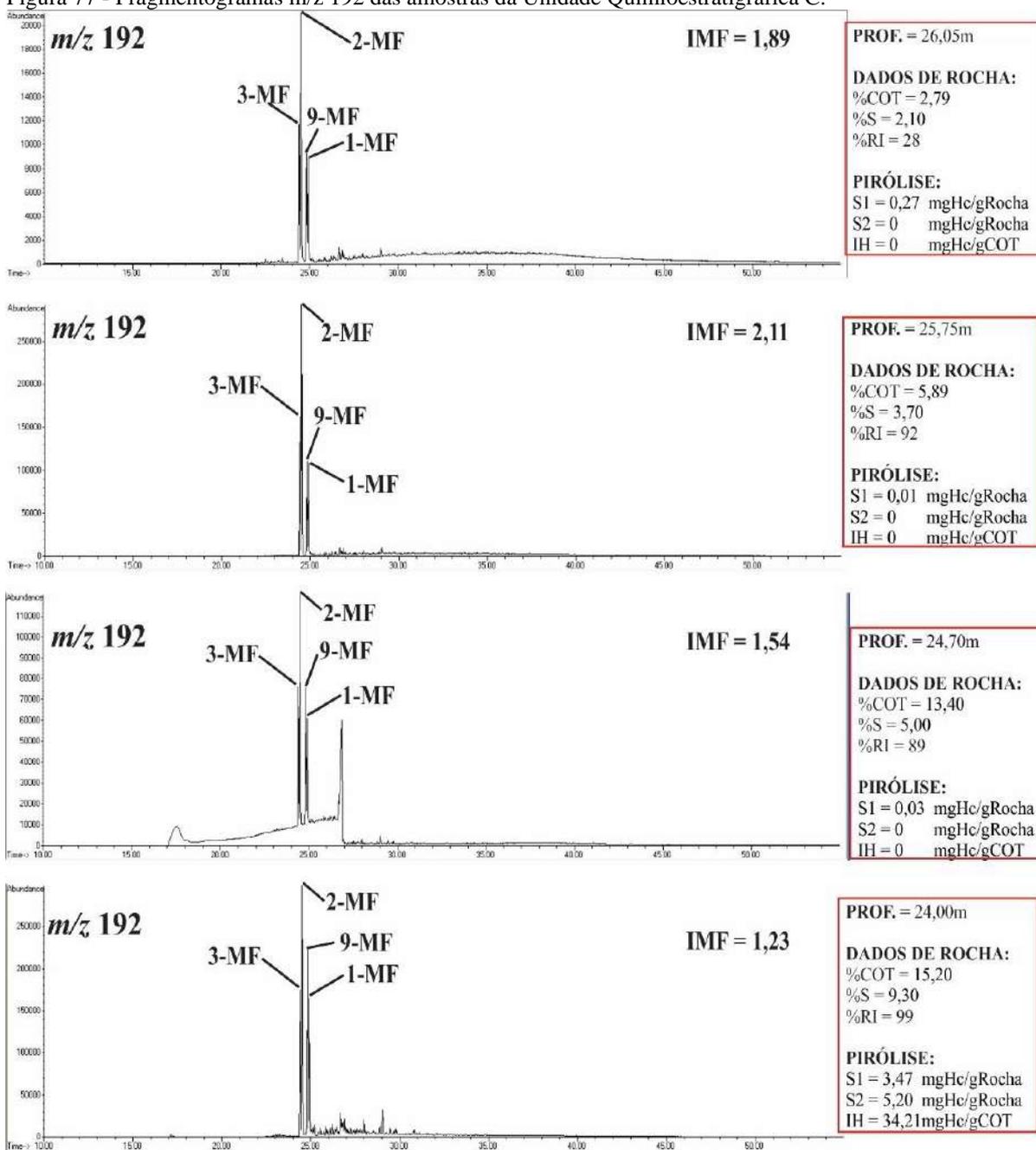
IMF = (2-METILFENANTRENO+3-METILFENANTRENO/1-METILFENANTRENO+9-METILFENANTRENO)

Fonte: O autor, 2017.

### 11.4.5 Distribuição dos metilfenantrenos

Assim como evidenciado pelas razões dos hidrocarbonetos saturados, nota-se que todo o intervalo está afetado pelo efeito térmico devido aos predomínios dos 2-MF e 3-MF com relação aos 1-MF e 9-MF (Altos IMF, figuras 76 e 77).

Figura 77 - Fragmentogramas  $m/z$  192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica C.



MF = metilfenantreno

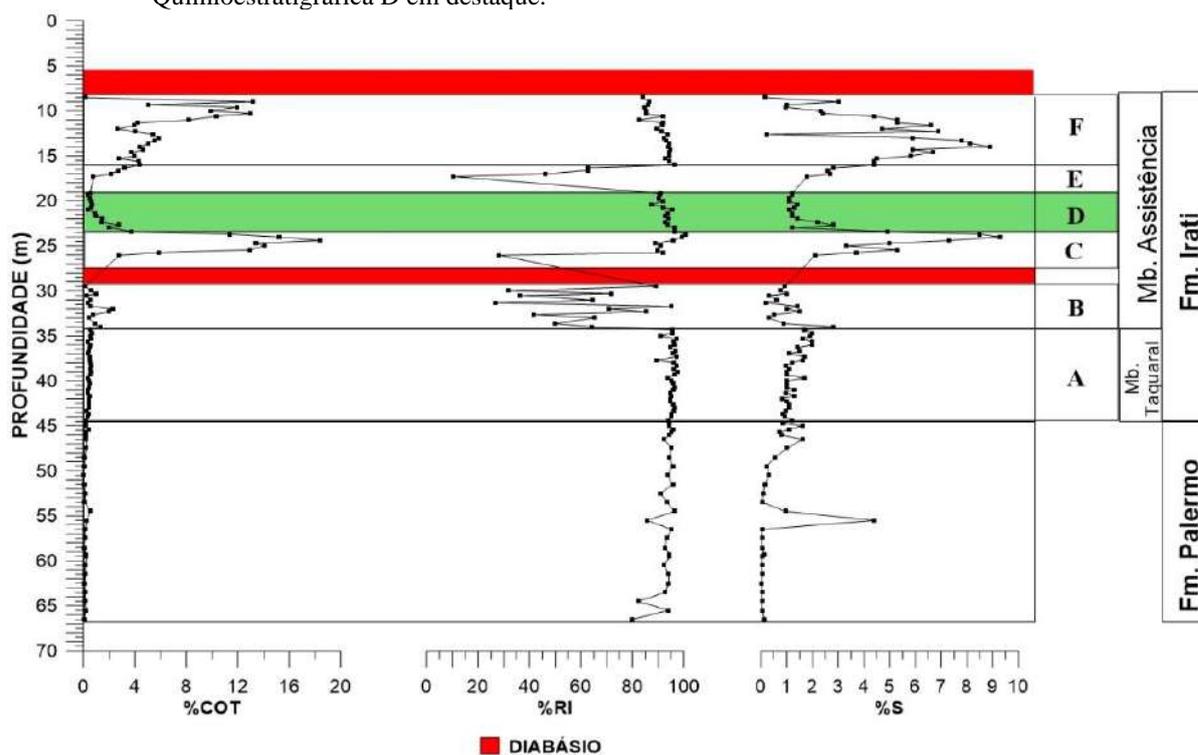
Fonte: O autor, 2017.

A maior influência do calor fornecido pelo diabásio também é verificado neste índice, sendo os maiores valores associados também à profundidade equivalente a 1 vez a espessura do diabásio (25,75m).

### 11.5 Unidade Químioestratigráfica D

Esta unidade se materializa por folhelhos sílticos cinza médio/escuro possuindo teores de carbono orgânico e enxofre total (%COT e %S) bem mais baixo que a unidade pretérita (Figuras 78 e 79).

Figura 78 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Químioestratigráfica D em destaque.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 79 - Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica D em destaque.

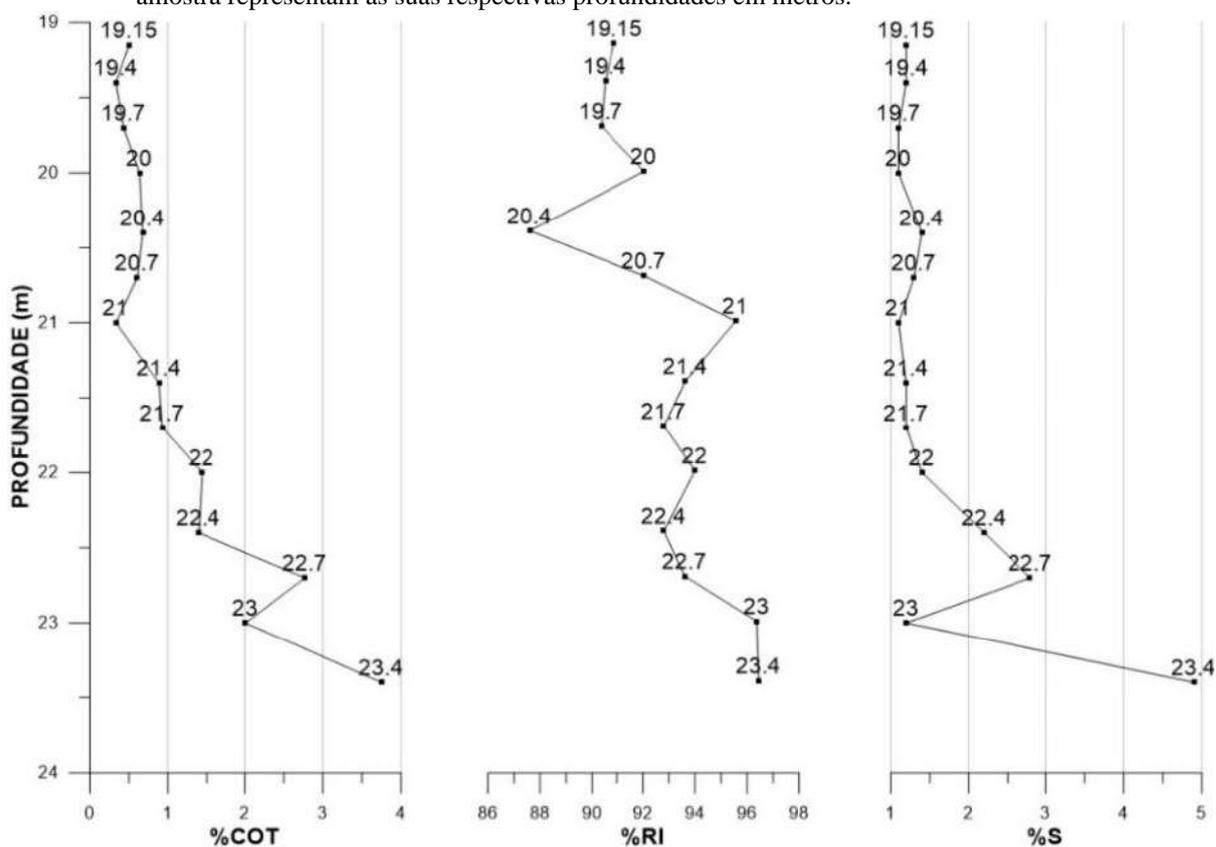


Fonte: O autor, 2017.

### 11.5.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

Os grandes decréscimos concomitantes de %COT e %S para o topo da unidade, dão indícios de que novamente o ambiente deposicional volta a ser oxidante com intensa degradação da matéria orgânica (Figura 80).

Figura 80 - Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica D. Os valores sobre cada amostra representam as suas respectivas profundidades em metros.

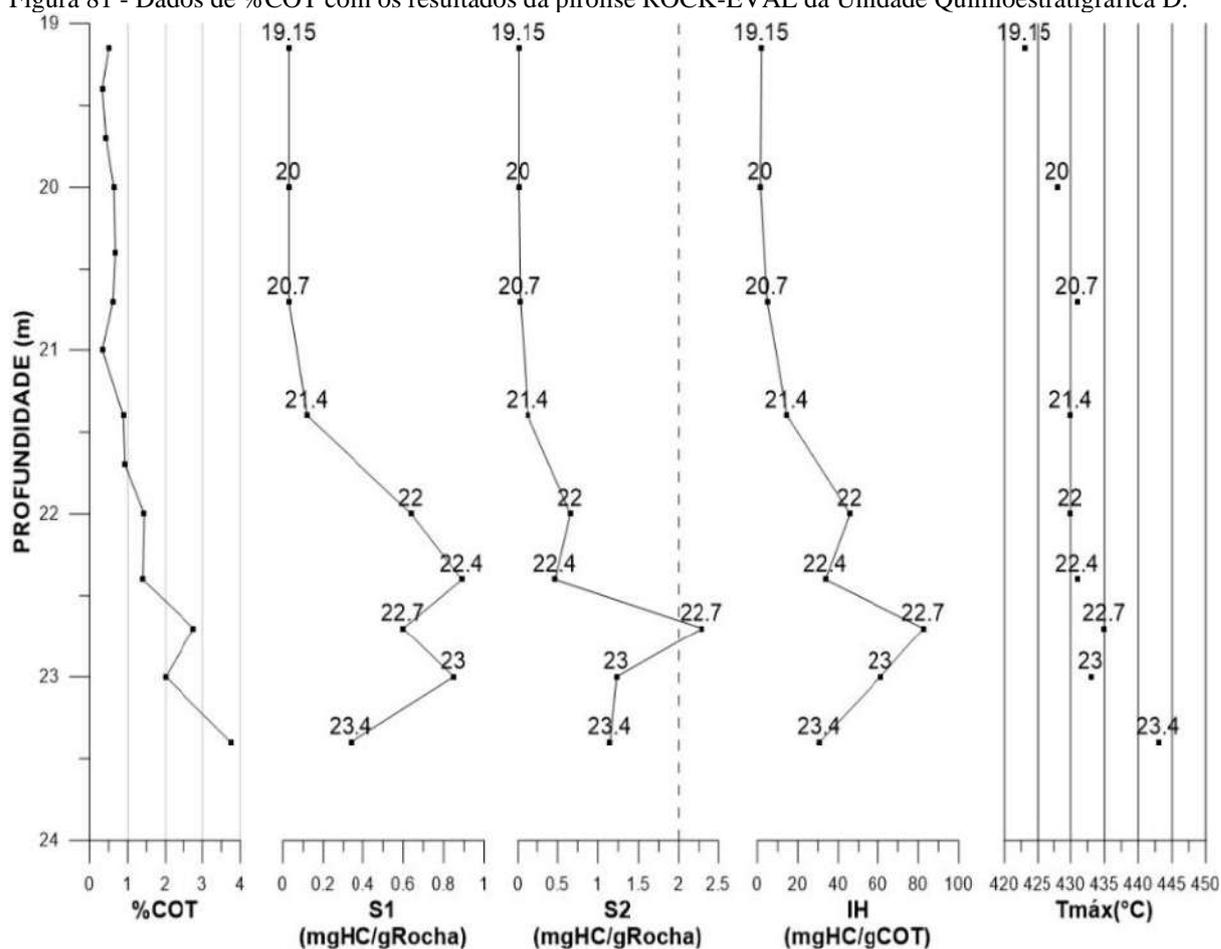


Fonte: O autor, 2017.

### 11.5.2 Pirólise Rock-Eval

Os decréscimos dos valores de IH aliado aos %COT e %S, confirmam que as condições de deposição nesta unidade se tornaram oxidantes novamente (Figura 81).

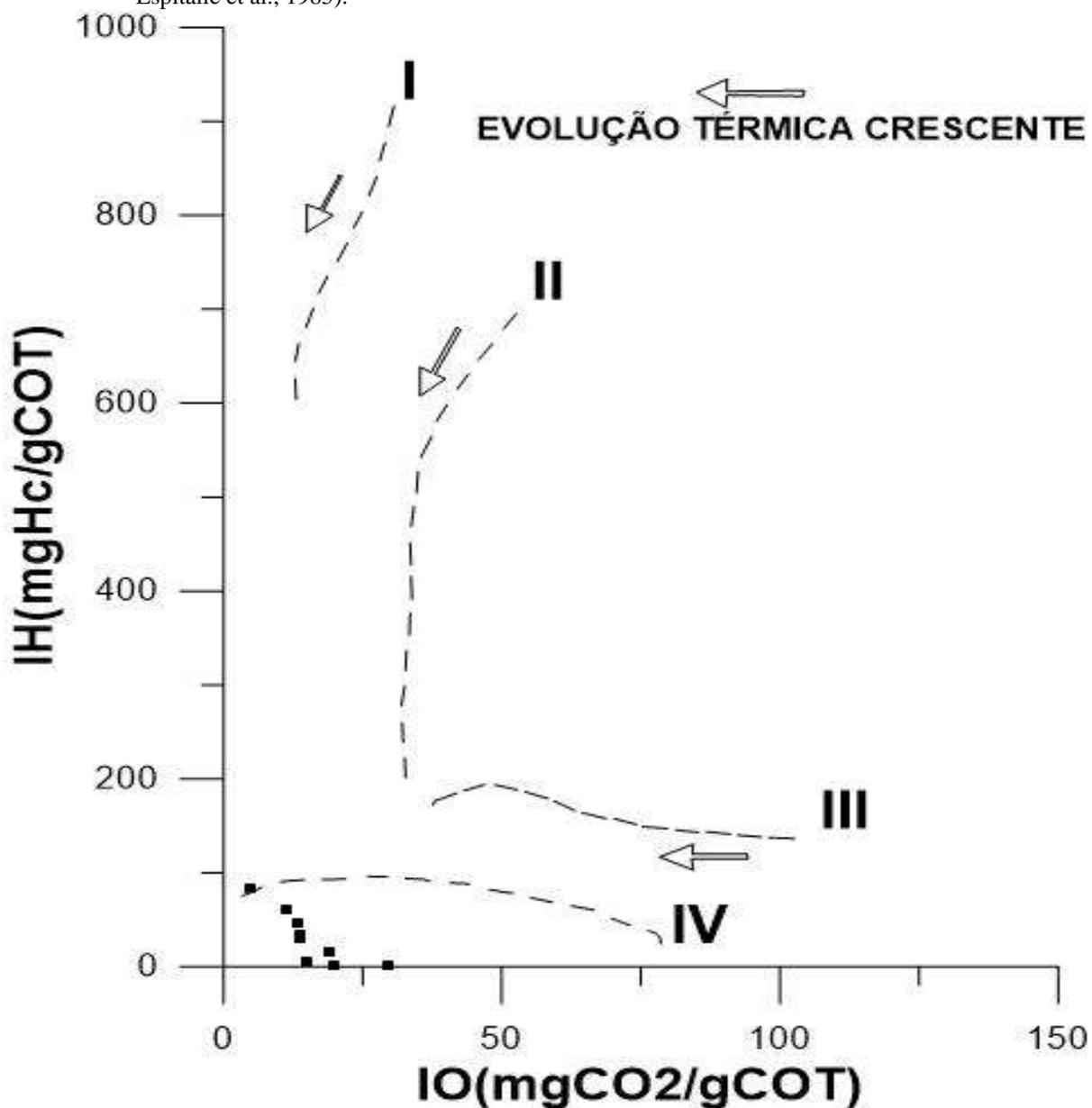
Figura 81 - Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Químioestratigráfica D.



Fonte: O autor, 2017.

Com isso a matéria orgânica depositada gradativamente perde seu potencial de geração de hidrocarbonetos, como mostram os baixíssimos S2. O diagrama tipo van Krevelen materializa este fato, com as amostras apresentando querogênio tipo IV típico de matéria orgânica oxidada e retrabalhada (Figura 82).

Figura 82 - Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica D (Modificado de Espitalié et al., 1985).



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados mostram que ainda existe uma influência térmica na base da unidade, pelo menos até a profundidade de 22,40m onde há maiores ocorrências de hidrocarbonetos líquidos (máximos de S1), assim como os valores de  $T_{\text{máx}}$  ( $T_{\text{máx}} > 440^{\circ}\text{C}$ ) que progressivamente diminuem para o topo como consequência do decréscimo dessa influência (Figura 81). Os pirogramas da unidade mostram de maneira geral picos bem formados de S2, que dão maior credibilidade aos valores de  $T_{\text{máx}}$  (Figura 83).

Figura 83 – Pirogramas das amostras da Unidade Quimioestratigráfica D.



Fonte: O autor, 2017.

Como a base desta unidade encontra-se a uma distância de maior que duas vezes a espessura do diabásio mais profundo, faz-se necessário mais uma vez reforçar a presença de outros corpos intrusivos nas adjacências do poço, já que este efeito é excessivo.

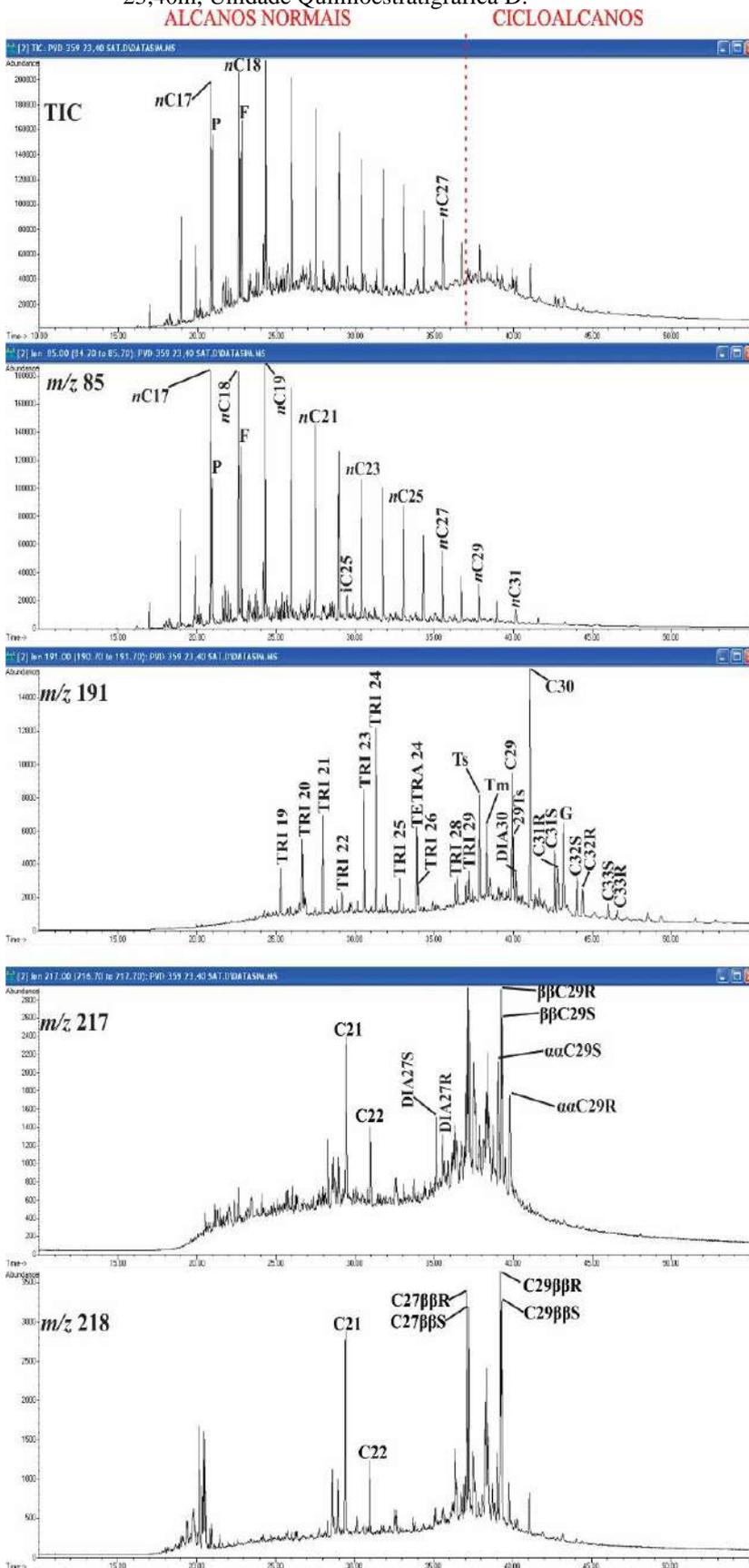
### 11.5.3 Biomarcadores Saturados

#### 11.5.3.1 Ambiente Depositional

A intensa degradação da matéria orgânica em ambiente oxidante verificado pelos baixos valores de %COT, %S e IH se manifesta nas distribuições dos hidrocarbonetos saturados, pelas baixíssimas razões P/nC17 e F/nC18 juntamente com razões extremamente elevadas de 29TS/(29TS+C29), 30DIA/(30DIA+C30) e DIA27S/C27 $\beta\beta$ R (Figura 84 e 86).

A ausência de gamacerano, exceto na amostra 23,40m (Figura 84), e baixas proporções dos alcanos ramificados pentametilicosano (iC25) e esqualano (iC30) com relação aos alcanos lineares *n*C22 e *n*C26, respectivamente, caracterizam um ambiente de salinidade normal. Apesar da amostra na profundidade 23,40m apresentar gamacerano, sua concentração é baixa com relação ao hopano (C30) ( $G/C30 = 0,35$ ) indicando baixa salinidade também. Portanto, o ambiente desta unidade é classificado como sendo oxidante de salinidade normal.

Figura 84 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 23,40m, Unidade Quimioestratigráfica D.



**PROF.** = 23,40m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 3,75

%S = 4,90

%RI = 96

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,34 mgHc/gRocha

S2 = 1,15 mgHc/gRocha

IH = 30,67mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,84

P/nC17 = 0,56

F/nC18 = 0,69

nC17/nC27 = 3,63

**RAZÕES:**

TRI19/TRI23 = 0,37

TETRA24/TRI23 = 0,69

TRI/PENTA = 0,77

TS/(TS+TM) = 0,59

29TS/(29TS+C29) = 0,33

DIA30/(DIA30+C30) = 0,11

C31 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,58

C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,58

G/C30 = 0,35

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 0,31

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,55

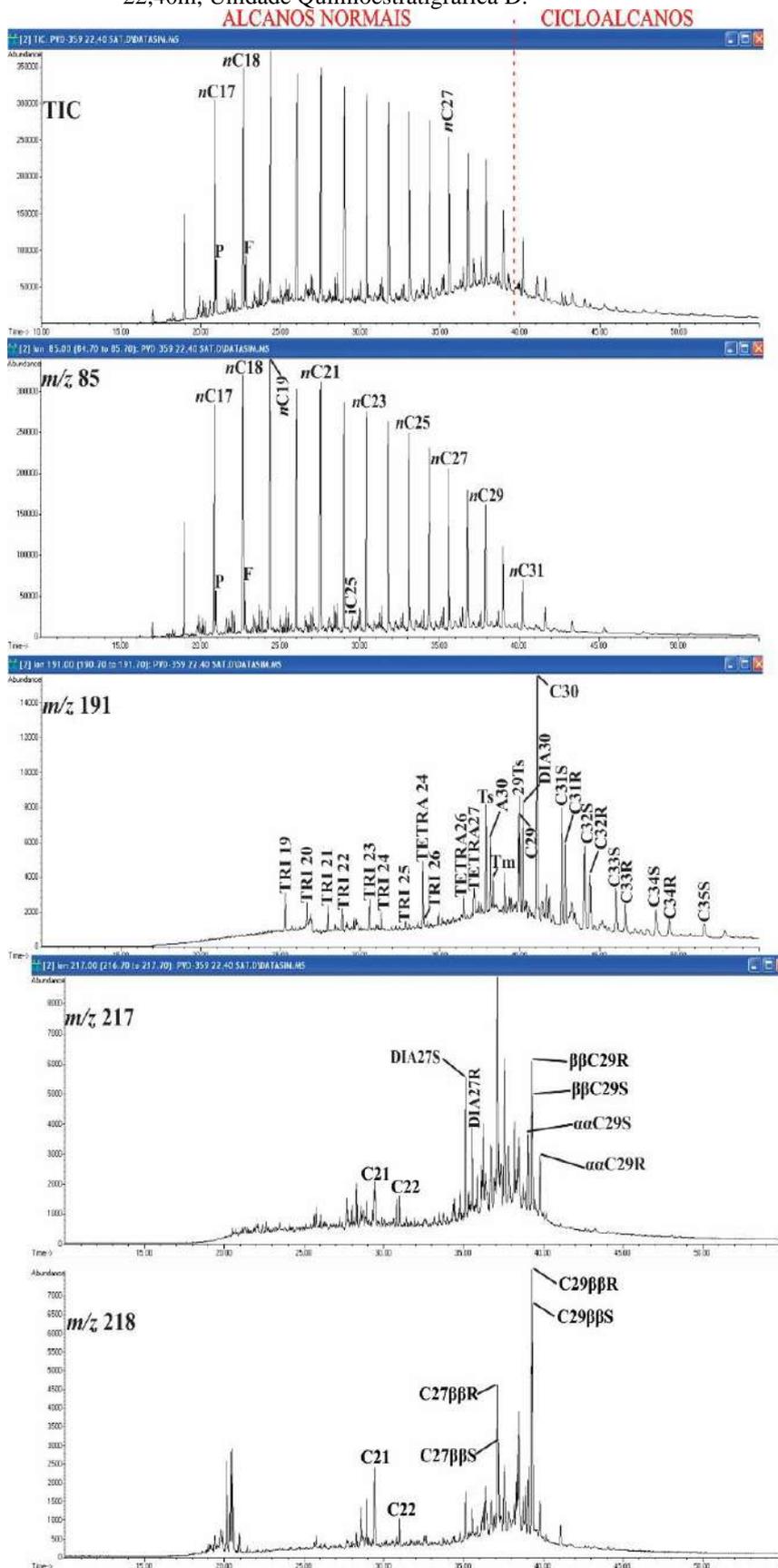
C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,61

**RAZÕES:**

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,89

Fonte: O autor, 2017.

Figura 85 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 22,40m, Unidade Quimioestratigráfica D.



**PROF. = 22,40m**

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 1,40

%S = 2,20

%RI = 93

**PIRÓLISE:**

S1 = 0,89 mgHc/gRocha

S2 = 0,47 mgHc/gRocha

IH = 33,57mgHc/gCOT

**RAZÕES:**

P/F = 0,83

P/nC17 = 0,17

F/nC18 = 0,19

nC17/nC27 = 1,43

**RAZÕES:**

TRI19/TRI23 = 1,27

TETRA24/TRI23 = 2,20

TRI/PENTA = 0,16

TS/(TS+TM) = 0,79

A30/(A30+C30) = 0,22

29TS/(29TS+C29) = 0,55

DIA30/(DIA30+C30) = 0,31

C31 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,59

C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) = 0,66

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 1,27

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,56

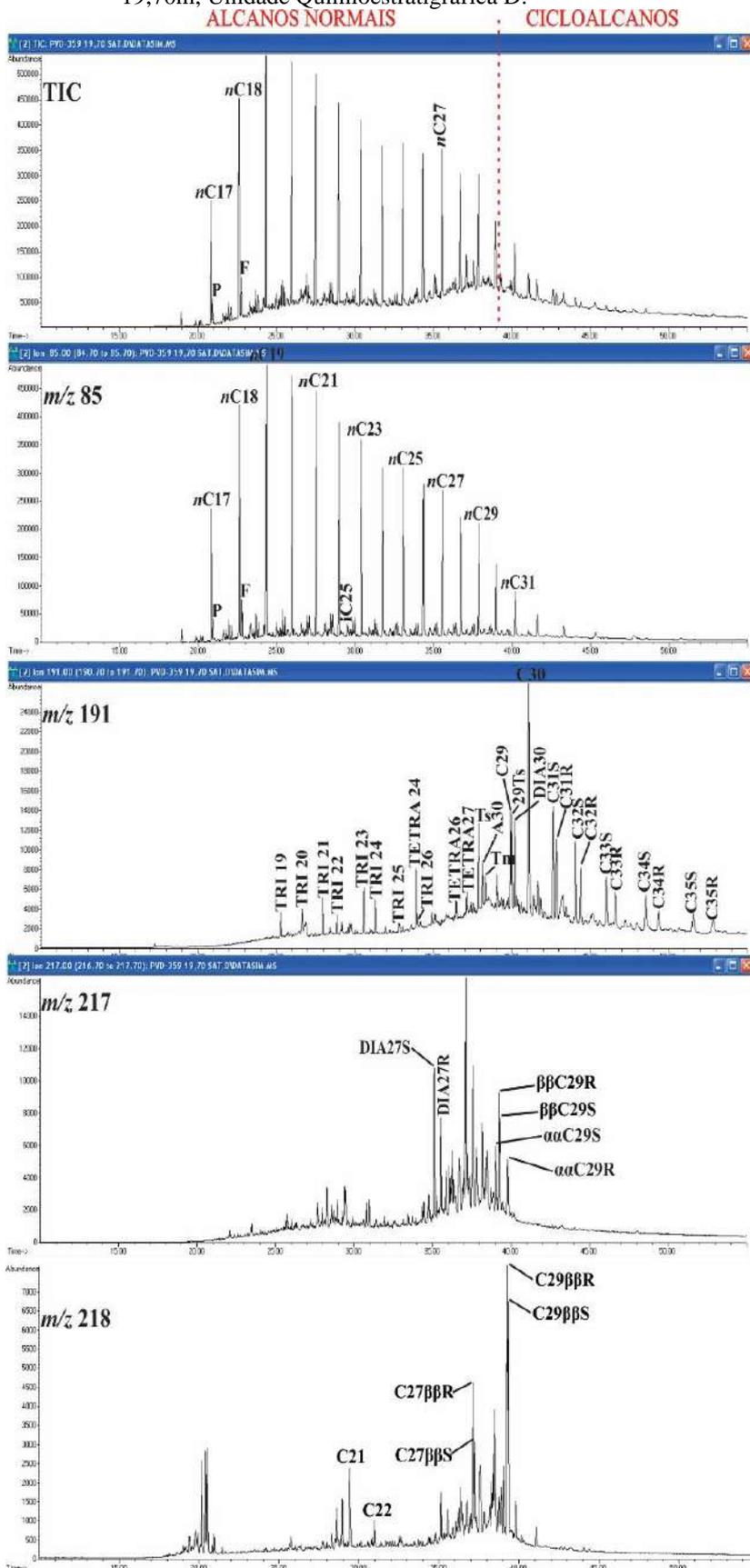
C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,66

**RAZÕES:**

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,45

Fonte: O autor, 2017.

Figura 86 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 19,70m, Unidade Químioestratigráfica D.



**PROF.** = 19,70m

**DADOS DE ROCHA:**

%COT = 0,43

%S = 1,10

%RI = 90

**RAZÕES:**

P/F = 0,53

P/nC17 = 0,13

F/nC18 = 0,15

nC17/nC27 = 0,97

**RAZÕES:**

TRI19/TRI23 = 0,52

TETRA24/TRI23 = 1,26

TS/(TS+TM) = 0,76

A30/(A30+C30) = 0,15

29TS/(29TS+C29) = 0,49

DIA30/(DIA30+C30) = 0,27

C31 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,58

C32 $\alpha$ (S/(S+R)) = 0,59

**RAZÕES:**

DIA27S/C27 $\beta\beta$ R = 1,43

C29 $\alpha\alpha$ (S/(S+R)) = 0,55

C29( $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ )) = 0,64

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,53

**RAZÕES:**

C27( $\beta\beta$ (S+R))/  
C29( $\beta\beta$ (S+R)) = 0,53

Fonte: O autor, 2017.

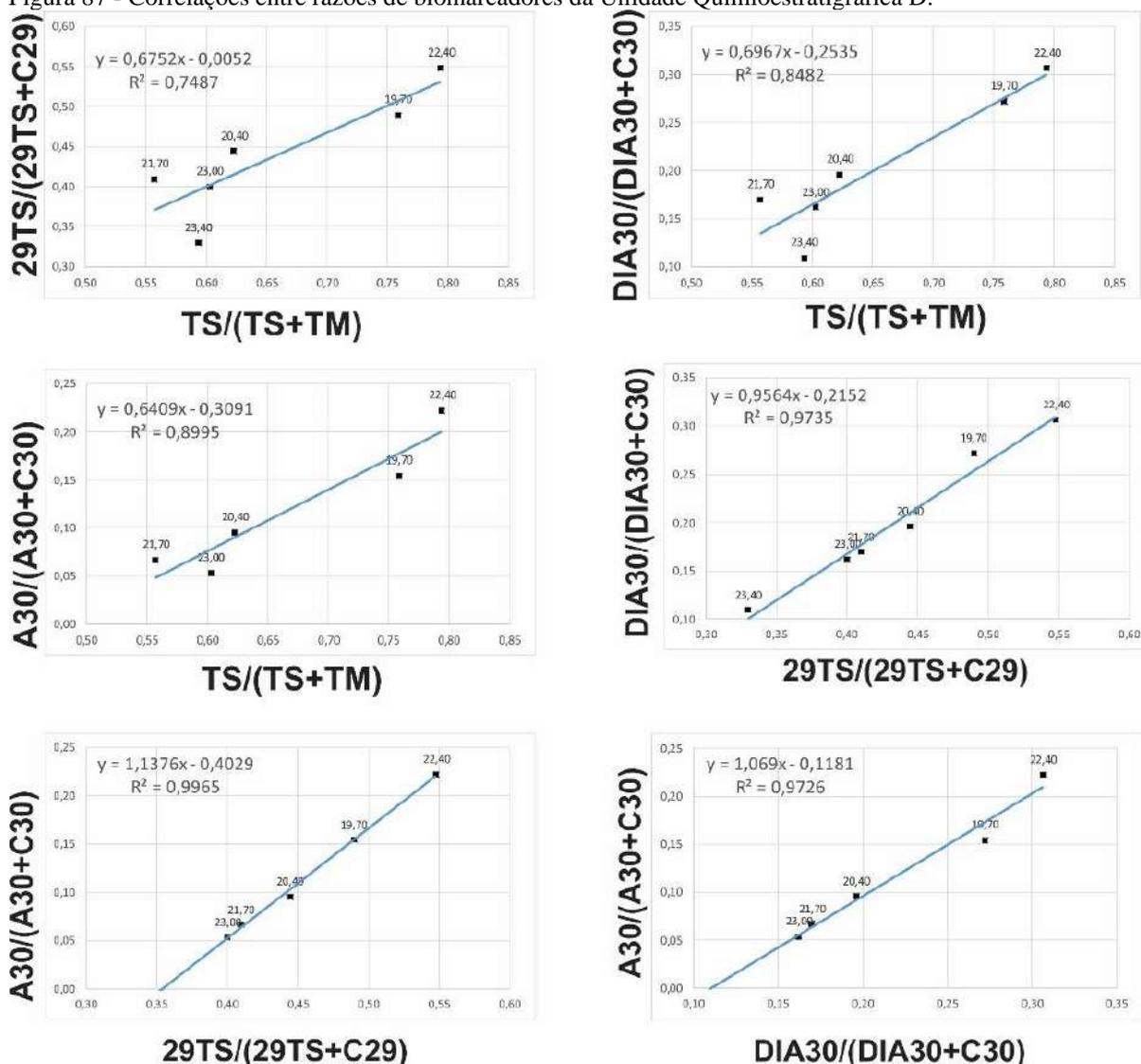
### 11.5.3.2 Matéria Orgânica

É possível notar que existe uma mistura de matéria orgânica marinha e de vegetais superiores nesta unidade. A matéria orgânica marinha se manifesta pelas baixas razões TRI19/TRI23, TETRA24/TRI23 aliadas a razões  $C27\beta\beta(S+R)/C29\beta\beta(S+R)$  mais elevadas (Figura 84), enquanto a matéria orgânica de vegetais se manifesta pelo contrário juntamente com o aparecimento dos terpanos tetracíclicos C26 e C27 (Figuras 85 e 86).

Existe uma importante mudança de fácies verificada a partir da amostra na profundidade 22,40m (Figura 85), que não só marca a importante entrada de vegetais superiores, mas também uma importante mudança na distribuição dos terpanos tricíclicos, onde o C24 perde seu domínio para o C23. Como já dito anteriormente, esta característica é típica da unidade C e possivelmente a sua passagem para a unidade D seja ligeiramente acima do estabelecido pelos critérios de %COT, %RI e %S. Desta forma, a análise da distribuição dos biomarcadores se mostra como uma importante ferramenta de refino para o estabelecimento de Unidades Químioestratigráficas.

As amostras que apresentam maiores conteúdos de matéria orgânica vegetal possuem contribuições bastante relevantes do trisnorneohopano (Ts) com relação ao trisnorhopano (Tm) e hopano A (definido por GC-EM-EM, figura 17, página 26) relativamente ao hopano (C30) (Figuras 85 e 86). Correlacionando as razões  $Ts/(Ts+Tm)$ ,  $A30/(A30+C30)$ ,  $DIA30/(DIA30+C30)$  e  $29TS/(29TS+C29)$ , fica claro que estes compostos estão intimamente relacionados nesta unidade (Figura 87). É bem provável que esses biomarcadores tenham se originados por um mesmo mecanismo de formação ou de um organismo precursor em comum.

Figura 87 - Correlações entre razões de biomarcadores da Unidade Químioestratigráfica D.



Fonte: O autor, 2017.

### 11.5.3.3 Maturidade Térmica

Em toda unidade é possível verificar altas razões C31 $\alpha\alpha$  (S/(S+R), C32 $\alpha\alpha$  (S/(S+R), C29 (S/(S+R)) e C29 ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) que caracterizam evolução térmica (Figuras 84 a 86).

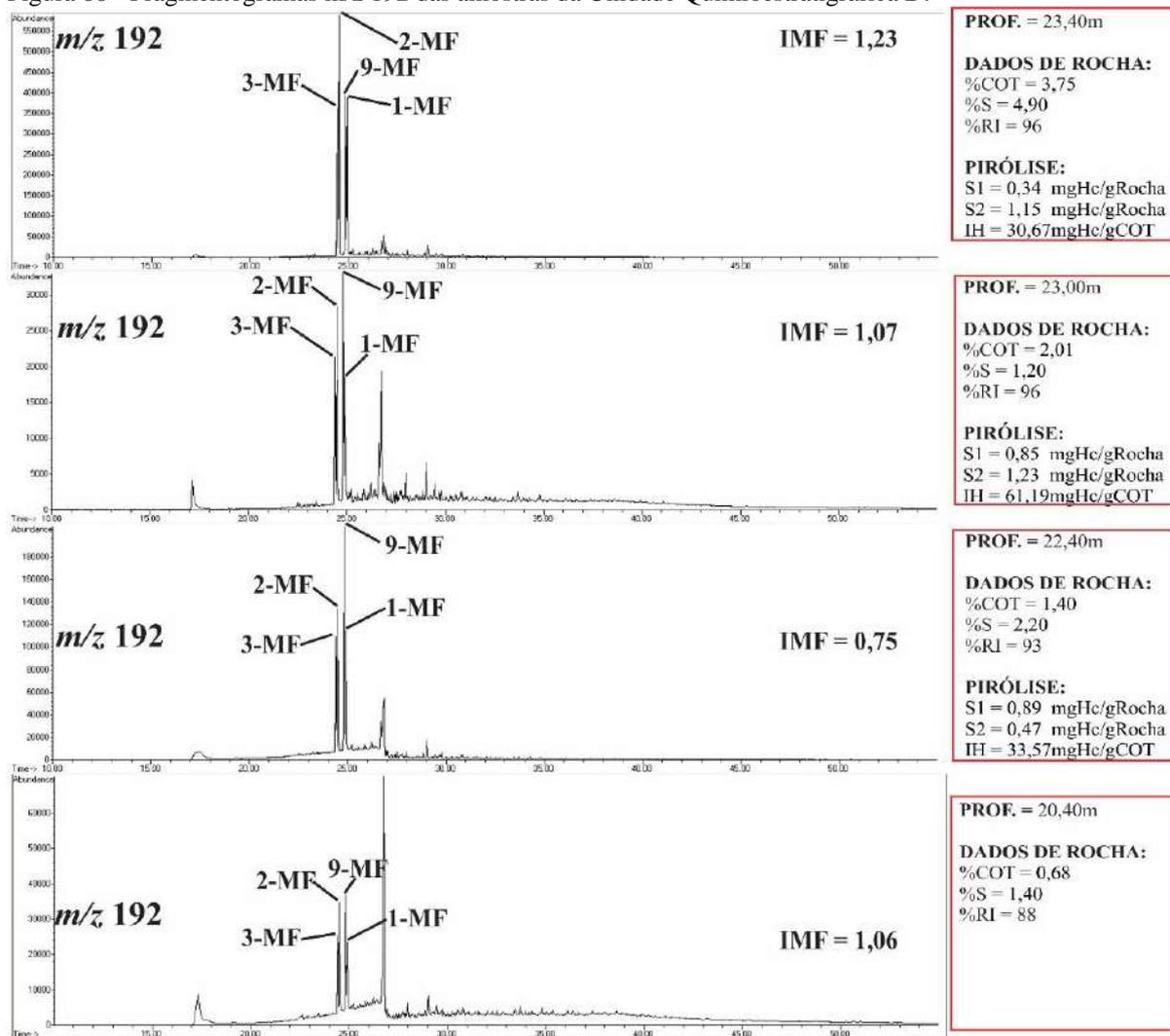
Na base da unidade (amostra 23,40m, figura 84) essa evolução é maior principalmente devido as altas razões TRI/PENTA e nC17/nC27, com proporções bem elevadas dos esteranos de baixo peso molecular (sobretudo o C21). Este fato concorda com o valor de T<sub>máx</sub> (maior que 440°C), e relaciona-se aos prováveis diques de diabásio nas proximidades do poço que

influenciam toda a unidade D. As diminuições das razões citadas junto com o T<sub>máx</sub> para o topo, evidenciam o decréscimo da evolução térmica.

#### 11.5.4 Distribuição dos metilfenantrenos

Como esperado, a distribuição dos MF também evidencia uma maior influência térmica na base da unidade, assim como verificado pelos hidrocarbonetos saturados, com proporções maiores dos 2-MF e 3-MF relativamente aos 1-MF e 9-MF (Alto IMF). Para o topo, os decréscimos de IMF constataam a diminuição deste efeito (Figura 88).

Figura 88 - Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Quimioestratigráfica D.

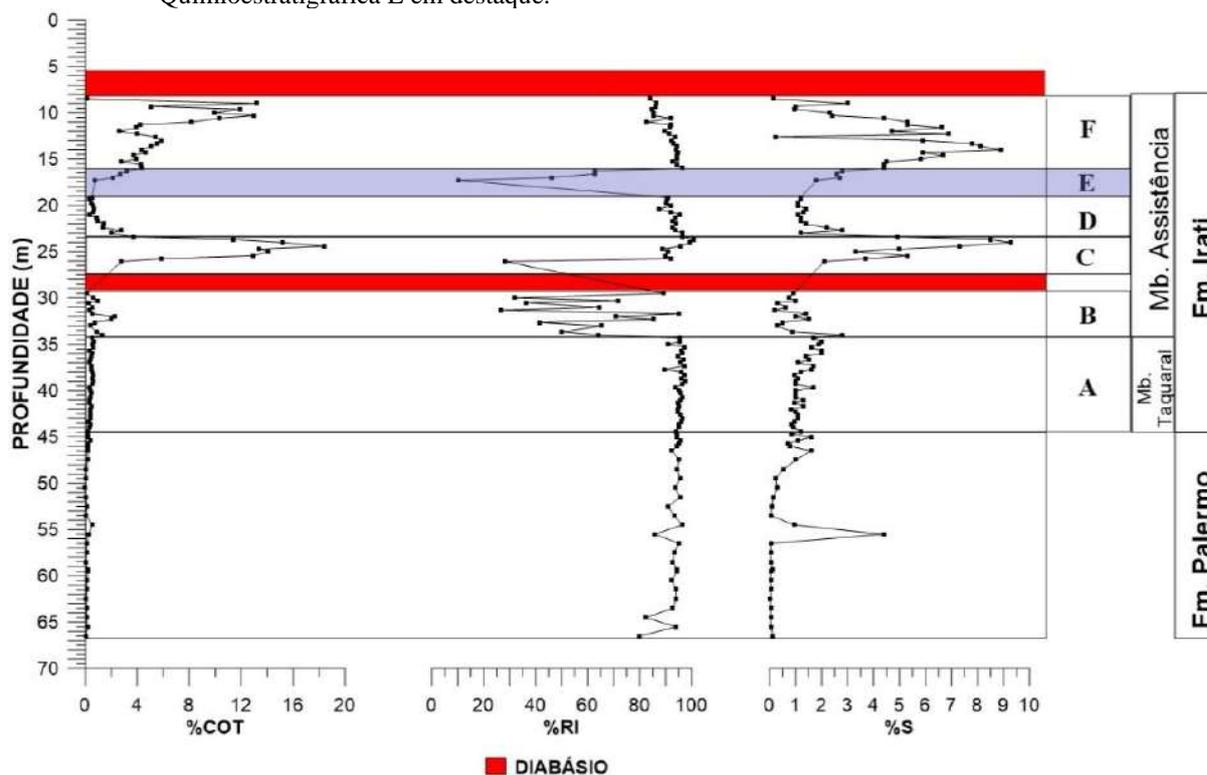


MF = metilfenantreno  
Fonte: O autor, 2017.

## 11.6 Unidade Quimioestratigráfica E

Esta unidade mostra novamente um aumento dos teores de carbono orgânico e enxofre total (Figura 89).

Figura 89 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica E em destaque.



Fonte: O autor, 2017.

Constitui-se de intercalação de carbonato laminado cinza claro com margas e folhelho cinza escuro (Figura 90).

Figura 90 - Testemunhos com a Unidade Quimioestratigráfica E em destaque.

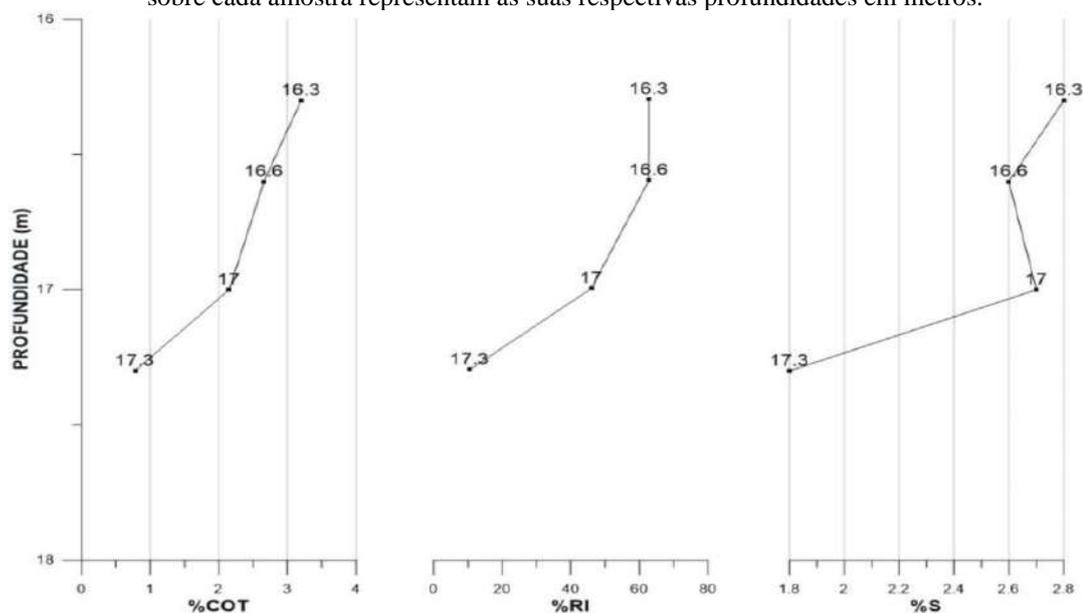


Fonte: O autor, 2017.

### 11.6.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

Para o topo verifica-se aumentos nos teores de carbono e enxofre, bem como da argilosidade (%RI) (Figura 91).

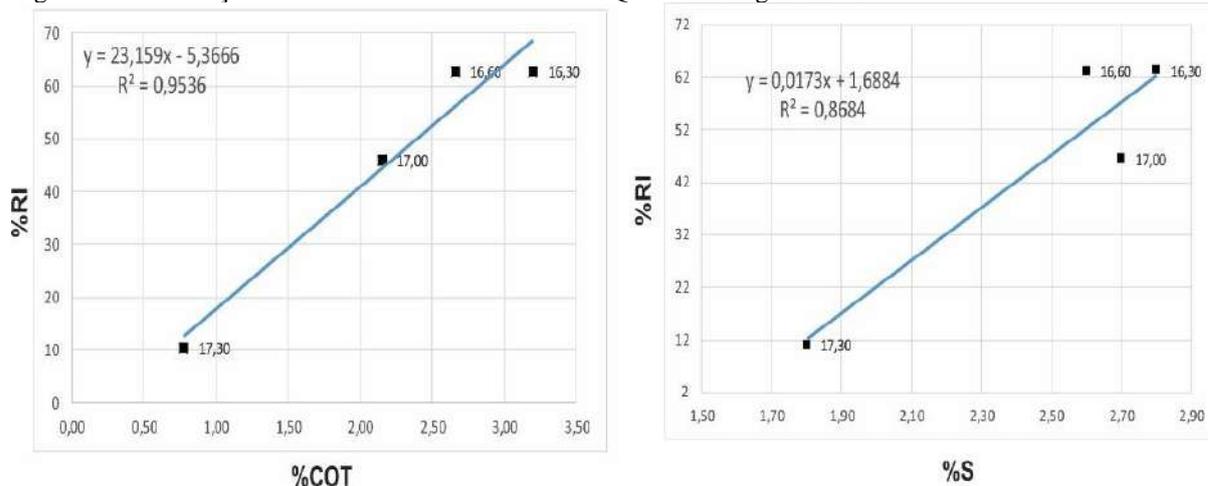
Figura 91 - Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica E. Os valores sobre cada amostra representam as suas respectivas profundidades em metros.



Fonte: O autor, 2017.

O aumento da anoxia aliado ao aumento da argilosidade no ambiente deposicional exerceram influência direta no aumento de carbono e enxofre, como pode ser verificado pelo alto coeficiente de correlação entre %COT e %S com o %RI (Figura 92), muito provavelmente pelo efeito da diluição sedimentar presente no ambiente carbonático que tende a decrescer o conteúdo orgânico e o grau de preservação (Medeiros, 2001).

Figura 92 - Correlação entre %COT e %RI da Unidade Quimioestratigráfica E.

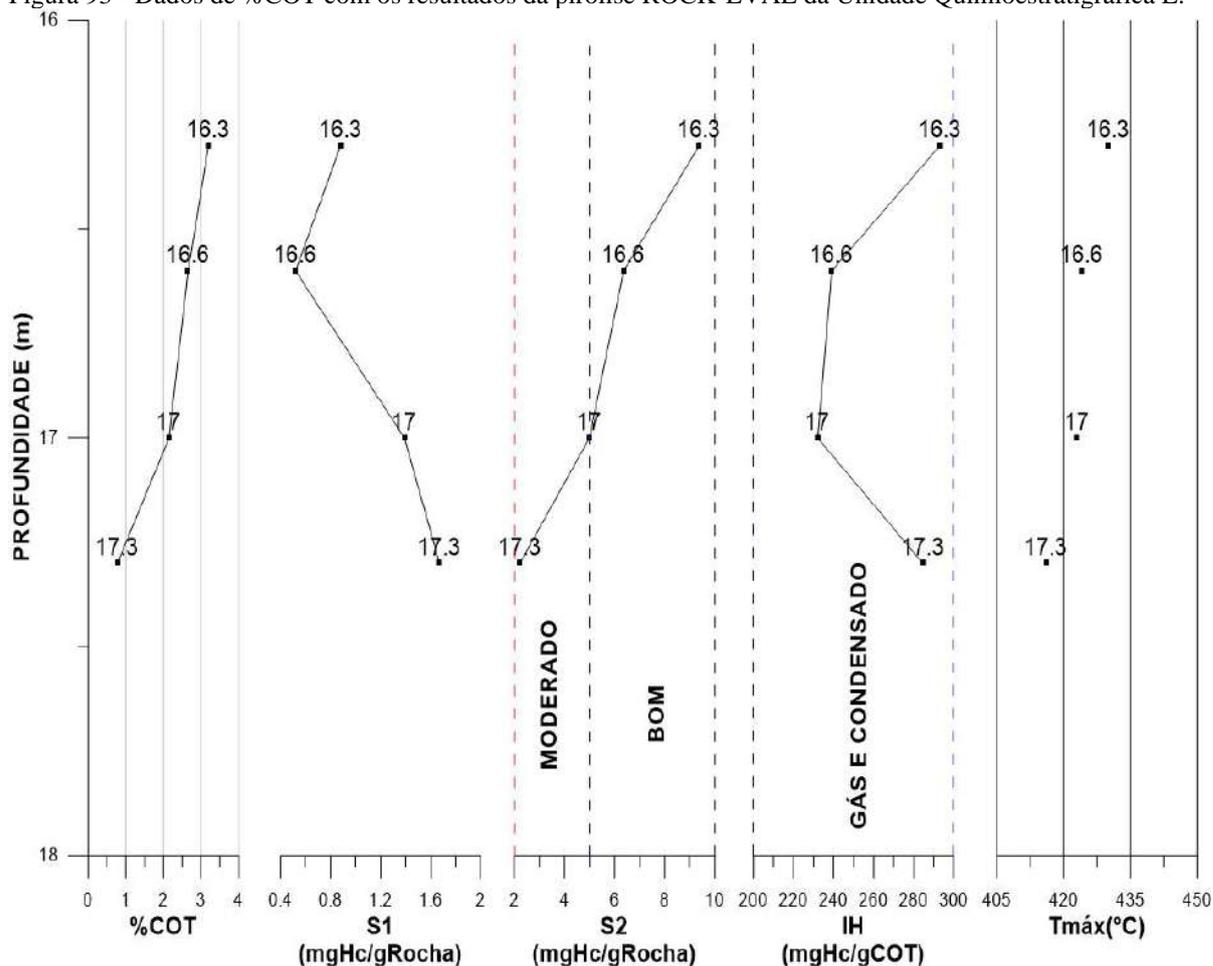


Fonte: O autor, 2017.

### 11.6.2 Pirólise Rock-Eval

Os aumentos de IH juntamente com os aumentos de %COT e %S para o topo, evidenciam uma maior preservação de matéria orgânica com cada vez mais potencial de geração (S2), em virtude de uma crescente anoxia do ambiente deposicional. De maneira geral a unidade E possui potencial gerador bom ( $5 < S2 < 10\text{mgHc/gRocha}$ ) para gerar gás e condensado ( $200 < IH < 300\text{mgHc/gCOT}$ ) (Figura 93).

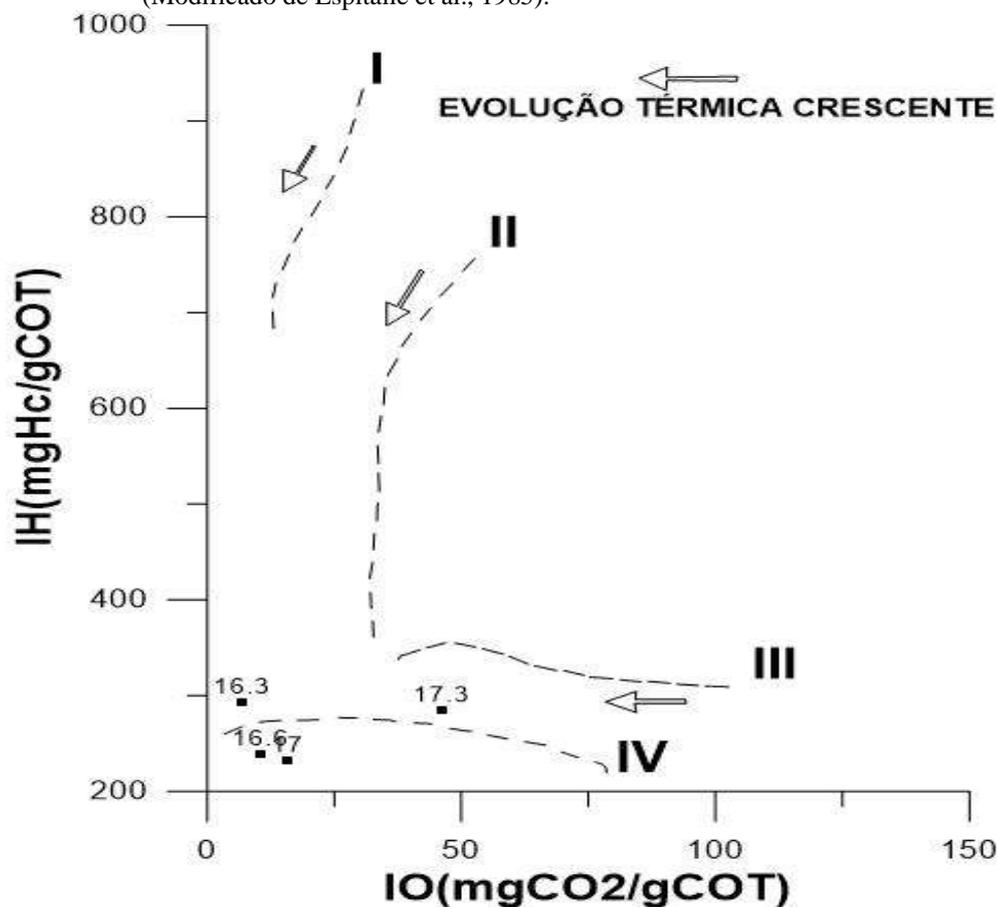
Figura 93 - Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Químioestratigráfica E.



Fonte: O autor, 2017.

Nota-se para o topo um aumento expressivo de cerca de 15°C de Tmáx para um intervalo de 1m de testemunho, que certamente está associado a corpos intrusivos nas adjacências do poço (Figura 93). O diagrama tipo van Krevelen materializa o pressuposto, com as amostras apresentando de maneira geral querogênio tipo IV (Figura 94).

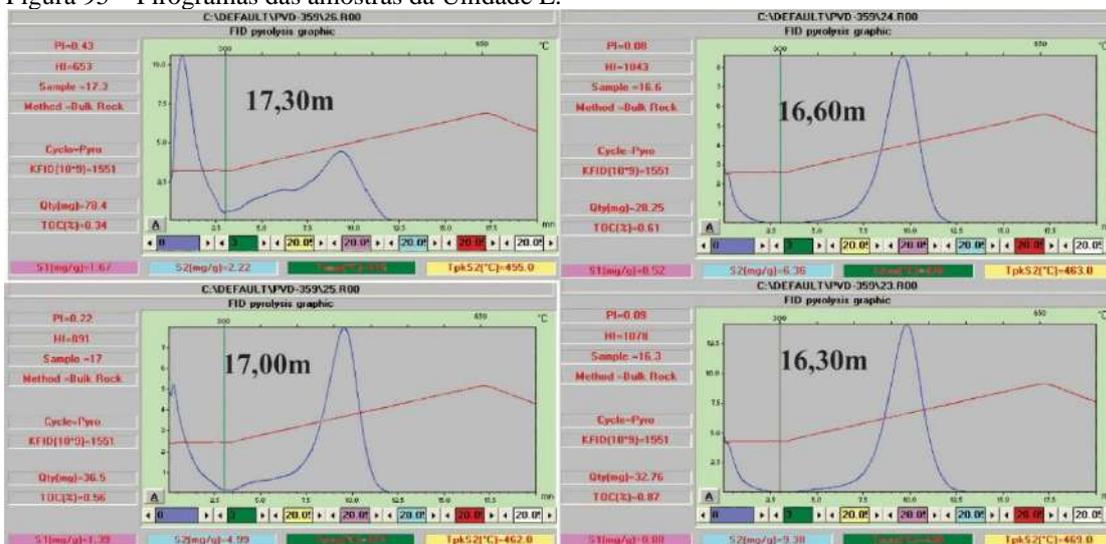
Figura 94 - Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Químioestratigráfica E (Modificado de Espitalié et al., 1985).



Fonte: O autor, 2017.

Os pirogramas das amostras mostram picos de S2 bem formados, exceto no carbonato (17,30m), que podem ser utilizados na avaliação do T<sub>máx</sub> na influência térmica (Figura 95).

Figura 95 – Pirogramas das amostras da Unidade E.



Fonte: O autor, 2017.

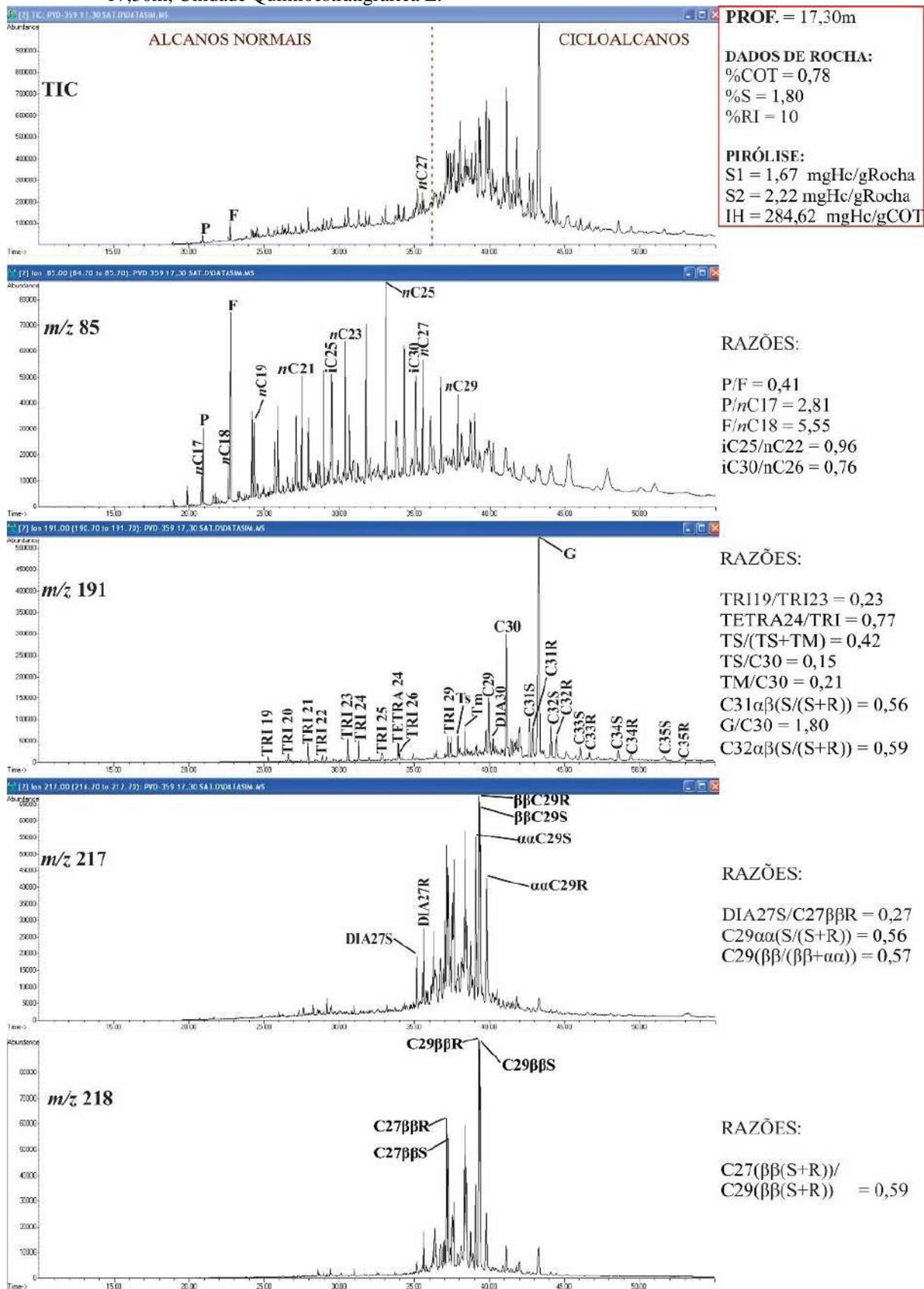
### 11.6.3 Biomarcadores Saturados

#### 11.6.3.1 Ambiente Depositional

O alto conteúdo dos alcanos ramificados *iC25* e *iC30* com relação aos alcanos lineares *nC22* e *nC26*, respectivamente, aliado a alta proporção do gamacerano ao hopano (*C30*) caracterizam um ambiente hipersalino. De maneira geral, a distribuição dos biomarcadores para o carbonato (Figura 96) e as margas (Figura 97) mostra pouca variação.

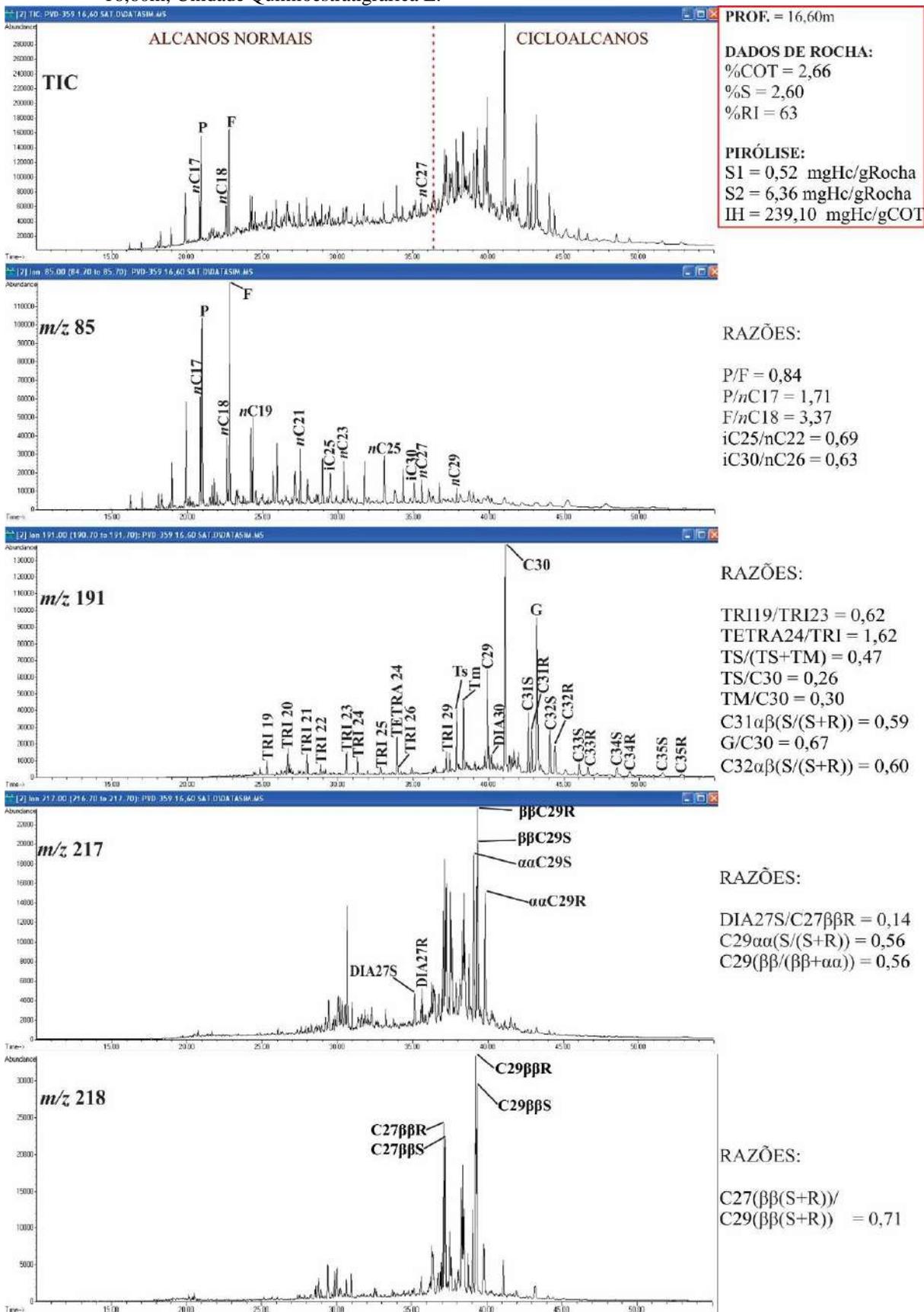
O carbonato, apresenta maior hipersalinidade, conteúdo bem mais abundante dos cicloalcanos relativamente aos alcanos (TIC, figura 96) e um predomínio maior dos alcanos ramificados em referência aos lineares (*P/nC17* e *F/nC18* maiores, *m/z* 85). Nas margas, um aspecto identificável seria a maior proporção do tetracíclico 24 (TETRA24) sobre os terpanos tricíclicos e maiores *Ts* e *Tm* relativamente ao hopano (*C30*), que possivelmente estão associados com o maior conteúdo de argila no ambiente.

Figura 96 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 17,30m, Unidade Quimioestratigráfica E.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 97 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 16,60m, Unidade Quimioestratigráfica E.



Fonte: O autor, 2017.

### 11.6.3.2 Matéria Orgânica

A matéria orgânica marinha predomina, pois verifica-se o predomínio do terpano tricíclico 23 (TRI23) sobre o 19 (TRI19) ( $m/z$  191, figuras 96 e 97) juntamente com conteúdo relativamente alto dos esteranos C27 (C27 $\beta\beta$ R e C27 $\beta\beta$ S,  $m/z$  218, figuras 96 e 97). Como não existe um indício de contribuição de vegetais nesta unidade, os esteranos C29 (C29 $\alpha\beta$ S, C29 $\alpha\beta$ R, C29 $\beta\beta$ R e C29 $\beta\beta$ S, figuras 96 e 97) bem como o predomínio dos alcanos normais de alto peso molecular sobre os de baixo peso verificado no carbonato ( $m/z$  85, figura 96) possivelmente estão relacionados a algas e/ou bactérias (cianobactérias) deste ambiente hipersalino.

### 11.6.3.3 Maturidade Térmica

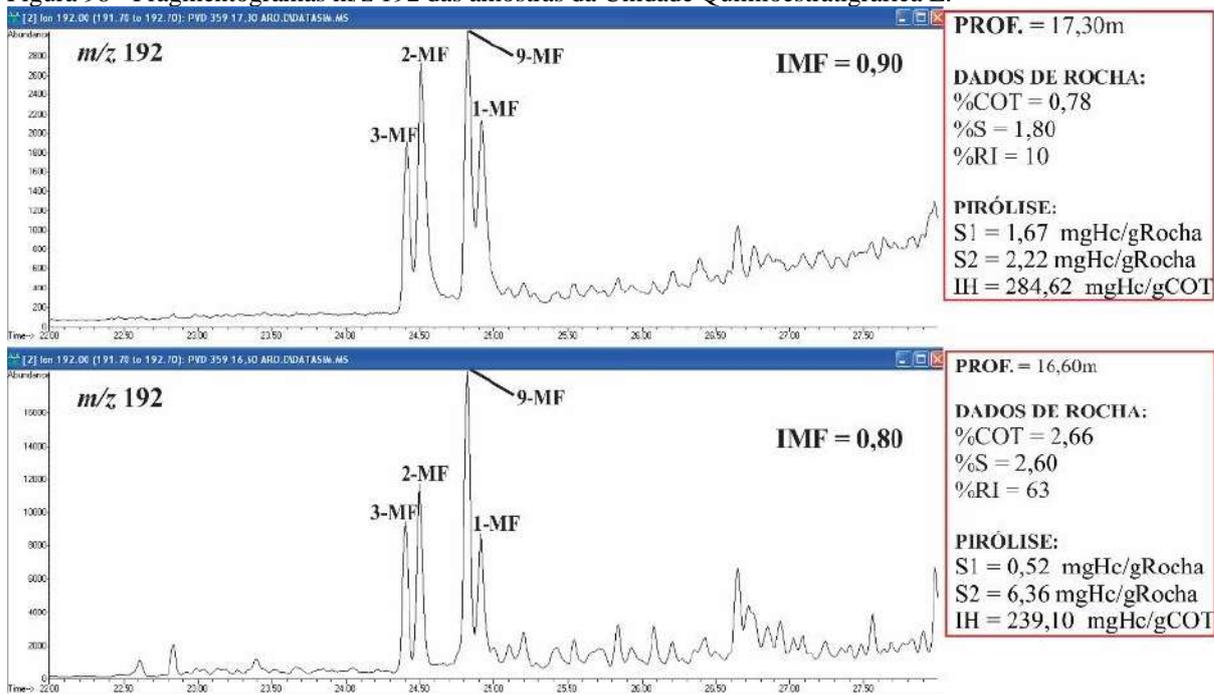
Assim como na unidade D, As altas razões C31 $\alpha\alpha$  (S/(S+R)), C32 $\alpha\alpha$  (S/(S+R)), C29 (S/(S+R)) e C29 ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) caracterizam evolução térmica desta unidade (Figuras 96 e 97). Para o topo ocorre um pequeno acréscimo na razão Ts/(Ts+Tm), que juntamente com o aumento de Tmáx pode indicar realmente uma tendência de aumento da influência térmica.

A evolução evidenciada pelos biomarcadores não condiz com as altas proporções dos cicloalanos (Figuras 96 e 97) e valores de Tmáx (menor que 435°C, figura 93), revelando desta forma prováveis migrações de óleo de maior evolução para o intervalo em questão, já que este se encontra distante do diabásio do topo do poço (distância maior que 3 vezes a espessura do diabásio). Possivelmente, os prováveis corpos intrusivos adjacentes ao poço influenciaram mais severamente esta unidade em regiões próximas ao poço gerando um óleo mais evoluído, que se mistura com o mais imaturo por migrações laterais e/ou falhas e fraturas.

### 11.6.4 Distribuição dos metilfenantrenos

As maiores proporções dos 1-MF e 9-MF com relação aos 2-MF e 3-MF, indicam uma evolução térmica mais baixa reforçando o pressuposto de que os biomarcadores saturados de mais alta evolução podem ter migrado de zonas maduras para este intervalo (Figura 98).

Figura 98 - Fragmentogramas m/z 192 das amostras da Unidade Químioestratigráfica E.

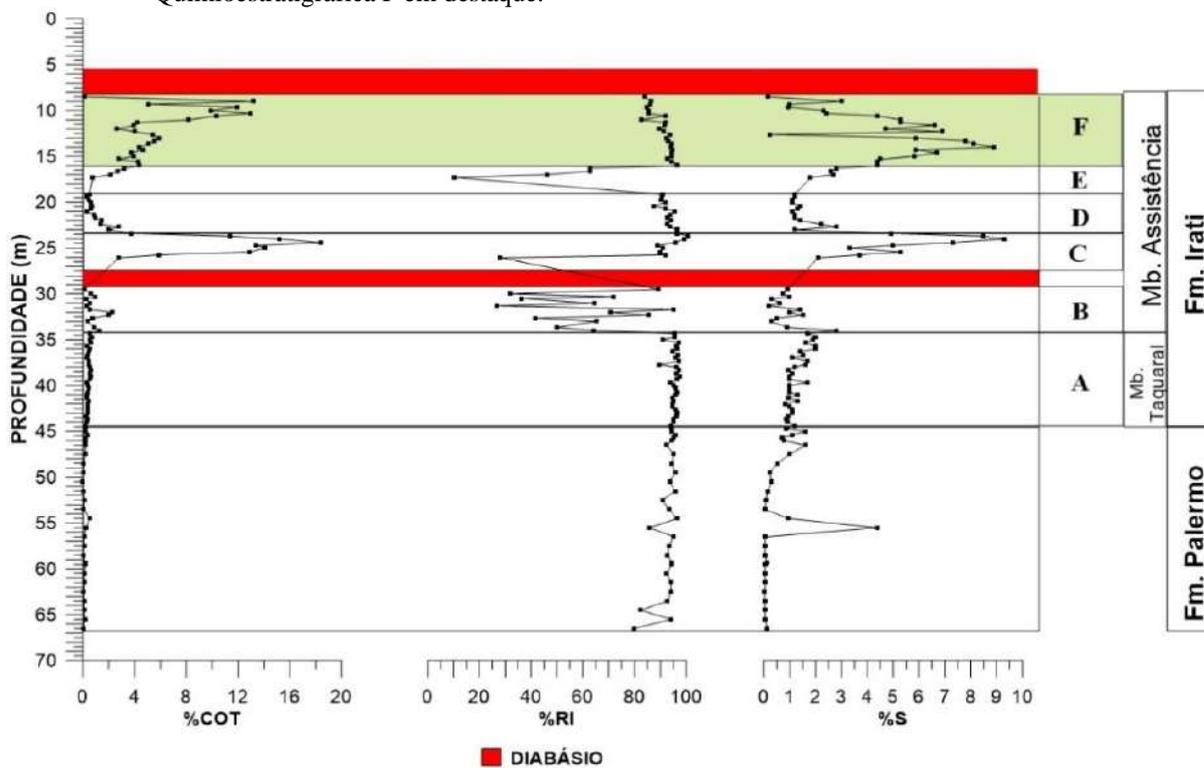


Fonte: O autor, 2017.

## 11.7 Unidade Químioestratigráfica F

Constitui-se de folhelhos cinza escuro a preto laminado com altos teores de carbono orgânico e enxofre (Figuras 99 e 100).

Figura 99 - Dados de carbono orgânico (%COT), resíduo insolúvel (%RI) e enxofre total (%S). Unidade Quimioestratigráfica F em destaque.



Fonte: O autor, 2017

Figura 100 - Testemunhos da Unidade Quimioestratigráfica F.



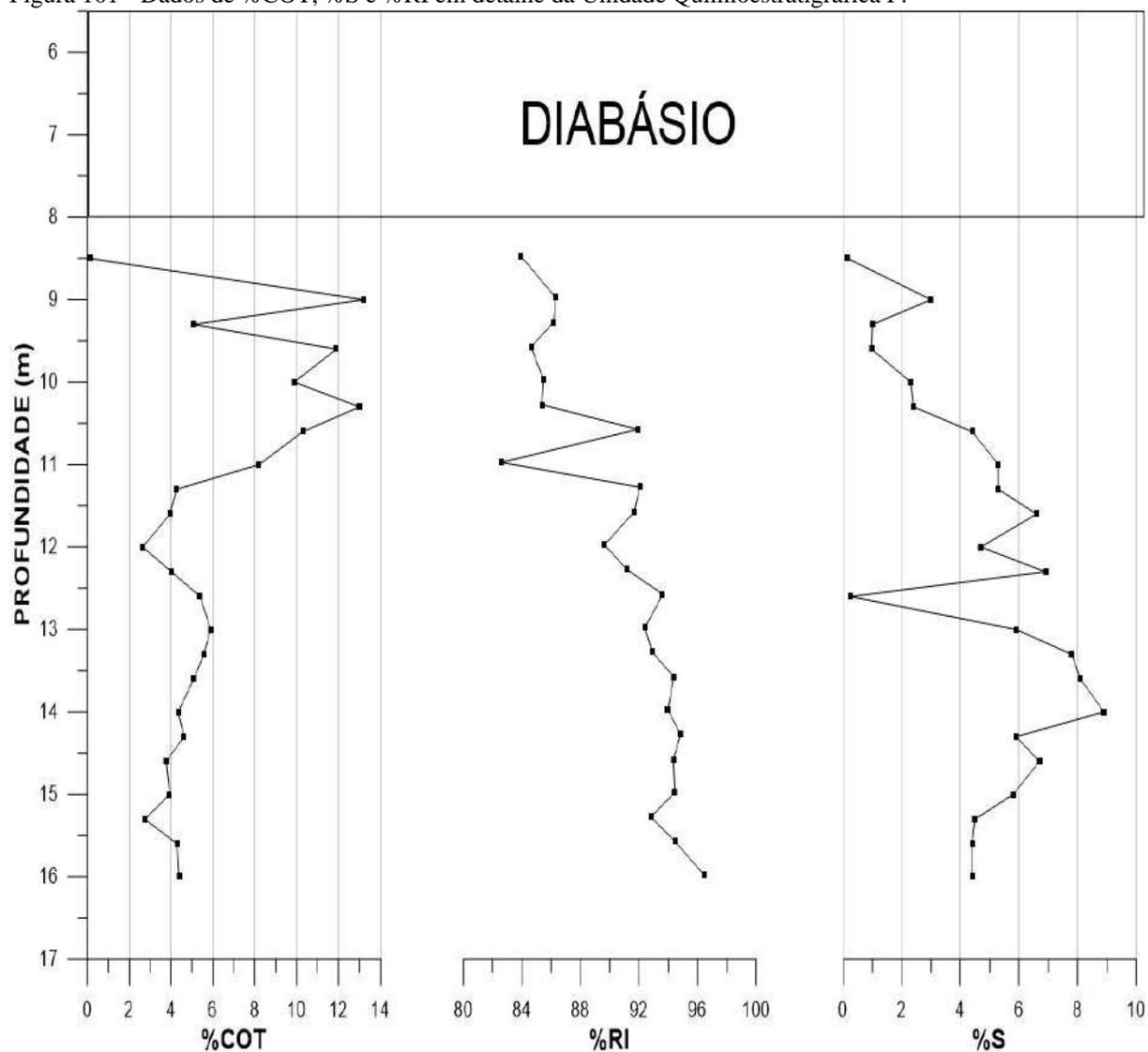
Fonte: O autor, 2017.

Nota-se que para o topo os folhelhos tornam-se cada vez mais escuros e com manchas de sílica. Uma soleira de diabásio de aproximadamente 2,5 metros de espessura encerra esta unidade.

### 11.7.1 Carbono orgânico total, enxofre total e resíduo insolúvel

Possui carbono orgânico variando de 0,12% a 13,20%, enxofre de 0,15% a 8,90% e resíduo insolúvel de 83% a 96%. Os altos valores de %COT e %S novamente indicam condições de extrema anoxia do ambiente deposicional (Figura 101).

Figura 101 - Dados de %COT, %S e %RI em detalhe da Unidade Quimioestratigráfica F.



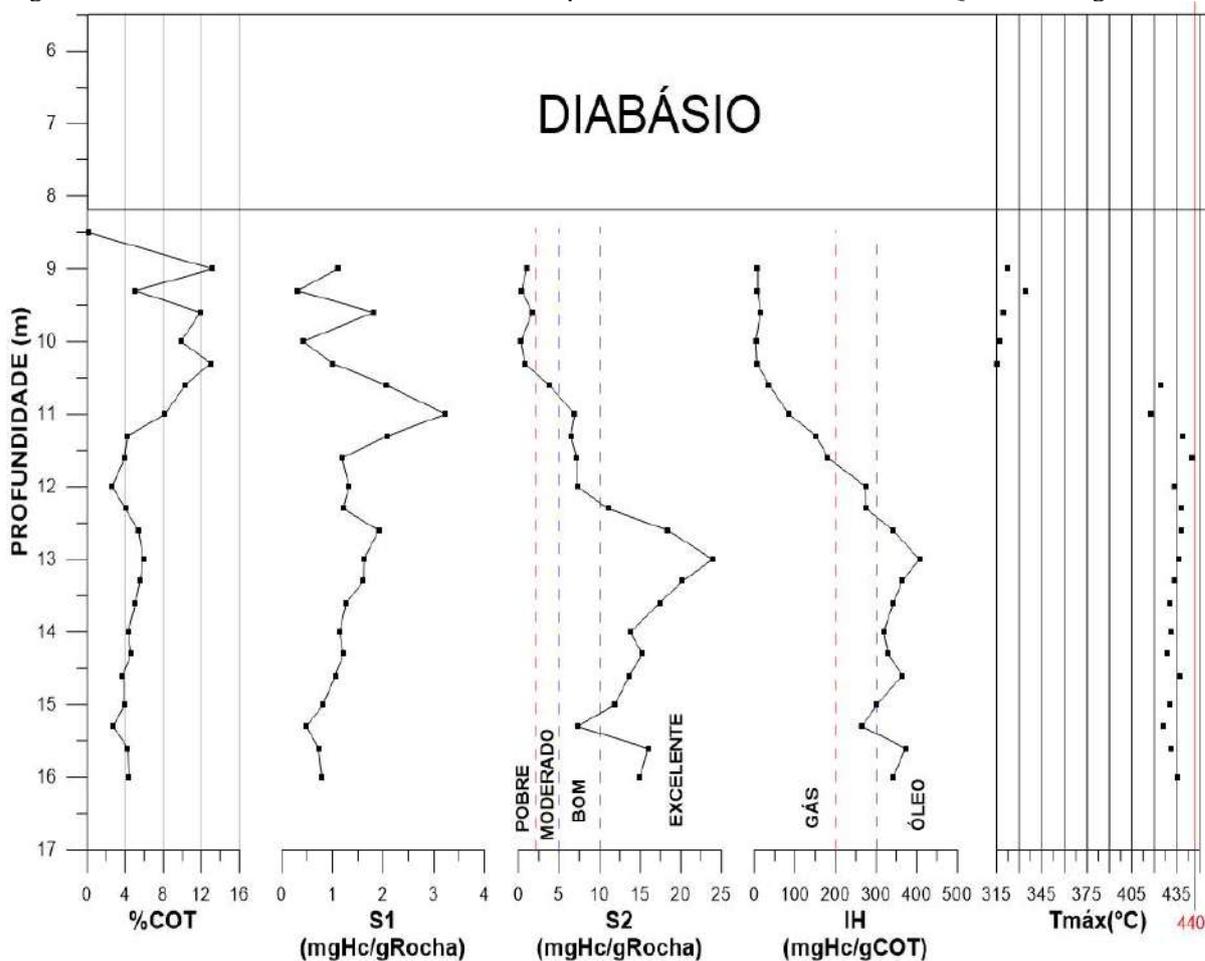
Fonte: O autor, 2017.

O carbono tende a aumentar para o topo, chegando a um máximo na profundidade de 9m (0,4 vezes a espessura do diabásio), onde a partir dessa profundidade o carbono tem uma diminuição muito acentuada de seu valor devido ao intenso efeito térmico da intrusiva. Esse efeito tem maior amplitude nos valores de enxofre total, pois diminuem a partir de uma maior profundidade (11,60m, aproximadamente 1,5 vezes a espessura do diabásio) em que o carbono continua aumentando. É muito provável que a maior parte desse enxofre esteja ligada a estrutura molecular do querogênio, que decresce devido sua liberação na ruptura de ligações carbono-enxofre (C-S) com o avanço da maturidade térmica.

#### 11.7.2 Pirólise Rock-Eval

De maneira geral a unidade F possui potencial gerador excelente ( $S_2 > 10\text{mgHc/gRocha}$ ) para gerar óleo ( $IH > 300\text{mgHc/gCOT}$ ) até a profundidade 12,60m (aproximadamente 1,8 vezes a espessura do diabásio), onde o efeito térmico do diabásio é menor (Figura 102). A partir daí, devido ao aumento do efeito térmico da intrusiva a matéria orgânica passa a portar acentuadamente menos hidrogênio (IH) e potencial gerador ( $S_2$ ).

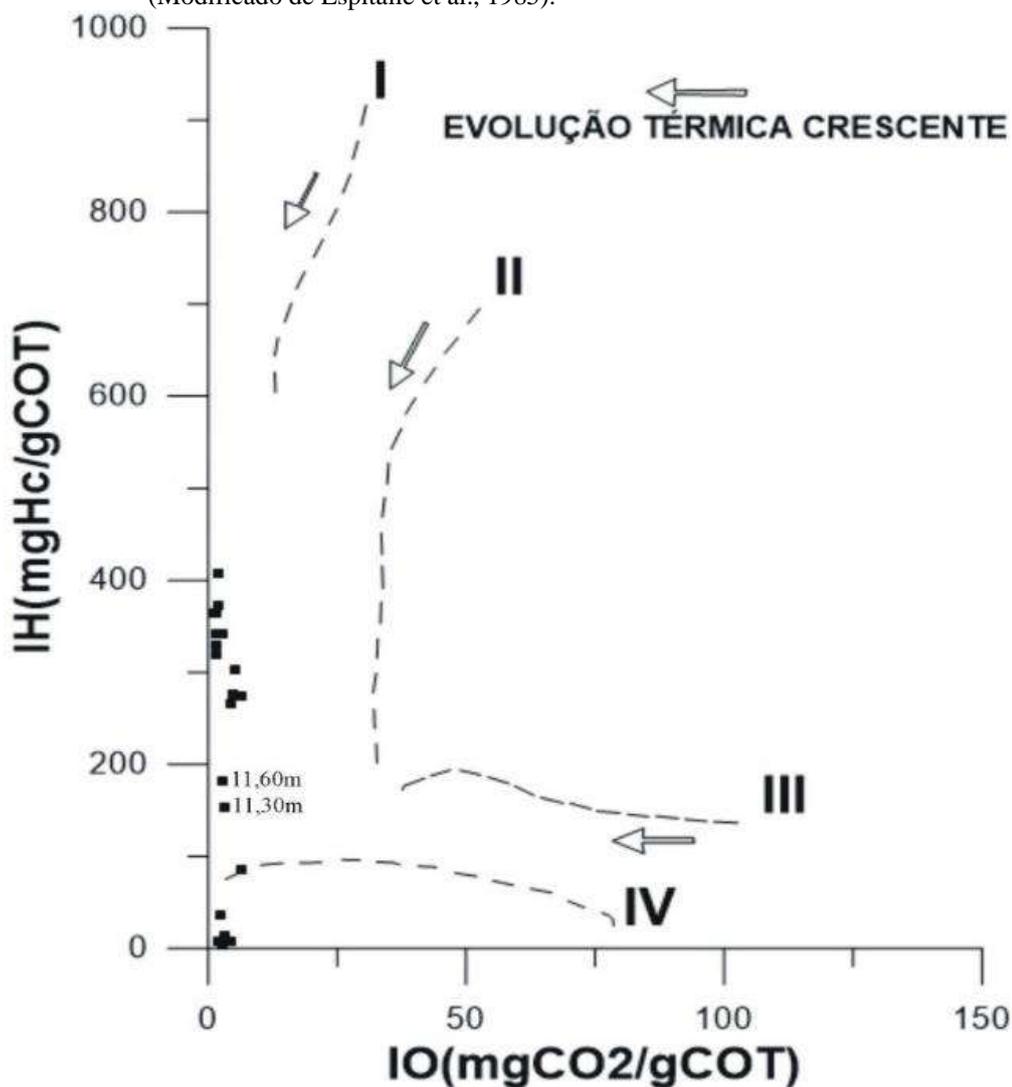
Figura 102 - Dados de %COT com os resultados da pirólise ROCK-EVAL da Unidade Quimioestratigráfica F.



Fonte: O autor, 2017.

O diagrama tipo van Krevelen ilustra esta perda de hidrogênio da matéria orgânica da base para o topo, que se acentua bastante a partir de 11,30m com as amostras mais próximas da intrusiva apresentando querogênio tipo IV (Figura 103).

Figura 103 - Gráfico tipo van Krevelen para as amostras da Unidade Quimioestratigráfica F (Modificado de Espitalié et al., 1985).

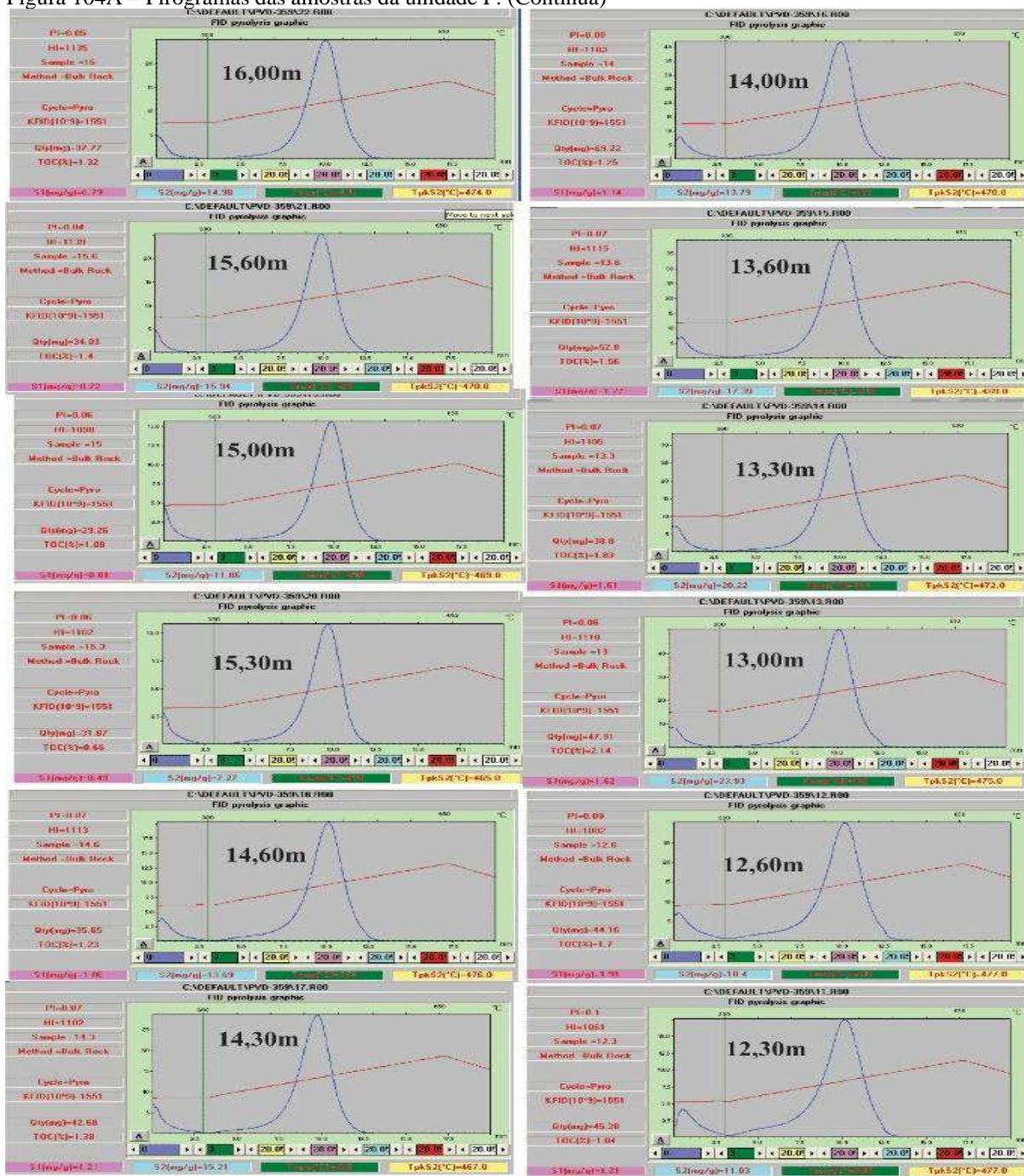


Fonte: O autor, 2017.

Destaca-se ainda a rapidez com que isso ocorre, pois o potencial assume valores moderados na profundidade de 12m e pobre em 10,30m para geração de gás (1,6 e 0,9 vezes a espessura do diabásio, respectivamente) em uma coluna de apenas 1,7m de rocha (Figura 102).

O máximo de geração de hidrocarbonetos líquidos ocorre em torno de 11m (1,2 vezes a espessura do diabásio) como pode ser observado pelos altos valores de S1. A partir daí, os valores decrescem rapidamente devido ao início da fase de geração de gás e consequente aumento da influência térmica. Esse aumento também se materializa nos pirogramas das amostras, onde de 11,30m em diante os picos de S2 se tornam cada vez mais disformes gerando inconsistências nos valores de T<sub>máx</sub> (decréscimos acentuados com a aproximação da intrusiva, figuras 104A e 104B).

Figura 104A – Pirogramas das amostras da unidade F. (Continua)



Fonte: O autor, 2017.

Figura 104B – Pirogramas das amostras da unidade F. (Conclusão)

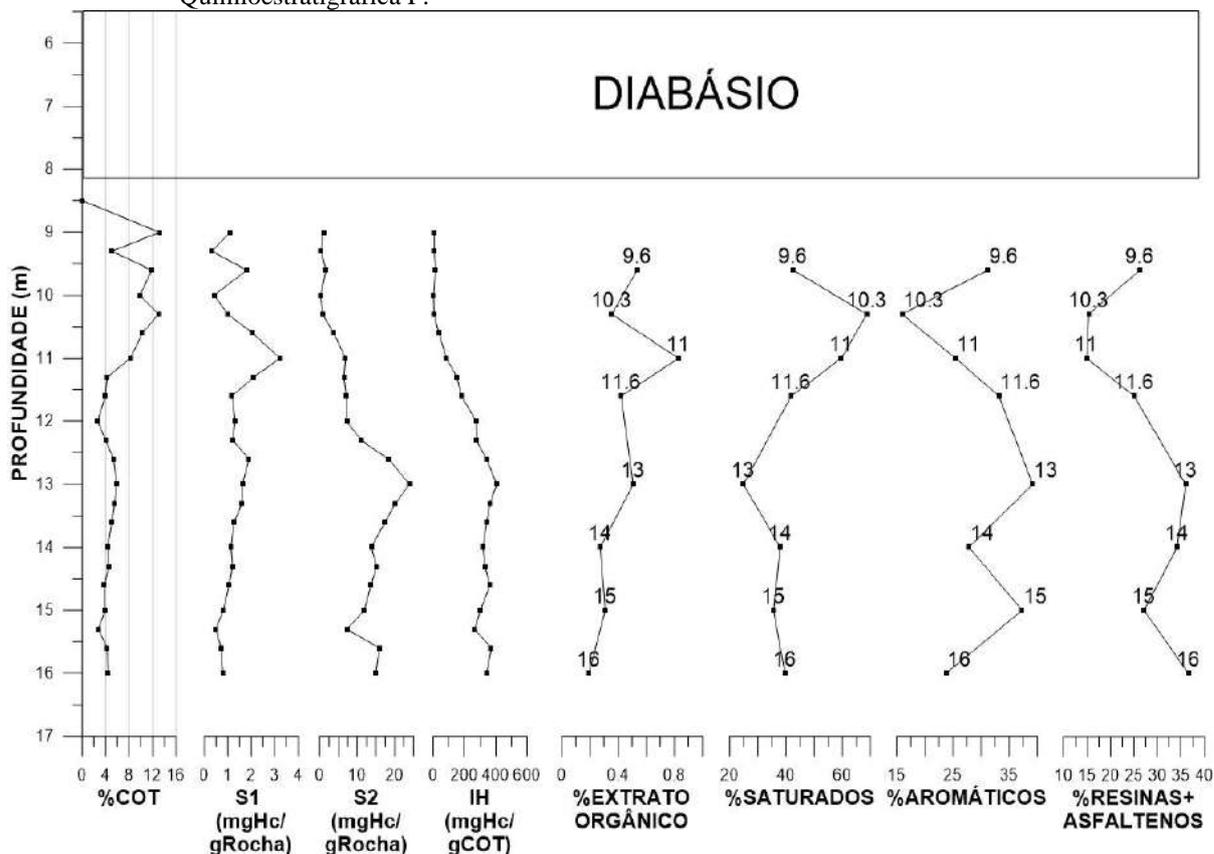


Fonte: O autor, 2017.

### 11.7.3 Cromatografia Líquida

Assim como na pirólise, os resultados mostram que o máximo de geração de hidrocarbonetos líquidos ocorre em torno da 11m (1,2 vezes a espessura do diabásio) como mostram o máximo da porcentagem de extrato orgânico (Figura 105). A partir da profundidade citada, esses valores diminuem devido ao início da fase de geração de gás

Figura 105 - Resultados das análises de carbono orgânico, pirólise e cromatografia líquida da Unidade Quimioestratigráfica F.



Fonte: O autor, 2017.

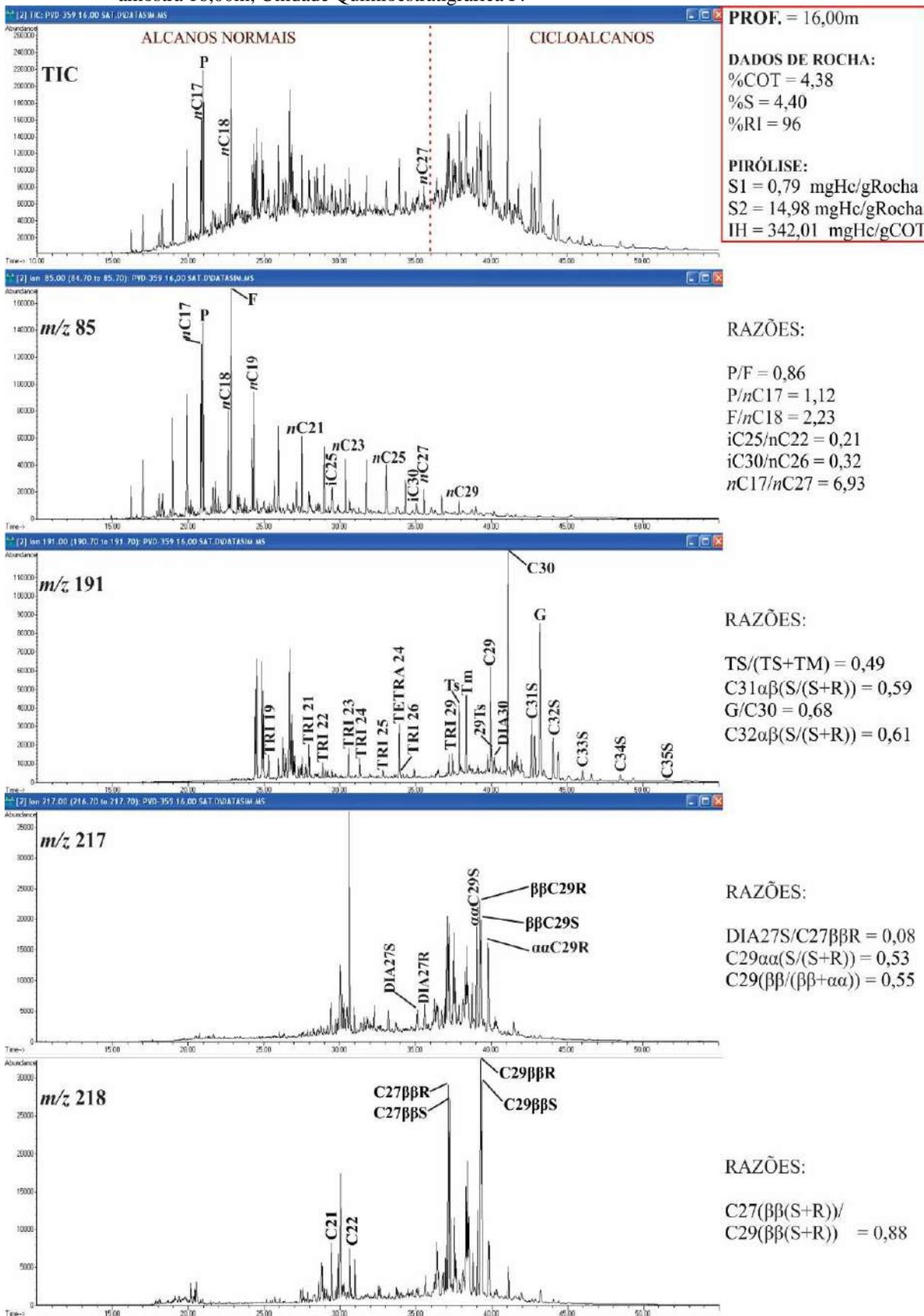
A partir da profundidade 10,30m (Aproximadamente 0,9 vezes a espessura do diabásio), nota-se acréscimos das porcentagens de hidrocarboneto aromáticos e resinas e asfaltenos devido ao aumento da influência térmica.

#### 11.7.4 Biomarcadores Saturados

##### 11.7.4.1 Ambiente Depositional

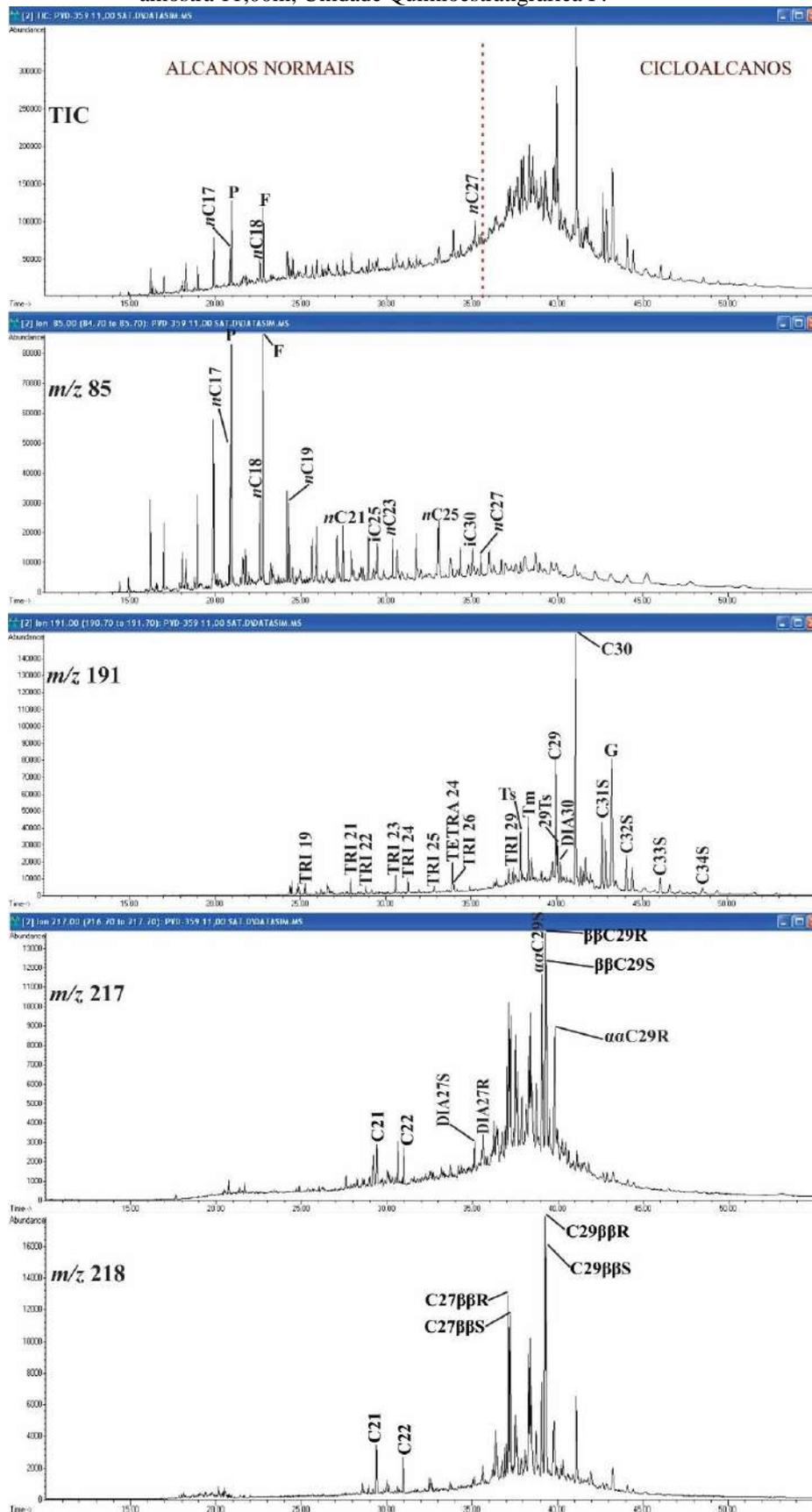
De maneira geral possui baixo conteúdo dos ramificados  $iC_{25}$  e  $iC_{30}$  com relação aos alcanos  $nC_{22}$  e  $nC_{26}$ , respectivamente, juntamente com gamacerano em baixos níveis com relação ao hopano ( $C_{30}$ ) ( $G/C_{30} = \sim 0,5$ ) que caracteriza um ambiente de salinidade normal assim como verificado na unidade C (Figuras 106 a 108).

Figura 106 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 16,00m, Unidade Químioestratigráfica F.



Fonte: O autor, 2017.

Figura 107 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas (m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218) da amostra 11,00m, Unidade Químioestratigráfica F.



PROF. = 11,00m

DADOS DE ROCHA:

%COT = 8,24

%S = 5,30

%RI = 83

PIRÓLISE:

S1 = 3,23 mgHc/gRocha

S2 = 6,92 mgHc/gRocha

IH = 84,39 mgHc/gCOT

RAZÕES:

P/F = 0,98

P/nC17 = 1,71

F/nC18 = 3,00

iC25/nC22 = 0,82

iC30/nC26 = 0,93

nC17/nC27 = 7,20

RAZÕES:

TS/(TS+TM) = 0,44

C31αβ(S/(S+R)) = 0,57

G/C30 = 0,51

C32αβ(S/(S+R)) = 0,59

RAZÕES:

DIA27S/C27βR = 0,13

C29αα(S/(S+R)) = 0,59

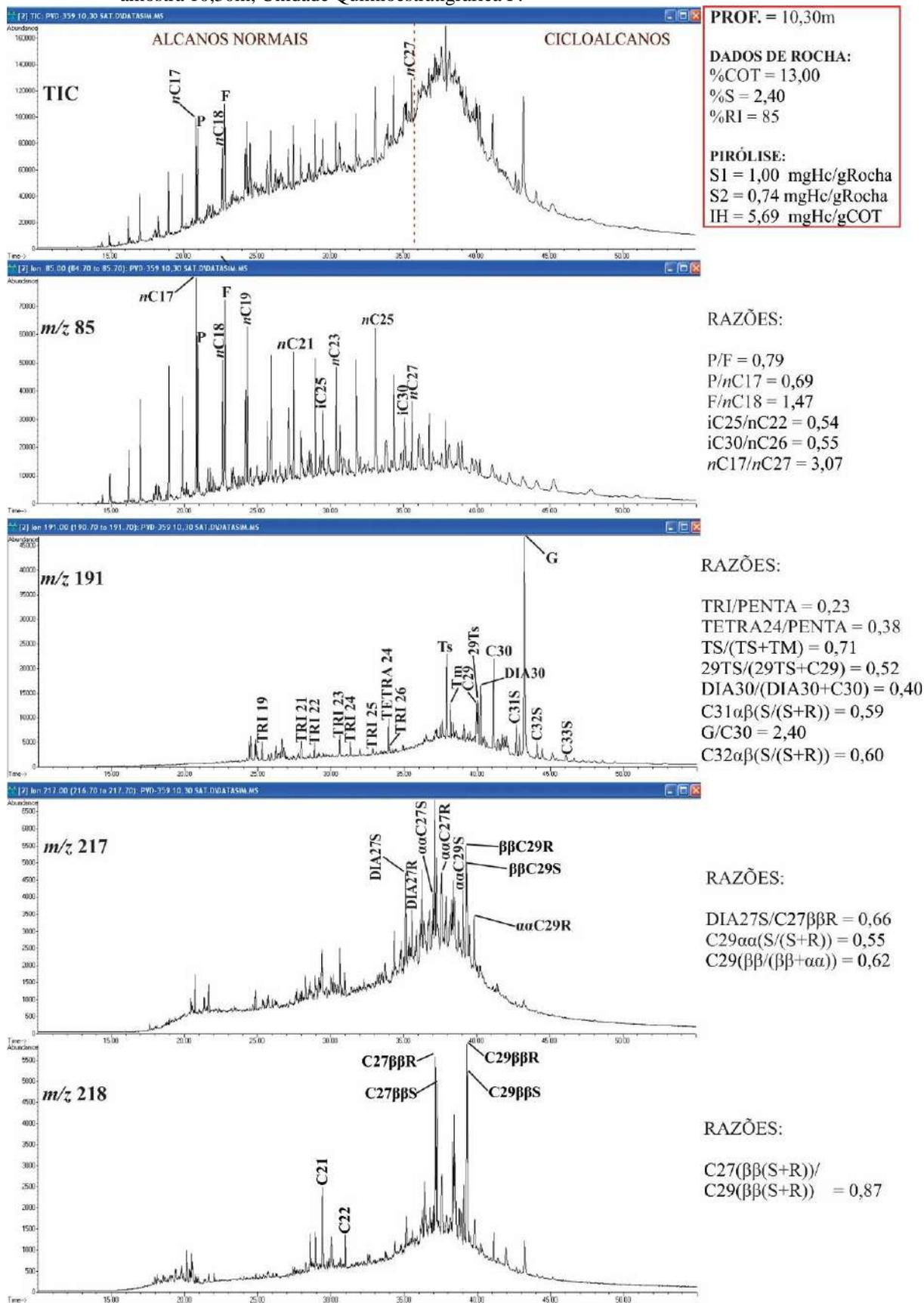
C29(ββ/(ββ+αα)) = 0,57

RAZÕES:

$C27(\beta\beta(S+R))/$   
 $C29(\beta\beta(S+R)) = 0,70$

Fonte: O autor, 2017.

Figura 108 - Cromatograma de íon total (TIC) e Fragmentogramas ( $m/z$  85,  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  218) da amostra 10,30m, Unidade Químioestratigráfica F.



Fonte: O autor, 2017.

O grande enriquecimento de gamacerano a partir de 11m (Figuras 107 e 108), que destoa das demais amostras, pode estar relacionado a maior resistência térmica deste composto com relação aos demais terpanos pentacíclicos pois como será visto adiante a maturidade térmica aumenta nesta profundidade.

#### 11.7.4.2 Matéria Orgânica

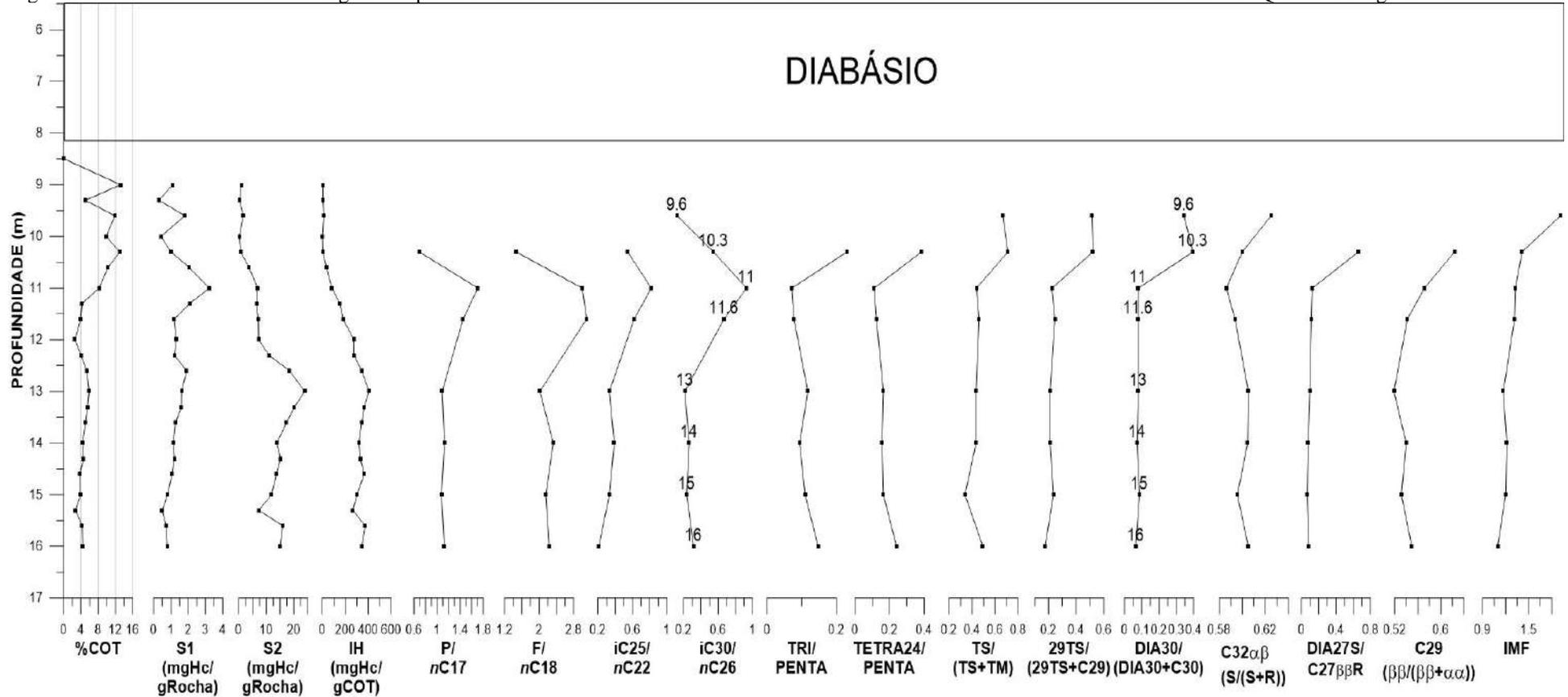
Possui matéria orgânica tipicamente marinha devido ao predomínio dos alcanos de baixo peso molecular sobre os de alto peso (alta razão  $nC17/nC27$ ), alto conteúdo dos esteranos C27 (C27 $\beta\beta$ R e C27 $\beta\beta$ S,  $m/z$  218; figuras 106 a 108) e predomínio do terpano tricíclico 23 (TRI23) sobre o 19 (TRI19) (Figuras 106 a 108). Assim como nas unidades C e E, os esteranos C29 (C29 $\beta\beta$ R e C29 $\beta\beta$ S) estão possivelmente relacionados a algas e/ou bactérias.

#### 11.7.4.3 Maturidade Térmica

É possível verificar distribuições dos homohopanos (C31 a C35) com isômeros  $\alpha\beta$ S maiores que os  $\alpha\beta$ R, altas proporções dos esteranos C29 $\alpha\alpha$ S com relação aos C29 $\alpha\alpha$ R e predomínio dos isômeros C29 $\beta\beta$  (S e R) com referência aos C29 $\alpha\alpha$  (S e R) que caracterizam evolução térmica de toda a unidade (Figuras 106 a 108).

Assim como verificado pelos resultados de pirólise e cromatografia líquida, a distribuição dos biomarcadores mostra um aumento da influência térmica a partir da profundidade de 11m (1,2 vezes a espessura do diabásio). Isto pode ser verificado pelo predomínio muito grande dos alcanos sobre os cicloalcanos, grande decréscimo das razões  $P/nC17$ ,  $F/nC18$ ,  $iC25/nC22$  e  $iC30/nC26$ , além de acréscimos das razões  $Ts/(Ts+Tm)$ ,  $29Ts/(29Ts+C29)$ ,  $DIA30/(DIA30+C30)$ ,  $DIA27S/C27\beta\beta R$ ,  $TRI/PENTA$ ,  $TETRA24/PENTA$ ,  $C29(\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha))$  e  $C32\alpha\beta(S/(S+R))$  (Figura 109).

Figura 109 - Resultados de carbono orgânico e pirólise com razões entre biomarcadores evidenciando o efeito da maturidade térmica na Unidade Quimioestratigráfica F.



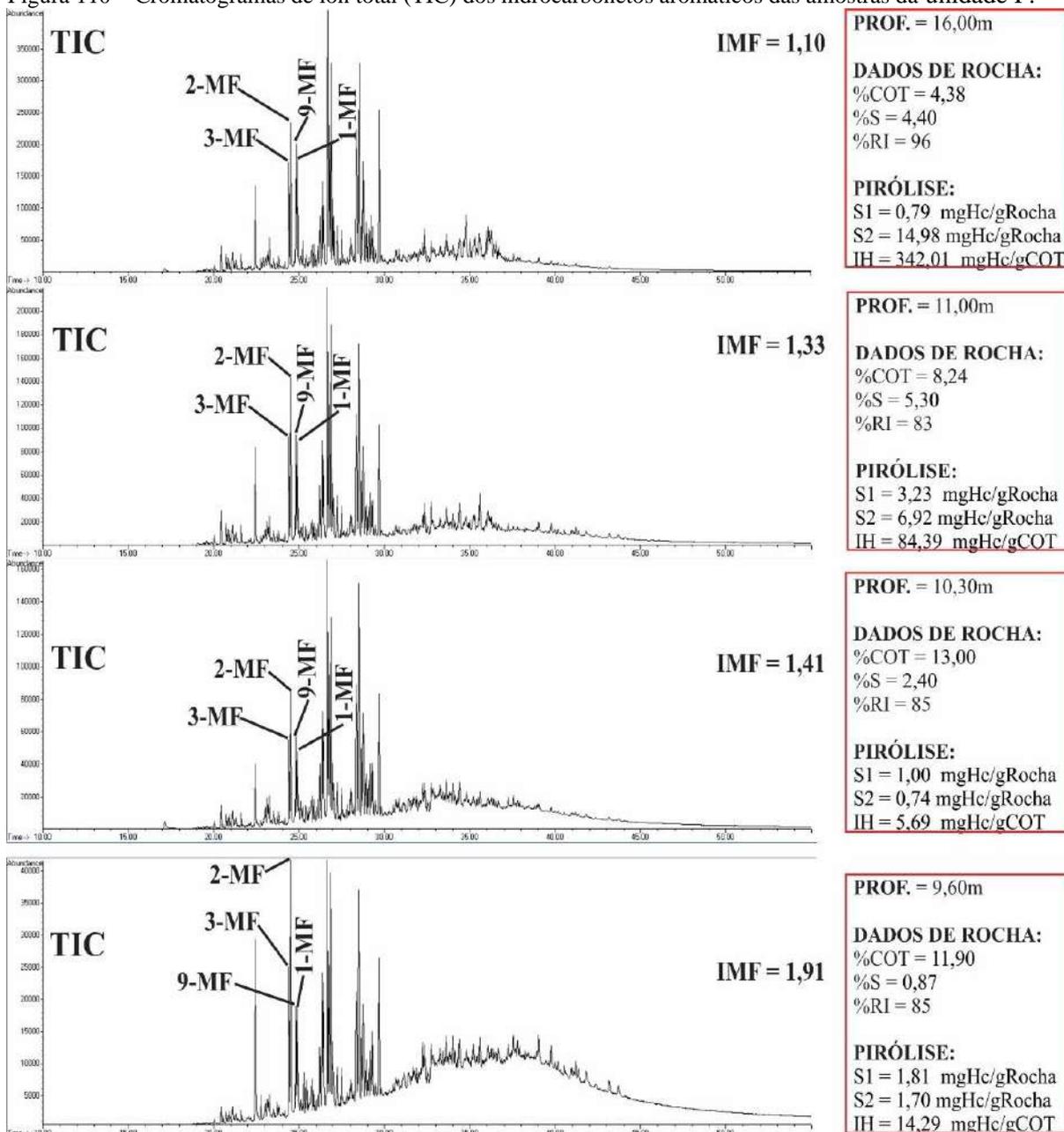
$$MF = (2\text{-metilfenantreno} + 3\text{-metilfenantreno}) / (1\text{-metilfenantreno} + 9\text{-metilfenantreno})$$

Fonte: O autor, 2017.

### 11.7.5 Distribuição dos metilfenantrenos

Nota-se para o topo da unidade, um aumento gradativo da proporção dos isômeros 2-MF (metilfenantreno) e 3-MF relativamente ao 1-MF e 9-MF que indica consequentemente um aumento gradativo do efeito térmico da intrusiva (Figura 110).

Figura 110 – Cromatogramas de íon total (TIC) dos hidrocarbonetos aromáticos das amostras da unidade F.



Fonte: O autor, 2017.

Entretanto, a partir da profundidade de 10,3m (aproximadamente 0,9 vezes a espessura do diabásio) esse aumento torna-se excessivo devido a maior influência do halo térmico, que é nitidamente materializado pelo grande predomínio do 2-MF e 3-MF sobre os 1-MF e 9-MF.

O seu aumento em profundidades mais próximas da intrusiva mostra que a utilização dos compostos aromáticos na avaliação da maturidade térmica é uma ferramenta muito importante, pois seus isômeros tendem a se estabilizarem a temperaturas mais elevadas relativamente aos compostos saturados. Por esta razão, sempre que possível deve-se utilizar os compostos saturados em conjunto com os aromáticos para uma melhor interpretação da evolução térmica.

## CONCLUSÃO

Apesar da grande influência térmica conferida pelas intrusões de diabásio, ainda foi possível estabelecer relações entre os conteúdos de carbono orgânico (%COT), enxofre total (%S), índice de hidrogênio (IH) juntamente com as distribuições dos biomarcadores das Unidades Químioestratigráficas com o objetivo de caracterizar os diferentes tipos de matérias orgânicas que contribuíram para as fácies orgânicas da Formação Irati, bem como seus potenciais geradores e condições redox dos ambientes deposicionais em que foram depositadas.

As unidades A e D são os intervalos que possuem maiores contribuições de matéria orgânica de vegetais, de baixo potencial gerador, depositadas em ambientes oxidantes de salinidade normal. A matéria orgânica vegetal se manifestou nas distribuições dos biomarcadores pelas altas razões TRI19/TRI23 e TETRA24/TRI23, presença dos tetracíclicos C26 e C27, juntamente com baixas razões  $C27\beta\beta(S+R)/C29(S+R)$ . Os ambientes oxidantes caracterizam-se por baixíssimos %COT, %S, IH, baixíssimas razões P/nC17 e F/nC18, bem como altas razões  $29Ts/(29Ts+C29)$ , DIA30/(DIA30+C30).

Nas unidades B e E, constituídas de intercalações de carbonatos, margas e folhelhos verificou-se altas razões iC25/nC22, iC30/nC26 e G/C30 que caracterizam estratificação da coluna de água por salinidade. Nos folhelhos dessas unidades geralmente ocorrem maiores conteúdo de %COT, %S e IH que conferem maior anoxia do ambiente deposicional. A matéria orgânica presente nesses intervalos é tipicamente marinha devido as baixas razões TRI19/TRI23 e TETRA24/TRI23 e alta razão  $C27\beta\beta(S+R)/C29(S+R)$ . Foi verificado ainda uma importante mudança de fácies orgânica na unidade B, onde na base predomina a matéria orgânica continental e no topo a matéria orgânica marinha.

As unidades C e F são as que possuem maiores teores de carbono orgânico (18,4% e 13,2%) e enxofre (9,3% e 8,9%), caracterizando grande anoxia do ambiente deposicional. Dentre todas as unidades, a unidade F é a que possui de longe o maior potencial gerador de hidrocarbonetos, sendo classificada de acordo com Espitalié et al. 2005 como tendo excelente potencial para gerar óleo.

A partir dos resultados principalmente das análises de pirólise Rock-Eval e cromatografias líquida e gasosa, foi possível verificar e quantificar o efeito térmico das intrusões de diabásio no poço. Considera-se que o efeito térmico influencie regiões à distâncias de uma a duas vezes a espessura do diabásio (halo térmico) (Correia & Maury, 1975; Rodrigues

& Quadros, 1975; Dow, 1977; Kendrick et al., 1977; Rodrigues et al., 1990 apud RODRIGUES 1995).

Todas as amostras apresentaram altas razões  $C_{31}\alpha\alpha$  (S/(S+R)),  $C_{32}\alpha\alpha$  (S/(S+R)),  $C_{29}$  (S/(S+R)) e  $C_{29}$  ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ) que caracterizam o efeito em toda a extensão do poço. Nas unidades A, D e E, as altas razões estão relacionadas a prováveis diques de diabásio nas adjacências do poço, pois estas unidades encontram-se à distâncias superiores a três vezes a espessura do diabásio. É possível que migrações de betumes mais evoluídos através de falhas e fraturas e da zona do halo térmico tenham contribuído para essas contaminações também.

As unidades B, C e F são os intervalos termicamente mais afetados devido a maior proximidade com as intrusivas. De acordo com os valores de S1 e %EXTRATO ORGÂNICO, a geração de hidrocarbonetos líquidos gradativamente aumenta até distâncias equivalentes a 1,5 vezes a espessura do diabásio, regiões de máxima geração, onde a partir daí decrescem acentuadamente atingindo valores zerados muitas vezes com o início da fase de geração de gás.

A partir dessa profundidade, o efeito térmico aumenta consideravelmente apresentando decréscimos acentuados de %S aliados a valores zerados de S2 e IH que indicam a total incapacidade da matéria orgânica em gerar hidrocarbonetos devido ao seu completo esgotamento pelo intenso processo de geração. Nos resultados de cromatografia líquida, esse aumento térmico frequentemente se reflete pelo aumento das frações de não-hidrocarbonetos (%RESINAS+ASFALTENOS) relativamente as frações do hidrocarbonetos (%SATURADOS E %AROMÁTICOS), sendo este fato relacionado a não recuperação dos hidrocarbonetos da fase gasosa durante o processo de extração da matéria orgânica.

A distribuição dos biomarcadores também evidencia a maior intensidade do efeito através das diminuições acentuadas das proporções dos cicloalcanos com relação aos alcanos, e das razões P/nC17, F/nC18, iC25/nC22 e iC30/nC26 devido à grande geração dos alcanos normais. Frequentemente verifica-se também aumentos das razões TRI/PENTA, TETRA24/PENTA,  $T_s/(T_s+T_m)$ ,  $C_{29}/C_{30}$ ,  $29T_s/(29T_s+C_{29})$ ,  $DIA_{30}/(DIA_{30}+C_{30})$ ,  $C_{32}\alpha\alpha$  (S/(S+R)),  $C_{29}$  ( $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$ ),  $DIA_{27S}/C_{27}\beta\beta R$  e IMF. Em níveis mais severos ainda (0,5 vezes a espessura do diabásio), as razões TRI/PENTA E IMF se mostraram mais úteis que as demais na avaliação da maturidade, pois ainda continuaram aumentando.

Embora todos esses parâmetros de maturidade tenham sido constatados nas unidades mais próximas das intrusivas, muitas incertezas ainda existem em torno das unidades mais afastadas. Apesar de outros corpos intrusivos terem sido sugeridos, migrações de diversas naturezas provavelmente influenciaram toda extensão do poço, dificultando as interpretações

acerca da origem, condições de deposição e evolução da matéria orgânica. Isto evidencia a dificuldade de se utilizar os biomarcadores para interpretações devido sua grande mobilidade.

Portanto, sugere-se como complemento à esta dissertação, a realização de trabalhos futuros utilizando uma quantidade maior de poços na região, bem como a análise visual do querogênio com determinação do índice de coloração de esporos (ICE) e reflectância de vitrinita (%Ro), objetivando a melhor compreensão do efeito térmico assim como as migrações.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. F. M.; HAUI, Y. **O pré-Cambriano do Brasil**. São Paulo: Edgard Blücher. 378 p.

ANDRADE, S. M.; SOARES, P. C. **Geologia de semi-detalle do centro-leste de São Paulo**. Petrobras/Desul. 33p. (Relatório interno n. 400).

ARAÚJO, L. M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. 2001. Tese (Doutorado em Geociências)- Instituto de Geociências Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2001. 2 v.

Araújo L. M. et al. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. In: Mello M. R.; Katz B. J. (eds.) *Petroleum systems of South Atlantic margins*. Tulsa: AAPG. Memoir 73. P. 377-402.

ASTINI, R. A. Las fases diastróficas dei Paleozóico Médio en Ia Precordillera del oeste argentino -evidencias estratigráficas. In: CONGRESO GEOLÓGICO ARGENTINO Y CONGRESO DE EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS, 13, 3., 1996, Buenos Aires. **Actas...** Buenos Aires: Asociación Geológica Argentina y Instituto Argentino del Petróleo y del Gás, 1996, v. 5, p. 509-526.

ASTINI, R. A.; BENEDETTO, J. L.; VACCARI, N. E. The early Paleozoic evolution of the Argentine Precordillera as a Laurentian rifted, drifted, and collided terrane: a geodynamic model. **Geological Society of America Bulletin**, Colorado, v. 107, n. 3, p. 253-273, 1995.

AZEVEDO, D. A. et al. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. **Organic Geochemistry**, n. 18, p. 9-16, 1992.

AQUINO NETO, F. R. et al. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: BJORØY, M. et al. **Advances in Organic Geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, p. 659-676, 1981.

BAHLBURG, H.; BREITKREUZ, C. Paleozoic evolution of active margin basins in the Southern Central Andes (Northwestern Argentina and Northern Chile). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 4, n.3, p. 171-188, 1991.

BARBOSA, O.; ALMEIDA, F. F. M. Nota sobre a Estratigrafia da série Tubarão no Estado de São Paulo. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. Rio de Janeiro, v. 21, n. 1, p. 65-68, 1948.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. **Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM**, Rio de Janeiro, n. 71, p. 1-40, 1958.

BAJOR, M.; ROQUEBERT, M. H.; VAN DER WEIDE, D. **Transformation de la matière organique sédimentaire sous l'influence de température.** Bull. Centre Rec. Pau-SNPA, v. 3, n. 1, p. 113-124, 1969.

BARNES, M. A.; BARNES, W. C. (1983) Oxidic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments. In: BJØRØY, M. et al. **Advances in Organic Geochemistry.** New York: John Wiley & Sons, p. 289-298.

BLUMER, M.; THOMAS, D. W. "Zamene' isomeric C<sub>19</sub> monoolefins from marine zooplankton. Fishes and mammals. **Science**, Washington, DC, v. 148, p. 370-371, 1965a.

BLUMER, M.; THOMAS, D. W. Phytadienes in zooplankton. **Science**, Washington, DC, v. 149, p. 1148-1149, 1965b.

BRASSELL, S. C. et al. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. **Nature**, v. 290, 693-696, 1981.

BERNER, R. A.; SCOTT, M. R.; THOMLINSON, C. Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 14, p. 544-549, 1970.

BOON, J. J. et al. Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. In: BJØRØY, M. et al. **Advances in Organic Geochemistry**, New York: John Wiley & Sons, p. 207-227, 1983.

BRINCAT, D.; ABBOTT, G. Some aspects of the molecular biogeochemistry of laminated and massive rocks from the Naples Beach Section (Santa Barbara-Ventura Basin). In: ISAACS, C. M.; RULLKÖTTER, J. (eds.). **The Monterey Formation: From Rocks to Molecules.** New York: Columbia University Press, p. 140-149, 2001.

BROOKS, J. Organic maturation of sedimentary organic matter and petroleum exploration: a review. In: BROOKS, J. (ed.). **Organic maturation studies and fossil fuel exploration**, Massachusetts: Academic Press, 1981 p. 1-37.

BROOKS, P. W. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. In: LEYTHAEUSER D.; RULLKÖTTER, J. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, Oxford: Pergamon Press, p. 401-406, 1986.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T. **Biology of Microorganisms.** New Jersey: Prentice-Hall, 1991.

CAPLAN, M. L.; BUSTIN, R. M. Factors governing organic matter accumulation and preservation in a marine petroleum source rock from the Upper Devonian to Lower Carboniferous Exshaw Formation, Alberta. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, Greensboro, v. 44, p. 474-794, 1996.

CAPUTO, M. V.; CROWELL, J. C. Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. **Geological Society of America Bulletin**, Boulder, v. 96, p. 1020-1036, 1985.

CAPUTO, M. V. et al. Late Devonian and Early Carboniferous glacial records of South America. In: FIELDING, C. R.; FRANK, T. D.; ISBELL, J. L. (eds.). **Resolving the Late**

**Paleozoic ice age in time and space.** Boulder: Geological Society of America, Special Paper, 441, p. 161-173, 2008.

CHRISTIANSEN, F. G. et al. Depositional environment and organic geochemistry of the Upper Permian Ravnefjeld Formation source rock in East Greenland. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Boulder, v. 77, p. 1519-1537, 1993.

CLARK, J. P.; PHILP, R. P. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. **Canadian Petroleum Geologists Bulletin**, Greensboro, 37, 401-416, 1989.

CLAYPOOL, G. E.; KAPLAN, I. R. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: KAPLAN, I. R. (ed.). **Natural Gases in Marine Sediments**. New York: Plenum Press, p. 99-140, 1974.

CLAYTON, J. L. et al. Geochemistry of oils from the Junggar Basin, northwest China. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Boulder, v. 81, p. 1926-1944, 1997.

CONNAN, J., RESTLE, A.; ALBRECHT, P. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin. In: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, Oxford: Pergamon Press, p. 1-17, 1980. 12 v.

CONNAN, J.; DESSERT, D. Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32-C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 11, p. 103-113, 1987.

CONNAN, J. et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 10, p. 29-50, 1986.

CONNER, R. L., et al. Ergosterol replacement of tetrahymanol in *Tetrahymena* membranes. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Amsterdam, v. 44, p. 995-1000, 1971.

CONNER, R. L., LANDREY, J. R.; CZARKOWSKI, N. The effect of specific sterols on cell size and fatty acid composition of *Tetrahymena pyriformis*. **Journal of Protozoology**, New Jersey, v. 29, p. 105-109, 1982.

COBBOLD, P.R. et al. Permo-Triassic intracontinental deformation in SW Gondwana. In: DE WIT, M. J.; RANSOMC, I. D. (eds.). **Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern Africa**, Balkema, p. 23-26, 1992.

CORBETT, R. E.; SMITH, R. A. Lichens and fungi. Part VI. Dehydration rearrangements of 15-hydroxyhopanes. **Journal of the Chemical Society (C)**, London, 44-47, 1969.

CORDANI, U.G. et al. **Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras**. Rio de Janeiro: Petrobras, n. 15, 70 p, 1984. (Série Ciência-Técnica-Petróleo).

CORNFORD, C. et al. Source rock and seep oil maturity in Dorset, southern England. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, v. 13, p. 399-409, 1988.

CORREIA, M. & MAURY, R.C. 1975. **Effets thermiques, minéralogiques et chimiques de l'intrusions d'un dike basaltique dans le Toarcien des Causses**. Bull. Centre Rech: Pau-SNPA, v. 9, n. 2, p. 245-259.

DE WIT, M.J. et al. **Geological map of sectors of Gondwana, reconstructed to their disposition ~ 150 Ma**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, University of Witwatersrand. 1988. Escala 1:10 000 000.

DEMAISON, G. J.; MOORE, G. T. Anoxic environments and oil source bed genesis. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Boulder, v. 64, p. 1179-1209, 1980.

DOW, W.G. Kerogen studies and geological interpretations. Jour. Geochem. **Explor**, v. 7, p. 79-99, 1977.

DURAND, B. **Kerogen. insoluble organic matter from sedimentary rocks**. Paris: Editions Technip, 1980.

DU TOIT, A. L. A geological comparison of South America with South Africa. Washington: **The Carnegie Institution**, 1927. 157 p.

ENSMINGER, A. et al. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin), 1977. In: CAMPOS, R.; GONI, J. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, Madrid: ENADIMSA, p. 45-52, 1975.

ESPITALIÉ, J. et al. Source rock characterization method for petroleum exploration. In: **Proceedings of the Offshore Technology Conference, May 2-5**, Houston: OTC, p. 439-444, 1977.

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; MARQUIS, F. La pyrolyse rock-eval et ses applications. **Rev. Inst. Français Petrol.**, v. 40, n. 6, p. 755-784, 1985.

FAN, P.; KING, J. D.; CLAYPOOL, G. E. Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils. In: KUMAR, R. K. et al. (eds.). **Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region**, Rotterdam: Balkema, p. 197-202, 1987.

FU, J. et al. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 119-126, 1986.

FARRIMOND, P.; POYNTER, J.G.; AND EGLINTON, G. Molecular composition of sedimentary lipids off the Peru margin, Leg 112. In: SUESS, E. et al., Proc. ODP, Sci. Results, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), p. 539-546, 1990.

FRANCOIS, R. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, 17-27, 1987.

- GOHRBANDT, K. H. A. Paleozoic paleogeographic and depositional developments on the central proto-Pacific margin of Gondwana: their importance to hydrocarbon accumulation. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 6, n. 4, p. 267-287, 1993.
- GRANSCH, J. A.; POSTHUMA, J. On the origin of sulfur in crudes. In: TISSOT, B.; BIENNER, F. (eds.). **Advances of Organic Geochemistry**, Paris: Editions Technip, p. 727-739, 1974.
- GOOSSENS, H. et al. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. **Nature**, v. 312, 440-442, 1984.
- GRANTHAM, P. J.; WAKEFIELD, L. L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. **Organic Geochemistry**, v. 12, p. 61-73, 1988.
- HARVEY, H. R., EDERINGTON, M. C.; MCMANUS, G. B. Lipid composition of the marine ciliates *Pleuronema* sp. and *Fabrea salina*: shifts in response to changes in diet. **Journal of Eukaryotic Microbiology**, v. 44, p. 189-193, 1997.
- HORSTAD, I., et al. Degradation and maturity controls on oil field petroleum column heterogeneity in the Gullfaks Field, Norwegian North Sea. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 497-510, 1990.
- HUANG, W.-Y.; MEINSHEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 7397-45, 1979.
- HUC, A. Y. Sedimentology of organic matter. In: FRIMMEL, F. H.; CHRISTIMAN, R. F. (eds.). **Humic Substances and Their Role in the Environment**. New York: John Wiley & Sons, p. 215-243, 1988b.
- HUGHES, W. B. Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In: THOMAS, B. M. (ed.). **Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf**, London: Graham and Trotman, p. 75-92, 1985.
- HUNT, J. M. **Petroleum Geochemistry and geology**. New York: W. H. Freeman and Company, 1996.
- HWANG, R. J. et al. Effect of preservation on geochemical properties of organic matter in immature lacustrine sediments, 1989. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 14., Sep. 18-22, Paris, France, 1989.
- ISAKSEN, G. H.; BOHACS, K. M. Geological controls on source rock geochemistry through relative sea level; Triassic, Barents Sea, 1995. In: KATZ, B. J. (ed.). **Petroleum Source Rocks**, New York: Springer-Verlag, p. 25-50, 1995.
- KLEEMANN, G. et al. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: first report of a gammacerane triterpane from a prokaryote. **Journal of General Microbiology**, v. 136, p. 2551-2553, 1990.

KENDRICK, J.W.; HOOD, A.; CASTANÕ, J.R. Petroleum generating potential of sediments from Leg 41. In: LANCELOT, Y.; SEIBOLD, E. (eds.). **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**, v. 41, p. 817-819, U.S. Gov. Print. Off., Washington, D.C, 1977.

KEMP, P.; LANDER, D. L.; ORPIN, C. G. The lipids of the rumen fungus *Iromonas communis*. **Journal of General Microbiology**, v. 130, p. 27-37, 1984.

KOLACZKOWSKA, E. et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated, and rearranged 17 $\alpha$ - and 17 $\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 1033-1038, 1990.

KOLLER, J. et al. Embalming was used in Old Kingdom. **Nature**, v. 391, p. 343-344, 1998.

LANGWORTHY, T. A.; MAYBERRY, W. R. A 1,2,3,4-tetrahydroxy pentane-substituted pentacyclic triterpene from *Bacillus acidocaldarius*. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 431, p. 570-577, 1976.

LAVINA, E. L.; LOPES, R. C. A transgressão marinha do Permiano Inferior e a evolução paleogeográfica do Supergrupo Tubarão no Estado do Rio Grande do Sul. **Paula Coutiana**, Porto Alegre, n. 1, p. 51-103, 1986.

LEIGHTON, M.W.; KOLATA, D.R. Selected interior cratonic basins and their place in the scheme of global tectonics - a synthesis, 1990. In: M. W. Leighton; D. R. Kolata; D. F. Oltz; J. J. Eidel (eds.) Interior cratonic basins. Tulsa: **American Association of Petroleum Geologists Memoir 51**, p. 729-797.

LEYTHAEUSER, D. et al. Novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstone sequences. **Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.**, v. 68, p. 196-219, 1984.

LISBOA, A. C. et al. Aplicação da Geoquímica Orgânica no Estudo dos Folhelhos Oleígenos Neopermianos da Formação Irati - Borda Leste da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., São Paulo, Brasil. **Anais...** 2005.

LÓPEZ-GAMUNDÍ, O. R.; ROSSELLO, E. A. Devonian-Carboniferous unconformity in Argentina and its relation to Eo-Hercynian orogeny in Southern South America. **Geologische Rundschau**, Stuttgart, v. 82, p. 136-147, 1993.

LOUIS, M.C. & TISSOT, B.P. 1967. Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans des argiles à kérogène. In 7th World Petroleum Congress-Mexico, Proc., pp. 47-60, Elsevier.

MANN, A. L.; GOODWIN, N. S.; LOWE, S. Geochemical characteristics of lacustrine source rocks: a combined palynological/molecular study of a Tertiary sequence from offshore China. In: PROCEEDINGS OF THE INDONESIAN PETROLEUM ASSOCIATION, SIXTEENTH ANNUAL CONVENTION, v. 1 **Indonesian Petroleum Association, Jakarta**, Indonesia, p. 241-582, 1987.

MARQUES, A. et al. **Compartimentação tectônica da Bacia do Paraná**. Curitiba: Petrobras/ Nexpar, 87 p., 1993. (relatório interno).

MASTERSON, W. D. **Petroleum filling history of central Alaskan North Slope fields.** **Unpublished**, thesis, (Ph. D.)- University of Texas at Dallas, Dallas, TX, 2001.

MELLO, M. R. et al. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, p. 205–223, 1988a.

MELLO, M. R., et al. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, p. 31-46, 1988b.

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

MICHAELIS, W. et al. Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. **Science**, v. 297, p. 1013-1015, 2002.

MCKIRDY, D. M. et al. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks, 1983. In: BJORØY, M. et al. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, New York: John Wiley & Sons, p. 99-107, 1981.

MCKIRDY, D. M. et al. Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the Eastern Officer Basin, South Australia. In: PALACAS, J. G. (ed.). **Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks**, American Association of Petroleum Geologists Geology, Tulsa, OK, p. 13–31, 1984.

MILANI, E.J. Intraplate tectonics and the evolution of the Paraná Basin, S Brazil. In: De Wit, M. J.; RANSOME, I. D. (eds.) **Inversion tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous basins of Southern África**. Balkema, p. 101-108, 1992.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J. et al. Bacia do Parana. **Boletim de Geociencias da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007. ISSN 0102-9304.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69, p. 1255-1268, 1985.

MILANI, E. J. et al. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. **Boletim IG-USP**, São Paulo, p. 125-173. nov. 1998. (Série Científica, n. 29).

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da bacia do Parana. **Revista Brasileira de Geociencias**, Sao Paulo, v. 28, n. 4, p. 473-484, 1998. ISSN 0375-7536.

MIZUSAKI, A. M. P. **Análise petrográfica e dotação radiométrica do poço 2-TL-I-MS (testemunhos 39 e 40)**. Rio de Janeiro: Petrobras/Cenpes, 8 p., 1989 (relatório interno).

MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P.; SCHOELL, M. (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915–26.

NES, W. R.; MCKEAN, M. L. **Biochemistry of Steroids and Other Isopentenoids**. Baltimore: University Park Press, 1977.

MOLDOWAN, J. M. et al. Analysis and occurrence of C<sub>26</sub>-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 1065-1081, 1991a.

MOLDOWAN, J. M., et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 3333-3353, 1991b.

MOLDOWAN, J. M. Analysis of oleanane and its occurrence in Upper Cretaceous rocks. In: MANNING, D. A. C. (ed.). **Organic Geochemistry: Advances and Applications in the Natural Environment**, Manchester, UK: Manchester University Press, p. 195-197, 1991c.

MOLDOWAN, J. M. et al. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: **Biological Markers in Sediments and Petroleum**, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, p. 370–401, 1992.

Mycke, B., Narjes, F. and Michaelis, W. (1987) Bacteriohopanetetrol from chemical degradation of an oil shale kerogen. *Nature*, 326, 179–81.

NES, W. R.; MCKEAN, M. L. **Biochemistry of Steroids and Other Isopentenoids**. Baltimore: University Park Press, 1977.

NORTHFLEET, A. A.; MEDEIROS, R. A.; MÜHLMANN, H. Reavaliação dos dados geológicos da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 12, n.3, p. 291-346, jul./set. 1969.

NYTOFT, H. P.; BOJESSEN-KOEFOED, J. A. 17 $\alpha$ ,21 $\alpha$ (H)-hopanes: natural and synthetic. *Organic Geochemistry*, v. 32, p. 841-856, 2001.

OURISSON, G., ALBRECHT, P.; ROHMER, M. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, v. 51, p. 709-729, 1979.

ORR, W. L.; GAINES, A. G. Observations on rate of sulfate reduction and organic matter oxidation in the bottom waters of an estuarine basin: the upper basin of the Pettaquamscutt River (Rhode Island), 1974. In: TISSOT, B.; BIENNER, F. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry** Paris: Editions Technip, p. 791–812.

PALACAS, J. G.; ANDERS, D. E.; KING, J. D. South Florida Basin: a prime example of carbonate source rocks in petroleum. In: PALACAS, J. G. (ed.). **Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks**, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, p. 71-96, 1984.

PEATE, D. W.; HAWKESWORT, C. J.; MANTOVANI, M. S. M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. **Bulletin of Volcanology**, Berlin, v. 55, p. 119-139, 1992.

PELET, R. A model of organic sedimentation on present-day continental margins. In: BROOKS, J.; FLEET, A. J. (eds.). **Marine Petroleum Source Rocks**, London: Geological Society, p. 167-180, 1987.

PETERS, K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 70, p. 318-329, 1986.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 47-61, 1991.

PETERS, K. E. et al. Programmed pyrolysis of organic matter from thermally altered Cretaceous black shales. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 67, p. 2137-2146, 1983.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; SUNDARARAMAN, P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous Members. **Organic Geochemistry**, v. 15, p. 249-265, 1990.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker guide**, 2. ed., v.1, Biomarkers and isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press, 2005.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide**, 2. ed., v. 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, 1155 p., 2005.

PHILIPPI, G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 29, p. 1021-1049, 1965.

PHILP, R. P., GILBERT, T. D.; FRIEDRICH, J. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 1173-1180, 1981.

PHILP, R. P., SIMONEIT, B. R. T.; GILBERT, T. D. Diterpenoids in crude oils and coals of South Eastern Australia, 1983. In: BJORØY, M. et al. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, New York: John Wiley & Sons, p. 698-704, 1981.

PHILP, R. P.; GILBERT, T. D. Biomarker distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material. In: LEYTHAEUSER, D.; RULLKOTTER, J. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon Press, p.73-84, 1986.

POWELL, C.M.A. Assembly of Gondwanaland -open fórum. In: Gondwana Eight, **Proceedings...** Balkema, p. 219-237, 1993.

PRICE, P. L., O'SULLIVAN, T.; ALEXANDER, R. The nature and occurrence of oil in Seram, Indonesia. In: PROCEEDINGS OF THE INDONESIAN PETROLEUM

- ASSOCIATION. 16., v. 1. **Anais...** Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia, p. 141–73, 1987.
- RAMOS, V.A. et al. Chilenia: un terreno aloctono en la evolución paleozóica de los Andes centrales. In: CONGRESO GEOLÓGICO ARGENTINO, 9., Buenos Aires, **Actas...** Buenos Aires, Asociación Geológica Argentina, v. 2:84-106, 1984.
- RAMOS, V.A. et al. Paleozoic terranes of the central Argentine-Chilean Andes. **Tectonics**, v. 5, n. 6, p. 855-880, 1986.
- RICHARDSON, J. S.; MILLER, D. E. Identification of dicyclic and tricyclic hydrocarbons in the saturate fraction of a crude oil by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 54, p. 765-768, 1982.
- RICHARDSON, J. S.; MILLER, D. E. Biologically-derived compounds of significance in the saturate fraction of a crude oil having predominant terrestrial input. **Fuel**, v. 62, p. 524-528, 1983.
- RIEDEGER, C. L. et al. Triassic oils and potential Mesozoic source rocks, Peace River Arch area, Western Canada Basin. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 295–305, 1990c.
- ROBINSON, A. (1987) An overview of source rocks in Indonesia. In: **Proceedings of the Indonesian Petroleum Association**, Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia, p. 97–122, 1987.
- ROHMER, M. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates, 1987. In: SCHRINER, E. et al (eds.). **Surface Structures of Microorganisms and Their Interactions with the Mammalian Host**, Germany: VCH Publishing, Weinlein, p. 227-242, 1987.
- ROHMER, M.; OURISSON, G. Structure des bactériohopane-tétrols d' *Acetobacter xylinum*. **Tetrahedron Letters**, v. 17, p. 3633- 3636, 1976a.
- ROHMER, M.; OURISSON, G. Dérivés du bactériohopane: variations structurales et répartition. **Tetrahedron Letters**, v. 17, p. 3637-3640, 1976b.
- RODRIGUES, R. Aplicação da geoquímica ao problema de geração de hidrocarbonetos na Bacia Amazônica, 1975. In CONG. BRAS. GEOL., SOC. BRAS. GEOL., 27., **Anais...**, v. 3, p. 53-56, 1975.
- RODRIGUES, R. (1995) **A Geoquímica orgânica na Bacia do Parnaíba**. 225 p. Tese (Doutorado em Geociências)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1995.
- RODRIGUES, R.; QUADROS, L.P. **Avaliação geoquímica preliminar da Bacia do Paraná**. Relatório Interno, Petrobrás/Cenpes/Divex, Rio de Janeiro, 1975.
- RODRIGUES, R.; et al. **Geoquímica e faciologia orgânica dos sedimentos da Bacia do Solimões**. Relatório Interno, Petrobras/Cenpes/Divex, Rio de Janeiro, 1990.

- RUBINSTEIN, I.; ALBRECHT, P. The occurrence of nuclear methylated steranes in a shale. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, p. 957-958, 1975.
- RONTANI, J.-F.; VOLKMAN, J. K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1-35, 2003.
- ROHRBACK, B. G. Crude oil geochemistry of the Gulf of Suez, 1983. In: Bjorøy, M. et al. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, New York: John Wiley & Sons, p. 39-48, 1981.
- RULLKÖTTER, J.; PHILP, R. P. Extended hopanes up to C40 in Thornton bitumen. **Nature**, v. 292, p. 616-618, 1981.
- RULLKÖTTER, J.; MARZI, R. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. **Organic Geochemistry**, v. 13, p. 639-645, 1988.
- RULLKÖTTER, J.; WENDISCH, D. Microbial alteration of 17 $\alpha$ (H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, p.1543-1553, 1982.
- RULLKÖTTER, J.; SPIRO, B.; NISSENBAUM, A. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1357-1370, 1985.
- RULLKÖTTER, J.; AIZENSHTAT, Z.; SPIRO, B. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 151-157, 1984.
- SANTOS, R. V. et al. Shrimp U-Pb Zircon dating and palinology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. **Gondwana Research**, Osaka, v. 9, p. 456-463, 2006.
- SCHMID, J. C. **Marqueurs biologiques soufres dans les petroles**. Thesis, (Ph. D.)-University of Strasbourg, Strasbourg, France, 1986.
- SCHOELL, M. et al. Maturity related biomarker and stable isotope variations and their application to oil/source rock correlation in the Mahakam Delta, Kalimantan, 1983. In: BJORØY, M. et al. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, New York: John Wiley & Sons, p. 1561-63, 1981.
- SCHNEIDER, R. L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. **Anais do...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974. v. 1, p. 41-65.
- Seifert, W. K.; Moldowan, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 77-95, 1978.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 111-126, 1979.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M.; DEMAISON, G. J. Source correlation of biodegraded oils. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 633-643, 1984.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: JOHN, R. B. (eds.). **Methods in Geochemistry and Geophysics**, v. 24 Amsterdam: Elsevier, p. 261-290, 1986.

SHIRAIWA, S. **Flexura da litosfera continental sob os Andes centrais e a origem da Bacia do Pantanal**. 1994. 85 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994

SIERRA, M. G. et al. Stereoselective synthesis of (+/-)-18,19-Dinor-13 $\beta$ (H), 14 $\alpha$ (H)-cheilanthane: the most abundant tricyclic compound from petroleums and sediments. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 417-418, 1984.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; DE LEEUW, J.W. Analysis, structure and geochemical significance of organically bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 1077-1101, 1990.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water-column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895-1900, 1995.

SOFER, Z. Biomarkers and carbon isotopes of oils in the Jurassic Smackover Trend of the Gulf Coast States, USA. **Organic Geochemistry**, v. 12, p. 421-432, 1988.

STACH, E. et al. **Coal Petrology**. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1982.

STEIN, R. Organic carbon and sedimentation rate: further evidence for anoxic deep-water conditions in the Cenomanian/Turonian Atlantic Ocean. **Marine Geology**, v. 72, p. 199-209, 1986.

SUMMONS, R. E. et al. Distinctive hydrocarbon biomarkers from fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 2625-2637, 1988b.

TAYLOR, G. H. et al. **Organic Petrology**, Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1998.

TEN HAVEN, H. L. et al. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 853-855, 1986.

TEN HAVEN, H. L. et al. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. **Nature**, v. 330, p. 641-643, 1987.

TEN HAVEN, H. L. et al. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: FLEET, A. J.; KELTS, K.; TALBOT, M. R. (eds.). **Lacustrine Petroleum Source Rocks**, London: Blackwell, p. 123-130, 1988.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. New York: Springer-Verlag, 1984.

TISSOT, B. et al. Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques, 1975. In: CAMPOS, R.; GONI, J. (eds.). **Advances in Organic Geochemistry**, Madrid, p. 117- 154, 1977.

TORNABENE, T. G.; LANGWORTHY, T. A. Diphytanyl and dibiphytanyl glycerol ether lipids of methanogenic Archaeobacteria. **Science**, v. 203, p. 5 1-53, 1979.

TYSON, R. V.; PEARSON, T. H. (eds.). **Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia**. London: London Geological Society, 1991.

VAIL, P. R.; MITCHUM, R. M.; THOMPSON, S. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 3: relative changes of sea level from coastal onlap. In: PAYTON, C. E. (ed.). **Seismic stratigraphy: applications to hydrocarbon exploration**. Tulsa: **American Association of Petroleum Geologists**, 1977. p. 63-81. (AAPG. Memoir, 26).

VAN DORSSELAER, A.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Identification of novel 17 $\alpha$ (H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 1, n. 2, p. 165–170, 1977.

Van Kaam-Peters, H. M. E. et al. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 2923–2929, 1998.

VOLKMAN, J. K.; MAXWELL, J. R. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: JOHNS, R. B. (eds.). **Biological Markers in the Sedimentary Record**, New York: Elsevier, p. 1–42, 1986.

VOLKMAN, J. K. et al. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 2091-2106, 1983a.

VOLKMAN, J. K. et al. Biomarker composition and depositional setting of *Tasmanite* oil shale from northern Tasmania, Australia, 1989. In: INTERNATIONAL MEETING ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 14., Paris, Sep. 1989.

WOESE, C. R.; MAGRUM, L. J.; FOX, G. E. Archaeobacteria. **Journal of Molecular Evolution**, v. 11, p. 245–252, 1978.

WAPLES, D. W.; MACHIARA, T. **Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology** (AAPG Methods in Exploration, 9). Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1991.

ZALAN, P. V. et al. A divisão tripartite de Siluriano da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252, 1987. ISSN 0375-7536.

ZANDER, J. M. et al. The presence of tetrahymanol in *Oleandra wallichii*. **Phytochemistry**, v. 8, p. 2265–2267, 1969.

ZALÁN, P. V. Influence of Pre-Andean orogenies on the Paleozoic intracratonic basins of South America. In: SIMPÓSIO BOLIVARIANO: EXPLORACIÓN PETROLERA EN LAS CUENCAS SUBANDINAS, 4., 1991. Bogota: Asociacion Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo, 1991. Trabalho 7.

ZANOTTO, O. A. **Erosão pós-Cretáceo na Bacia do Paraná, com base em dados de reflectância da vitrinita.** In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 5., 1993, Curitiba. Resumos. Curitiba: Sociedade Brasileira de Geologia, 1993. p. 58.

ZUMBERGE, J. E. Source rocks of the La Luna (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia. In: PALACAS, J. G. (ed.). **Chemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rockseoc**, American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1984.

ZUMBERGE, J. E.; LAY, V. Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) Basin. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 377-389, 1986.

## APÊNDICE – Dados geoquímicos das amostras do poço PVD-359

Tabela 1 - Dados de Carbono Orgânico Total (%COT), Enxofre Total (%S) e Resíduo Insolúvel das amostras do poço PVD-359. (Continua)

FORMAÇÃO	UNIDADE	Profundidade (m)	%R.I	COT %	S %
PALERMO	-	66,50	80	0,04	0,13
PALERMO	-	65,50	94	0,17	0,05
PALERMO	-	64,50	82	0,10	0,05
PALERMO	-	63,50	93	0,10	0,04
PALERMO	-	62,50	94	0,08	0,03
PALERMO	-	61,50	94	0,14	0,07
PALERMO	-	60,50	92	0,12	0,04
PALERMO	-	59,50	94	0,20	0,05
PALERMO	-	59,35	94	0,19	0,13
PALERMO	-	58,50	93	0,04	0,04
PALERMO	-	57,50	93	0,10	0,05
PALERMO	-	56,50	95	0,10	0,05
PALERMO	-	55,50	86	0,25	4,40
PALERMO	-	54,50	96	0,52	0,94
PALERMO	-	53,50	93	0,08	0,05
PALERMO	-	52,50	91	0,12	0,08
PALERMO	-	51,50	96	0,04	0,14
PALERMO	-	50,50	94	0,01	0,31
PALERMO	-	49,50	96	0,08	0,22
PALERMO	-	48,50	94	0,08	0,53
PALERMO	-	47,50	95	0,19	1,00
PALERMO	-	46,50	92	0,20	1,60
PALERMO	-	46,00	94	0,19	0,78
PALERMO	-	45,70	95	0,18	0,71
PALERMO	-	45,40	96	0,36	1,10
PALERMO	-	45,00	94	0,19	1,60
PALERMO	-	44,70	94	0,18	0,84
IRATI	A	44,40	94	0,22	1,20
IRATI	A	44,00	95	0,31	0,92
IRATI	A	43,70	95	0,37	0,86
IRATI	A	43,40	96	0,25	0,95
IRATI	A	43,00	96	0,38	1,10
IRATI	A	42,60	96	0,37	1,10
IRATI	A	42,30	95	0,40	1,00
IRATI	A	42,00	95	0,39	0,80
IRATI	A	41,70	95	0,48	1,30
IRATI	A	41,30	95	0,36	0,96
IRATI	A	41,00	96	0,35	1,30
IRATI	A	40,70	96	0,42	0,98
IRATI	A	40,30	96	0,47	0,98

Tabela 1 - Dados de Carbono Orgânico Total (%COT), Enxofre Total (%S) e Resíduo Insolúvel das amostras do poço PVD-359. (Continuação)

IRATI	A	40,00	95	0,40	1,00
IRATI	A	39,70	94	0,31	1,70
IRATI	A	39,30	96	0,53	1,00
IRATI	A	39,00	98	0,60	0,99
IRATI	A	38,70	96	0,55	1,10
IRATI	A	38,30	97	0,59	0,97
IRATI	A	38,00	96	0,56	1,20
IRATI	A	37,70	90	0,47	1,60
IRATI	A	37,30	97	0,45	1,70
IRATI	A	37,00	96	0,32	1,10
IRATI	A	36,70	97	0,42	1,50
IRATI	A	36,30	95	0,49	1,40
IRATI	A	36,00	96	0,52	2,00
IRATI	A	35,70	96	0,34	2,00
IRATI	A	35,30	97	0,57	1,60
IRATI	A	35,00	91	0,55	1,90
IRATI	A	34,70	96	0,64	2,00
IRATI	A	34,30	96	0,55	1,70
IRATI	B	34,00	64	1,33	2,80
IRATI	B	33,65	50	0,89	0,89
IRATI	B	33,00	65	0,37	0,30
IRATI	B	32,65	42	0,78	0,50
IRATI	B	32,30	85	2,02	1,50
IRATI	B	32,00	71	2,27	0,99
IRATI	B	31,70	95	0,52	1,40
IRATI	B	31,30	27	0,35	0,20
IRATI	B	31,00	64	0,54	0,62
IRATI	B	30,50	37	0,29	0,31
IRATI	B	30,30	72	0,95	1,00
IRATI	B	30,00	32	0,58	0,76
IRATI	B	29,50	89	0,09	0,93
IRATI	C	26,05	28	2,79	2,10
IRATI	C	25,75	92	5,89	3,70
IRATI	C	25,45	90	12,90	5,30
IRATI	C	25,00	91	14,10	3,30
IRATI	C	24,70	89	13,40	5,00
IRATI	C	24,40	96	18,40	7,30
IRATI	C	24,00	99	15,20	9,30
IRATI	C	23,70	101	11,40	8,50
IRATI	D	23,40	96	3,75	4,90
IRATI	D	23,00	96	2,01	1,20
IRATI	D	22,70	94	2,77	2,80
IRATI	D	22,40	93	1,40	2,20
IRATI	D	22,00	94	1,44	1,40
IRATI	D	21,70	93	0,93	1,20

Tabela 1 - Dados de Carbono Orgânico Total (%COT), Enxofre Total (%S) e Resíduo Insolúvel das amostras do poço PVD-359. (Conclusão)

IRATI	D	21,40	94	0,89	1,20
IRATI	D	21,00	96	0,33	1,10
IRATI	D	20,70	92	0,61	1,30
IRATI	D	20,40	88	0,68	1,40
IRATI	D	20,00	92	0,64	1,10
IRATI	D	19,70	90	0,43	1,10
IRATI	D	19,40	91	0,33	1,20
IRATI	D	19,15	91	0,50	1,20
IRATI	E	17,30	10	0,78	1,80
IRATI	E	17,00	46	2,15	2,70
IRATI	E	16,60	63	2,66	2,60
IRATI	E	16,30	63	3,20	2,80
IRATI	F	16,00	96	4,38	4,40
IRATI	F	15,60	94	4,28	4,40
IRATI	F	15,30	93	2,74	4,50
IRATI	F	15,00	94	3,93	5,80
IRATI	F	14,60	94	3,76	6,70
IRATI	F	14,30	95	4,61	5,90
IRATI	F	14,00	94	4,33	8,90
IRATI	F	13,60	94	5,08	8,10
IRATI	F	13,30	93	5,55	7,80
IRATI	F	13,00	92	5,89	5,90
IRATI	F	12,60	94	5,38	0,24
IRATI	F	12,30	91	4,01	6,90
IRATI	F	12,00	90	2,64	4,70
IRATI	F	11,60	92	3,94	6,60
IRATI	F	11,30	92	4,25	5,30
IRATI	F	11,00	83	8,20	5,30
IRATI	F	10,60	92	10,30	4,40
IRATI	F	10,30	85	13,00	2,40
IRATI	F	10,00	85	9,88	2,30
IRATI	F	9,60	85	11,90	0,97
IRATI	F	9,30	86	5,05	1,00
IRATI	F	9,00	86	13,20	3,00
IRATI	F	8,50	84	0,12	0,15

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 2 - Resultados de pirólise Rock-Eval das Unidades Quiomioestratigráficas da Formação Irati (Continua)

Prof. (m)	S1 (mgHc/gRocha)	S2 (mgHc/gRocha)	S3 (mgHc/gRocha)	Tmáx (°C)	IH (mgHc/gCOT)	IO (mgHc/gCO2)
45,4	0,01	0,15	0	441,00	41,67	11,11
43,7	0,01	0,05	0	439,00	13,51	18,92
41,7	0,03	0,13	0	440,00	27,08	8,33
39	0,11	0,75	0	442,00	125,00	6,67
38	0,04	0,24	0	437,00	42,86	12,50
36,3	0,04	0,05	0	431,00	10,20	16,33
35,3	0,05	0,03	0	429,00	5,26	10,53
34,7	0,09	0,02	0	429,00	3,13	31,25
34,3	0,05	0	0	*	0,00	14,55
34	1,37	0,49	0	429,00	36,84	21,05
33,65	2,30	0,82	0	304,00	92,13	26,97
33,3	0,09	0,91	0	493,00	9,77	2,69
32,65	0,93	1,03	0	319,00	132,05	39,74
32,3	2,54	2,26	0	380,00	111,88	4,95
32	3,61	2,95	0	406,00	129,96	14,98
31,7	0,01	0	0	*	0,00	61,54
31	0,01	0	0	*	0,00	25,93
30,3	0,85	0,14	0	306,00	14,74	33,68
30	0,00	0	0	*	0,00	65,52
26,45	0,00	0	0	*	0,00	1,23
26,05	0,27	0	1	*	0,00	24,37
25,75	0,01	0	0	*	0,00	3,90
25,45	0,00	0	0	*	0,00	3,02
25	0,10	0,37	1	391,00	2,62	3,55
24,7	0,03	0	1	*	0,00	5,52
24,4	2,64	3,57	1	397,00	19,40	2,99
24	3,47	5,2	0	417,00	34,21	3,03
23,7	2,94	4	0	431,00	35,09	1,58

Tabela 2 - Resultados de pirólise Rock-Eval das Unidades Quiomioestratigráficas da Formação Irati (Continuação)

23,4	0,34	1,15	1	443,00	30,67	13,87
23	0,85	1,23	0	433,00	61,19	11,44
22,7	0,60	2,29	0	435,00	82,67	4,69
22,4	0,89	0,47	0	431,00	33,57	13,57
22	0,64	0,66	0	430,00	45,83	13,19
21,4	0,12	0,13	0	430,00	14,61	19,10
20,7	0,03	0,03	0	431,00	4,92	14,75
20	0,03	0,01	0	428,00	1,56	29,69
19,15	0,03	0,01	0	423,00	2,00	20,00
17,3	1,67	2,22	0	416,00	284,62	46,15
17	1,39	4,99	0	423,00	232,09	15,81
16,6	0,52	6,36	0	424,00	239,10	10,53
16,3	0,88	9,38	0	430,00	293,13	6,88
16	0,79	14,98	0	435,00	342,01	1,60
15,6	0,72	15,94	0	431,00	372,43	2,10
15,3	0,49	7,27	0	426,00	265,33	4,38
15	0,81	11,86	0	430,00	301,78	5,34
14,6	1,06	13,69	0	437,00	364,10	1,06
14,3	1,21	15,21	0	428,00	329,93	1,52
14	1,14	13,79	0	431,00	318,48	1,62
13,6	1,27	17,39	0	430,00	342,32	1,77
13,3	1,61	20,22	0	433,00	364,32	1,44
13	1,62	23,93	0	436,00	406,28	2,04
12,6	1,91	18,4	0	438,00	342,01	2,60
12,3	1,21	11,03	0	438,00	275,06	4,74
12	1,32	6,91	0	432,00	261,74	6,44
11,6	1,19	7,14	0	445,00	181,22	2,79
11,3	2,09	6,46	0	439,00	152,00	3,29
11	3,23	6,92	1	418,00	84,39	6,34

Tabela 2 - Resultados de pirólise Rock-Eval das Unidades Quiomioestratigráficas da Formação Irati (Conclusão)

10,6	2,06	3,75	0	424,00	36,41	2,23
10,3	1,00	0,74	0	315,00	5,69	2,92
10	0,42	0,28	0	317,00	2,83	2,63
9,6	1,81	1,7	0	319,00	14,29	3,36
9,3	0,31	0,37	0	334,00	7,33	4,55
9	1,10	0,99	0	322,00	1,97	

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 3 - Resultados de cromatografia líquida das Unidades Químioestratigráficas da Formação Irati

UNIDADE	Amostra	Extrato Orgânico (%)	Saturados(%)	Aromáticos(%)	Asfaltenos(%)
A	45,40	0,02	56,20	20,66	23,14
A	43,70	0,02	58,74	19,58	21,68
A	41,70	0,01	37,63	25,81	36,56
A	39,00	0,03	53,78	17,93	28,29
A	38,00	0,09	44,12	18,38	37,50
A	36,30	0,03	46,19	32,20	21,61
A	35,30	0,08	53,85	16,74	29,41
A	34,70	0,05	61,73	16,84	21,43
B	34,00	0,26	59,90	26,57	13,53
B	30,30	0,01	27,42	22,58	50,00
B	31,70	0,01	26,76	29,58	43,66
B	32,00	0,65	55,73	25,00	19,27
B	32,65	0,20	42,06	32,71	25,23
B	33,65	0,38	62,29	16,95	20,76
C	26,45	0,02	44,31	8,38	47,31
C	26,05	0,29	33,78	2,67	63,56
C	25,75	0,14	54,95	17,03	28,02
C	25,45	0,10	51,28	21,54	27,18
C	24,70	0,27	50,34	24,83	24,83
C	24,40	0,65	54,40	29,12	16,48
D	23,40	0,16	42,67	22,00	35,33
D	23,00	0,26	55,45	20,91	23,64
D	22,40	0,07	54,85	14,56	30,58
D	21,70	0,17	52,91	25,93	21,16
D	20,40	0,13	69,00	17,00	14,00
D	19,70	0,08	55,29	10,00	34,71
E	17,30	0,37	35,35	19,19	45,45
E	16,60	0,18	45,28	23,27	31,45
F	16,00	0,19	39,63	23,78	36,59
F	15,00	0,31	35,59	37,29	27,12
F	14,00	0,27	37,97	27,85	34,18
F	13,00	0,51	24,87	39,15	35,98
F	11,60	0,42	41,85	33,15	25,00
F	11,00	0,83	59,63	25,47	14,91
F	10,30	0,35	68,71	15,95	15,34
F	9,60	0,54	42,55	31,21	26,24

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 4 - Razões entre os Alcanos das Unidades Químioestratigráficas da Formação Irati

UNIDADE	PROFUNDIDADE (M)	P/F	P/NC17	F/NC18	I25/NC22	I30/NC26	NC17/NC27
A	43,70	0,87	1,24	1,38	2,27	0,14	0,25
A	41,70	1,29	0,22	0,16	2,12	0,05	0,05
A	39,00	1,13	0,34	0,32	2,17	0,08	0,07
A	38,00	0,77	0,27	0,36	1,83	0,15	0,07
A	36,30	0,85	0,60	0,71	2,09	0,12	0,15
A	35,30	0,70	0,30	0,39	1,75	0,06	0,08
A	34,70	0,70	0,14	0,18	1,83	0,06	0,07
A	34,30	0,87	0,19	0,18	1,37	0,07	0,07
B	34,00	0,65	6,31	10,50	0,87	1,15	0,63
B	33,65	0,72	6,27	8,13	0,71	1,40	1,11
B	32,65	0,62	1,59	2,48	1,52	0,45	0,51
B	32,00	0,69	2,38	3,85	1,76	0,44	0,43
B	31,70	0,16	0,67	1,17	0,30	0,29	0,24
B	30,30	0,31	1,25	2,02	1,14	0,29	0,35
C	26,45	0,87	0,64	0,68	0,12	0,08	2,87
C	26,05	0,87	1,07	1,27	0,27	0,19	1,23
C	25,75	0,82	2,19	1,84	0,20	0,13	0,66
C	25,45	0,99	0,89	0,98	0,21	0,35	1,90
C	24,70	0,96	0,60	0,76	0,06	0,11	5,21
C	24,40	0,86	0,46	0,61	0,11	0,11	5,64
C	24,00	0,90	0,63	0,75	0,16	0,13	2,75
C	23,70	0,85	0,65	0,82	0,14	0,12	2,84
D	23,40	0,84	0,56	0,69	0,13	0,09	3,63
D	23,00	0,89	0,72	0,81	0,16	0,12	1,89
D	22,40	0,83	0,17	0,19	0,05	0,06	1,43
D	21,70	0,88	0,76	0,72	0,09	0,09	1,50
D	20,40	0,88	0,56	0,64	0,10	0,09	1,72
D	19,70	0,53	0,13	0,15	0,05	0,07	0,97
E	17,30	0,41	2,81	5,55	0,96	0,76	0,23
E	16,60	0,84	1,71	3,37	0,69	0,63	4,50
F	16,00	0,86	1,12	2,23	0,21	0,32	6,93
F	15,00	0,89	1,08	2,15	0,33	0,24	8,75
F	14,00	0,84	1,13	2,33	0,39	0,26	6,79
F	13,00	0,98	1,09	2,02	0,33	0,21	10,45
F	11,60	0,91	1,45	3,10	0,62	0,67	8,89
F	11,00	0,98	1,71	3,00	0,82	0,93	7,20
F	10,30	0,79	0,69	1,47	0,54	0,55	3,07
F	9,60					0,13	

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 5 - Identificação dos Alcanos nos fragmentogramas m/z 85.

<b>SIGLA</b>	<b>COMPOSTO</b>
nC15	Alcano normal em C15
nC17	Alcano normal em C17
P	Pristano
nC18	Alcano normal em C18
F	Fitano
nC19	Alcano normal em C19
nC21	Alcano normal em C21
iC25	Pentameteicosano
nC23	Alcano normal em C23
nC25	Alcano normal em C25
iC30	Esqualano
nC27	Alcano normal em C27
nC29	Alcano normal em C29
nC31	Alcano normal em C31

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 - Identificação dos Terpanos nos fragmentogramas m/z 191.

<b>SIGLA</b>	<b>COMPOSTO</b>
TRI19	Terpano Tricíclico em C19
TRI20	Terpano Tricíclico em C20
TRI21	Terpano Tricíclico em C21
TRI22	Terpano Tricíclico em C22
TRI23	Terpano Tricíclico em C23
TRI24	Terpano Tricíclico em C24
TETRA24	Terpano Tetracíclico em C24
TRI26	Terpano Tricíclico em C26
TETRA26	Terpano Tetracíclico em C26
TETRA27	Terpano Tetracíclico em C27
Ts	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano
A30	Hopano da série A em C30
Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano
C29	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
29Ts	18 $\alpha$ (H)-30-norhopano
DIA30	17 $\alpha$ (H)-diahopano
C30	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopano
C31S	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (2S)
G	Gamacerano
C31R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (2R)
C32S	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (2S)
C32R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (2R)
C33S	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trisbishomohopano (2S)
C33R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trisbishomohopano (2R)
C34S	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrakisbishomohopano (2S)
C34R	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrakisbishomohopano (2R)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 7 - Identificação dos Esteranos nos fragmentogramas m/z 217.

<b>SIGLA</b>	<b>COMPOSTO</b>
C21	Esterano em C21
C22	Esterano em C22
DIA27S	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20S)
DIA27R	13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20R)
C29 $\alpha\alpha$ S	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-etilcolestano (20S)
C29 $\beta\beta$ R	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20R)
C29 $\beta\beta$ S	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20S)
C29 $\alpha\alpha$ R	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-etilcolestano (20R)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 8 - Identificação dos Esteranos nos fragmentogramas m/z 218.

<b>SIGLA</b>	<b>COMPOSTO</b>
C21	Esterano em C21
C22	Esterano em C22
C27 $\beta\beta$ R	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano (20R)
C27 $\beta\beta$ S	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano (20S)
C29 $\beta\beta$ R	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20R)
C29 $\beta\beta$ S	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-etilcolestano (20R)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 9 - Razões entre os Terpanos das Unidades Químioestratigráficas da Formação Irati (Continua)

Unidade	Prof. (M)	P/ F	P/ NC17	F/ NC18	I25/ NC22	I30/ NC26	NC17/ NC27	TRI/ PENTA	TETRA/ PENTA	TRI 19/23	TETRA24/ TRI23	TS/ (TS +TM)	A30/ (A30 +C30)	C29/ C30	29TS/ (29TS +C29)	DIA30/ (DIA30 +C30)
A	43,70	0,87	1,24	1,38	2,27	0,14	0,25	0,48	0,31	0,63	0,70	0,81	0,15	0,42	0,51	0,33
A	41,70	1,29	0,22	0,16	2,12	0,05	0,05	0,25	0,25	1,00	1,29	0,59	0,29	0,52	0,38	0,29
A	39,00	1,13	0,34	0,32	2,17	0,08	0,07	0,21	0,25	1,25	1,50	0,68	0,24	0,41	0,48	0,33
A	38,00	0,77	0,27	0,36	1,83	0,15	0,07	0,13	0,28	1,92	1,32	0,72	0,26	0,42	0,54	0,38
A	36,30	0,85	0,60	0,71	2,09	0,12	0,15	0,25	0,21	0,46	0,93	0,77	0,12	0,34	0,43	0,20
A	35,30	0,70	0,30	0,39	1,75	0,06	0,08	0,17	0,26	1,00	1,55	0,75	0,12	0,40	0,44	0,24
A	34,70	0,70	0,14	0,18	1,83	0,06	0,07	0,34	0,33	2,29	2,38	0,68	0,10	0,45	0,42	0,20
A	34,30	0,87	0,19	0,18	1,37	0,07	0,07	0,32	0,60	1,67	0,90	0,69	0,08	0,56	0,38	0,20
B	34,00	0,65	6,31	10,50	0,87	1,15	0,63	0,66	0,72	6,22	6,78	0,79	-	0,34	0,33	0,09
B	33,65	0,72	6,27	8,13	0,71	1,40	1,11	1,49	1,21	7,90	6,30	0,80	-	0,36	0,44	0,05
B	32,65	0,62	1,59	2,48	1,52	0,45	0,51	0,58	0,48	0,40	0,88	0,46	-	1,02	0,19	0,12
B	32,00	0,69	2,38	3,85	1,76	0,44	0,43	0,29	0,19	0,36	0,86	0,42	-	0,43	0,19	0,05
B	31,70	0,16	0,67	1,17	0,30	0,29	0,24	0,62	0,35	0,72	0,59	0,45	-	0,69	0,22	0,07
B	30,30	0,31	1,25	2,02	1,14	0,29	0,35	1,41	0,58	0,39	0,38	0,34	-	0,96	0,16	0,07
C	26,45	0,87	0,64	0,68	0,12	0,08	2,87	0,34	0,18	0,18	0,53	0,57	-	0,63	0,25	0,12
C	26,05	0,87	1,07	1,27	0,27	0,19	1,23	0,57	0,49	0,55	1,13	0,72	-	0,57	0,31	0,10
C	25,75	0,82	2,19	1,84	0,20	0,13	0,66	1,76	0,72	0,47	0,62	0,79	-	0,70	0,45	0,26
C	25,45	0,99	0,89	0,98	0,21	0,35	1,90	0,70	0,28	0,27	0,68	0,57	-	0,51	0,33	0,14
C	24,70	0,96	0,60	0,76	0,06	0,11	5,21	0,57	0,26	0,07	0,73	0,50	-	0,53	0,29	0,12
C	24,40	0,86	0,46	0,61	0,11	0,11	5,64	0,52	0,24	0,18	0,73	0,53	-	0,48	0,25	0,10
C	24,00	0,90	0,63	0,75	0,16	0,13	2,75	0,52	0,27	0,28	0,77	0,53	-	0,48	0,31	0,12
C	23,70	0,85	0,65	0,82	0,14	0,12	2,84	0,59	0,27	0,29	0,66	0,52	-	0,52	0,29	0,12
D	23,40	0,84	0,56	0,69	0,13	0,09	3,63	0,77	0,35	0,37	0,69	0,59	-	0,53	0,33	0,11
D	23,00	0,89	0,72	0,81	0,16	0,12	1,89	0,42	0,27	0,31	0,94	0,60	0,05	0,51	0,40	0,16
D	22,40	0,83	0,17	0,19	0,05	0,06	1,43	0,16	0,28	1,27	2,20	0,79	0,22	0,39	0,55	0,31
D	21,70	0,88	0,76	0,72	0,09	0,09	1,50	0,28	0,22	0,39	1,00	0,56	0,07	0,49	0,41	0,17
D	20,40	0,88	0,56	0,64	0,10	0,09	1,72	0,35	0,26	0,31	0,76	0,62	0,10	0,45	0,44	0,20

Tabela 9 - Razões entre os Terpanos das Unidades Químioestratigráficas da Formação Irati (Conclusão)

D	19,70	0,53	0,13	0,15	0,05	0,07	0,97	0,20	0,25	0,52	1,26	0,76	0,15	0,43	0,49	0,27
E	17,30	0,41	2,81	5,55	0,96	0,76	0,23	0,18	0,14	0,23	0,77	0,42	-	0,46	0,15	0,12
E	16,60	0,84	1,71	3,37	0,69	0,63	4,50	0,12	0,16	0,62	1,62	0,47	-	0,43	0,20	0,06
F	16,00	0,86	1,12	2,23	0,21	0,32	6,93	0,15	0,24	0,81	1,94	0,49	-	0,47	0,18	0,07
F	15,00	0,89	1,08	2,15	0,33	0,24	8,75	0,11	0,16	1,00	1,91	0,34	-	0,41	0,24	0,09
F	14,00	0,84	1,13	2,33	0,39	0,26	6,79	0,09	0,16	0,82	1,82	0,43	-	0,44	0,21	0,07
F	13,00	0,98	1,09	2,02	0,33	0,21	10,45	0,12	0,16	0,92	1,75	0,43	-	0,44	0,21	0,08
F	11,60	0,91	1,45	3,10	0,62	0,67	8,89	0,08	0,12	0,60	1,60	0,46	-	0,45	0,25	0,08
F	11,00	0,98	1,71	3,00	0,82	0,93	7,20	0,07	0,11	0,56	1,56	0,44	-	0,49	0,23	0,08
F	10,30	0,79	0,69	1,47	0,54	0,55	3,07	0,23	0,38	0,77	1,54	0,71	-	0,44	0,52	0,40
F	9,60					0,13						0,67	-	0,43	0,51	0,34

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 10 – Razões entre esteranos e diaesteranos das Unidades Químioestratigráficas da Formação Irati.

Unidade	Profundidade (m)	DIA27S/ C27BBR	C27 $\beta\beta$ (S+R)/ C29 $\beta\beta$ (S+R)	C29 (S/(S+R))	C29 ( $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ )
A	43,70	0,82	0,61	0,56	0,65
A	41,70	0,90	0,73	0,57	0,55
A	39,00	0,52	0,63	0,56	0,61
A	38,00	0,95	0,59	0,62	0,61
A	36,30	0,44	0,62	0,57	0,65
A	35,30	0,78	0,63	0,55	0,64
A	34,70	1,35	0,57	0,53	0,61
A	34,30	0,92	0,57	0,60	0,66
B	34,00	0,20	0,15	0,54	0,62
B	33,65	0,17	0,13	0,54	0,60
B	32,65	0,14	0,59	0,57	0,57
B	32,00	0,11	0,59	0,56	0,58
B	31,70	0,32	0,63	0,53	0,58
B	30,30	0,18	1,19	0,41	0,55
C	26,45	0,47	0,66	0,45	0,43
C	26,05	0,23	0,83	0,55	0,60
C	25,75	0,33	0,93	0,50	0,61
C	25,45	0,25	0,77	0,56	0,62
C	24,70	0,28	0,62	0,59	0,61
C	24,40	0,21	0,67	0,54	0,60
C	24,00	0,16	0,82	0,54	0,58
C	23,70	0,17	0,77	0,54	0,59
D	23,40	0,31	0,89	0,55	0,61
D	23,00	0,50	0,71	0,57	0,60
D	22,40	1,27	0,45	0,56	0,66
D	21,70	0,46	0,72	0,59	0,61
D	20,40	0,83	0,69	0,55	0,61
D	19,70	1,43	0,53	0,54	0,64
E	17,30	0,27	0,59	0,56	0,57
E	16,60	0,14	0,71	0,56	0,56
F	16,00	0,08	0,88	0,53	0,55
F	15,00	0,07	0,94	0,55	0,53
F	14,00	0,08	0,84	0,55	0,54
F	13,00	0,10	1,07	0,56	0,52
F	11,60	0,11	0,76	0,57	0,54
F	11,00	0,13	0,70	0,59	0,57
F	10,30	0,66	0,87	0,55	0,62
F	9,60	-	0,80	-	-

Fonte: O autor, 2017

Tabela 11 – Razão entre os metilfenantrenos das Unidades Quimioestratigráficas da Formação Irati.

Unidade	Profundidade (m)	IMF
A	43,70	0,80
A	41,70	0,76
A	39,00	0,76
A	38,00	0,62
A	36,30	1,03
A	35,30	1,24
A	34,70	1,40
A	34,30	1,54
B	34,00	1,35
B	33,65	1,53
B	32,65	1,25
B	32,00	1,40
B	31,70	1,65
B	30,30	2,14
C	26,45	1,21
C	26,05	1,89
C	25,75	2,11
C	25,45	2,62
C	24,70	1,54
C	24,40	1,24
C	24,00	1,23
C	23,70	1,17
D	23,40	1,23
D	23,00	1,07
D	22,40	0,75
D	21,70	0,90
D	20,40	1,06
D	19,70	0,85
E	17,30	0,90
E	16,60	0,80
F	16,00	1,10
F	15,00	1,20
F	14,00	1,21
F	13,00	1,17
F	11,60	1,32
F	11,00	1,33
F	10,30	1,41
F	9,60	1,91

Fonte: O autor, 2017