

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Geologia

Darlly Erika Silva dos Reis

Terpanos, esteranos e terpenóides nas diferentes fácies orgânicas da formação irati - permiano inferior da bacia do Paraná

Rio de Janeiro

2017

Darlly Erika Silva dos Reis

Terpanos, esteranos e terpenóides nas diferentes fácies orgânicas da formação irati - permiano inferior da bacia do Paraná.

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora 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

Coorientadora: Prof.^ª Dr^a Helena Antunes Portela

Rio de Janeiro 2017

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

R375	Reis, Darlly Erika Silva dos. Terpanos, esteranos e terpenóides nas diferentes fácies orgânicas da formação irati – permiano inferior da bacia do Paraná / Darlly Erika Silva dos Reis. – 2017. 251 f.: il.
	Orientador: René Rodrigues Coorientadora: Helena Antunes Portela Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia. Bibliografia.
	 Geoquímica orgânica – Paraná, Rio, Bacia – Teses. 2. Geologia estratigráfica – Paraná, Rio, Bacia – Teses. 3. Marcadores biológicos – Paraná, Rio, Bacia – Teses. I. Rodrigues, René. II. Portela, Helena Antunes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.
	CDU 550.41(816.5)
Bibliotec	ária responsável: Fernanda Maria Lobo da Fonseca / CRB-7: 5265

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

Assinatura

Data

Darlly Erika Silva dos Reis

Terpanos, esteranos e terpenóides nas diferentes fácies orgânicas da formação irati - permiano inferior da bacia do Paraná.

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

Aprovada em 25 de agosto de 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador) Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof.^a Dr^a. Helena Antunes Portela (Coorientadora) Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Egberto Pereira Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof.^a Dr^a. Luzia Antonioli Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof.^a Dr^a. Eliane Soares de Souza Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto Consultor independente

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha mãe Raimunda Silva dos Reis, aos meus seis irmãos pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a desenvolver a tese aqui defendida. Ao meu professor e mestre René Rodrigues pelas suas horas junto a mim, sem sua orientação e direcionamento seria bem mais difícil desenvolver determinadas hipóteses para assim alcançar a produção deste trabalho em tão pouco tempo. Ao Dr. Marco Brito geoquímico sagaz, quem me ajudou a enxergar em grande parte o potencial do meu trabalho, discutindo infindavelmente e questionando cada palavra e conclusão escrita. A Dr^a Helena Antunes, minha coorientadora, pesquisadora e amiga, que ajudou a elevar meu conhecimento sobre palinofacies.

A todos os amigos que ficarão para sempre guardados em minha memória: Fernanda Setta, Fernanda Assiz, Renata Gama, Anita Fernandes, Loren Martins, Rafael Valente, Ivan Loutfi, Lina Osorio, Patrícia Maia, Lila Jhohansen, Ulisses Dardon, Elayne Maas e tantos outros, dos quais alguns me acompanharam desde o mestrado. Aos amigos paraenses com os quais dividi muitos momentos de descontração neste período turbulento do doutorado Camila Almeida, Luciana Brelaz, Noemi Rovale, Priscila Amaral, Cícero Almeida e Miquéias Silva. Ao Marcelo Loutfi, ouvinte atento de algumas dúvidas, desânimos e sucessos, pelo incentivo, pela confiaça e pela valorização sempre tão entusiasta do meu trabalho.

Pelo incentivo e dedicação ao doarem-se como excelentes professores: Sérgio Bergamash, Egberto Pereira, Hernani Chaves, Luzia Antonioli, Rodolfo Dino e Virgínia Martins, os quais por todas as vezes que precisei de diferentes visões acerca da pesquisa mostraram-se acessíveis.

Quero também e sem demora, agradecer a minha família que mesmo longe me auxiliou emocionalmente, dando-me forças para continuar, mesmo quando parecia que nada daria certo. A minha querida e saudosa mãe, que embora não esteja aqui fisicamente, me protegeu neste longo caminho e me entendeu quando não pude estar por perto. Especialmente a minha irmã Elba Reis, meu apoio sólido, que vez ou outra eu levo para viajar na geologia, como cobaia para alguma apresentação.

À contribuição final do Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, geólogo, geoquímico e escritor, o trio perfeito. Seu auxílio valorizou meus dados, resultados e

interpretações. Tanto em relação ao texto final, quanto na contribuição de ideias para artigos científicos.

A agência nacional do petróleo PRH-ANP 16-UERJ, que financiou a pesquisa, contribuindo com o avanço da ciência e possíveis decisões exploratórias.

Agradeço a banca, composta pelos doutores: Laury Araújo; Marco Brito e professor Dr. Sérgio Bergamaschi, bem como a banca da defesa final constiuída pelos professores Drs. René Rodrigues, Egberto Pereira, Luzia Antonioli e Eliane Soares de Souza e pelo Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto. Ambas as bancas ofereceram contribuições substanciais no direcionamento das discussões.

Assim finalizo com o reconhecimento a Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ assim como dos profissionais, que embora estejam passando por grandes dificuldades junto a instituição, em respeitam aos seus alunos, continua a funcionar e a levar adiante este projeto de cidadania iniciado a 67 anos. A todos os técnicos dos laboratórios de estratigrafia química e geoquímica orgânica, palinofácies e processamento de amostras, sem os quais seria impossível realizar esta pesquisa.

"O ensino deve inspirar os estudantes a descobrir por si mesmos, a questionar quando não concordarem, a procurar alternativas se acham que existem outras melhores, a revisar as grandes conquistas do passado e aprender porque algo lhes interessa". *Noam Chomsky*

RESUMO

REIS, Darlly Erika Silva. **Terpanos, esteranos e terpenóides nas diferentes fácies orgânicas da formação irati - permiano inferior da bacia do Paraná**. 2017. 248 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Com o objetivo de compreender a distribuição dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopenes nos folhelhos não betuminosos, carbonatos e folhelhos betuminosos da Formação Irati, e em óleos exsudados em diferentes pontos da bacia foram aplicadas as análises de cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas (CG-EM e CG-EM-EM) em amostras termicamente imaturas dos poços HV-31-RS, SC-20-RS, localizados no Estado do Rio Grande do Sul, 05SM-PR, localizado no Estado do Paraná e PL-13-SP, no Estado de São Paulo. A integração dos resultados dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopenes aos dados de carbono orgânico total, enxofre total, resíduo insolúvel, índice de hidrogênio, alcanos lineares e ramificados, hopanos e esteranos, bem como a dados de palinofácies. Tais associações possibilitaram reconhecer: 1 - Os valores maiores da razão C20/C21βα tricíclicos foram constatados nas amostras de carbonatos; 2 -Os folhelhos betuminosos do intervalo inferior com maiores teores de enxofre apresentaram os maiores valores das razões entre os isômeros αα e βα tricíclicos e C24/C23βα tricíclicos; 3 - Os valores das razões C24 tetracíclico/C23βα tricíclicos e C34/C33 hopenos são mais elevados nos ambientes hipersalinos (carbonatos e folhelhos betuminosos do intervalo superior no Estado de São Paulo); 4 - Nas amostras com possível influência de cianobactérias (folhelhos não betuminosos, carbonatos do intervalo inferior e folhelhos betuminosos do intervalo inferior, no São Paulo) observaram-se altos valores das razões Estado de C24 tetracíclico/C23βα tricíclicos, C32/C31 e C35/C34 hopenos; 5 - Concentrações relativamente elevadas de oxigênio parecem ser a responsável pelos mais elevados valores da razão C31/C30 hopenos (folhelhos não betuminosos) e 6 - Os mais elevados valores das razões C27 hopeno/C27 αβ hopano, C29 hopeno/C29 αβ hopano e C30 hopeno/C30 αβ hopano foram verificados nos folhelhos betuminosos do intervalo superior com menores teores de enxofre. Os dados obtidos, além de sugerirem que a distribuição dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopenos possa estar ligada a presença de tipos específicos de bactérias que vivem em distintos ambientes sedimentares, promoveram também um melhor entendimento das condições paleoambientais da Formação Irati, que como discutido, é a rocha geradora dos indícios de óleo da região de Criciúma, no estado de Santa Catarina, e da fazenda Betumita, no Estado de São Paulo.

Palavras-chave: terpanos; tricíclicos; tetracíclicos; hopenos; biomarcadores; palinofácies; formação irati; permiano inferior; bacia do Paraná.

ABSTRACT

REIS, Darlly Erika Silva. **Terpanes, steranes and terpenoids in the different organic facies of the irati formation - lower permian of the Paraná basin**. 2017. 248 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In order to understand the distribution of tricyclic, tetracyclic and hopene terpanes in the non-bituminous shales, carbonates and bituminous shales of the Irati Formation, gas chromatography couppled with mass spectrometry (GC-MS and GC-MS-MS) analyses was applied in thermally immature samples from the wells HV-31-RS, SC-20-RS, located in the State of Rio Grande do Sul, 05SM-PR, located in the State of Paraná and PL-13-SP, located in the State of São Paulo. The integration of the results of the tricyclic, tetracyclic and hopene terpanes with the data of total organic carbon, total sulfur, insoluble residue, hydrogen index, palinofacies, linear and branched alkanes, hopans and steranes allowed to recognize that: 1 - The higher values of the $C_{20}/C_{21}\beta\alpha$ tricyclic ratio were found in the carbonate samples; 2 -The lower bituminous shales with higher sulfur contents had the highest values of the ratios between the tricyclic α and $\beta \alpha$ isomers and $C_{24}/C_{23}\beta \alpha$ tricyclic; 3 - The values of the C₂₄ tetracyclic/C₂₃ $\beta\alpha$ tricyclic and C₃₄/C₃₃ hopenes ratios are higher in the hypersaline environments (carbonates and upper bituminous shales of the State of São Paulo); 4 - In samples with possible influence of cyanobacteria (non-bituminous shales, lower carbonates and bituminous shales, in the State of São Paulo), it was noted high values of the C₂₄ tetracyclic/C₂₃βα tricyclic, C₃₂/C₃₁ and C₃₅/C₃₄ hopenes ratios; 5 - High oxygen concentrations seem to be responsible for the higher values of the C₃₁/C₃₀ hopenes ratio (non-bituminous shales) and 6 - The highest values of the C₂₇ hopene/C₂₇ $\alpha\beta$ hopane, C₂₉ hopene/C₂₉ $\alpha\beta$ hopane and C₃₀ hopene/C₃₀ $\alpha\beta$ hopane ratios were found in the upper bituminous shales with lower sulfur contentes. The data obtained, suggest that the distribution of the tricyclic, tetracyclic and hopenos terpanes could be related to the presence of specific types of bacteria that live in different sedimentary environments, also promoted a better understanding of the paleoenvironmental conditions of Irati Formation, which as discussed, is the source rock that generates the oil shows from Criciúma region and Betumita farm located, respectively, in the states of Santa Catarina and São Paulo.

Keywords: tricyclic; tetracyclic; terpanes; hopenes; biomarkers; irati formation;

palynofacies; lower permian; Paraná basin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mapa de localização da Bacia do Paraná e da área de estudos	31
Figura 2 -	Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, simplificada	33
Figura 3 -	Seção tipo de referência para a Supersequência Gondwana 1	34
Figura 4 -	Contexto geotectônico fanerozoico da margem sul do Gondwana.	
	Curva pontilhada representa as taxas de subsidência em escala de	
	bacia	36
Figura 5 -	Arcabouço tectono-sedimentar do Gondwana sul-ocidental para o	
	Permiano, quando a região era submetida ao campo de tensões	
	ligado à Orogênia Sanrafaélica	37
Figura 6 -	Cronoestratigrafia da Formação Irati, baseada na distribuição de	
	cinzas vulcânicas e sua relação com o magmatismo	
	Choyoi/Argentina	38
Figura 7 -	Diagrama esquemáticoilustrando os domínios deposicionais,	
	produtos e feições sedimentares inferidos a partir da litofácies	
	interpretadas nos testemunhos	41
Figura 8 -	Estratigrafia a partir de parâmetros geoquímicos nas sequências	
	Irati (poço MA-29-SC)	43
Figura 9 -	Ciclo do carbono na natureza, ciclo 1 - rápido e ciclo 2 - lento	46
Figura 10 -	Epimerização de compostos durante a evolução diagenética	53
Figura 11 -	Cromatogramas de íon total de diferentes ambientes	
	sedimentares, evidenciando a variação de biomarcadores	
	presentes nas amostras	56
Figura 12 -	Relação entre parâmetros de evolução térmica dos biomarcadores	
	e os valores da reflectância da vitrinita (Ro%)	60
Figura 13 -	Cromatograma m/z 191 com compostos característicos deste íon	
	em ambiente marinho carbonático. terpanos tricíclicos = 🔺 e	
	terpanos tetracíclicos = ∎	61
Figura 14 -	ldentificação de isômeros ββ, βα, αβ e αα dos biomarcadores	
	tricíclicos C ₁₉ , C ₂₀ e C ₂₁	63
Figura 15 -	Cromatrograma íon m/z 217, esteranos característicos de	
	ambientes marinhos carbonáticos	67

Figura 16 -	Biomarcadores insaturados C_{27} (massa 368), C_{29} (massa 369) e
	C ₃₀ (massa 410) da série neohop-13(18)enos, do íon m/z 191
Figura 17 -	Biomarcadores insaturados C30 hopene, C31, C32, C33, C34 e
	C35 da série hop-17(21)enos homopenos
Figura 18 -	Fluxograma do processamento das amostras para as etapas de
	análise geoquímica
Figura 19 -	Programação de temperatura durante o tempo de análise de pirólise
Figura 20 -	Compartimento de entrada, gás carreador e forno do aparelho
	Rock-Eval, onde as amostras são analisadas
Figura 21 -	Picos S1 e S2 obtidos a partir do detector de ionização de chamas.
Figura 22 -	Obtenção do pico S3 (CO2) entre 300 e 400°C a partir da célula de
U	infravermelho
Figura 23 -	(A) Classificação do tipo de matéria orgânica e (B) Evolução
Ū	térmica do querogênio, segundo o diagrama tipo Van Krevelen. As
	setas indicam a evolução térmica crescente do querogênio, tipos I,
	II, III E IV
Figura 24 -	Fluxograma de procedimentos para a preparação das amostras e
-	confecção de lâminas organopalinológicas
Figura 25 -	Cromatograma de íon total (TIC), onde são verificadas
	informações sobre as diferentes contribuições de matéria orgânica
	em amostras dos membros Taquaral e Assistência
Figura 26 -	Cromatograma do íon m/z 191, modo Scan, com enumeração de
	picos identificados
Figura 27 -	(A) cromatogramas no modo scan -CG-EM; (B) Espectros de
	massa de compostos presente na amostra e (C) Transições
	obtidas a partir de CG-EM-EM. Círculo azul indica isômero $\beta \alpha$ e
	vermelho αα
Figura 28 -	Cramatogramas de transições CG-EM-EM em amostra, para
	identificação de picos duvidosos
Figura 29 -	Correlação quimioestratigráfica entre poços localizados na borda
	leste da Bacia do Paraná, com base nos dados de carbono
	orgânico total (COT) e resíduo insolúvel (RI)

- Figura 35 Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras doMembro Taquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP......94

Figura 40 -Alcanos totais (TIC) de extratos orgânicos de amostras do MembroTaquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP......99

89

90

- Figura 41-Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras dos membros Taquaral (unidades A, B e C) e Assistência (Unidade D) da Formação Irati no poço SC-20-RS..... 101 Figura 42 -Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras dos membros Taquaral (unidades A, B e C) e Assistência (Unidade D) da Formação Irati no poço PL-13-SP..... 102 Figura 43 -Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras da Unidade B do Membro Taguaral nos pocos PL-13-SP e SC-20-RS..... 103 Figura 44 -Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C30 αβ hopanos e C27 17βα/C30αβ hopanospara das amostras unidades 103 quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS..... Figura 45 -Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30αβ hopanos е $17\beta\alpha/C30\alpha\beta$ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS..... 104 Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) Figura 46 e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 αβ hopanos e C27 17βα/C30αβ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR..... 104 Figura 48 -Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 αβ hopanos e C27 17βα/C30αβ hopanos para amostras das unidades 105 quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP..... Figura 48 -Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos; C28aaaR/C29aaR esteranos e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS..... 105 Figura 49 -Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH)
 - e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos;

C28αααR/C29ααR e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.....

106

- Figura 59 -Esteranos (íon m/z 217) de extratos orgânicos de amostras doMembro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP.....117

Figura 60 -	Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do topo da	
	Unidade D (33,50m) e base da Unidade E (31,00m) do Membro	
	Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS	119
Figura 61 -	Microfotografias do conteúdo orgânico de amostra da base da	
	Unidade E (31,00m) do Membro Assistência da Formação Irati no	
	poço SC-20-RS	119
Figura 62 -	Fragmentogramas de extratos orgânicos de amostras do topo da	
	Unidade D e base da Unidade E do Membro Assistência da	
	Formação Irati no poço SC-20-RS	120
Figura 63 -	Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro	
	Assistência (unidades D-H) da Formação Irati, no poço SC-20-RS	121
Figura 64 -	Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro	
	Assistência (unidades D-H) da Formação Irati, no poço PL-13-SP	122
Figura 65 -	Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras da	
	Unidade E do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-	
	20-RS	123
Figura 66 -	Diagrama do tipo Van Krevelen com amostras das unidades E, F e	
	H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS,	
	SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP	124
Figura 67 -	Microfotografias (em luz ultravioleta) do conteúdo orgânico de	
	amostras da Unidade G do Membro Assistência da Formação Irati,	
	nos poços SC-20-RS e 05-SM-PR	126
Figura 68 -	Figura 68 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras da	
	Unidade H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços	
	SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP	128
Figura 69 -	Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e	
	valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18	
	alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear	
	(iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e	
	gamacerano/C30 $\alpha\beta$ hopano (G/ C30 $\alpha\beta$) para amostras das	
	unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-	
	RS	129
Figura 70 -	Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e	129

valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18 alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear (iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e gamacerano/C30 $\alpha\beta$ hopano (G/ C30 $\alpha\beta$) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS....

Figura 71- Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18 alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear (iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e gamacerano/C30 αβ hopano (G/ C30 αβ) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR...

130

Figura 76 - Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), 133

enxofre (S), potencial gerador (S2) e índice de hidrogênio (IH) para amostras das unidades quioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.....

- Figura 77 Dados de pirólise Rock-Eval e de carbono orgânico total (COT) de amostras da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP (A) Relação entre os valores do potencial gerador (S2) e de COT. (B) Relação entre os valores do índice de hidrogênio (IH) e de COT.
- Figura 78 Dados de pirólise Rock-Eval e de carbono orgânico total (COT) de amostras da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP (A) Relação entre os valores do potencial gerador (S2) e de COT. (B) Relação entre os valores do índice de hidrogênio (IH) e de COT.
- Figura 80 Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), temperatura máxima (Tmáx), dos valores da razão C31αβ(S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29ααα (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (RO) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poco SC-20-RS....
- Figura 81 Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), temperatura máxima (Tmáx), dos valores da razão C31αβ(S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29ααα (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (RO) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.....

136

136

134

134

Figura 82 -Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), temperatura máxima (Tmáx), dos valores da razão C31αβ(S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29aaa (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (RO) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP..... 137 Figura 83 -Relação entre os valores das razões C31αβS/C31αβS+R hopanos e C31αβ (S/R) hopanos para amostras da Formação Irati nos 137 poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR, PL-13-SP..... Figura 84 -Comparação entre os teores de carbono orgânico total (COT) de amostras do topo da Formação Palermo e do Membro Taquaral da Formação Irati (unidades quimioestratigráficas A-C) nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR, PL-13-SP..... 140 Figura 85 -Interpretação dos tratos de sistema das sequências е deposicionais para а Formação Irati (unidades quimioestratigráficas A-H), poço HV-31-RS..... 141 Figura 86 -Interpretação dos tratos de sistema е das sequências deposicionais Formação Irati para а (unidades 142 quimioestratigráficas A-H), poço SC-20-RS..... Figura 87 -Interpretação dos tratos de sistema е das sequências deposicionais Formação (unidades para а Irati quimioestratigráficas A-H), poços 05-SM-PR e FP-07-PR..... 143 Figura 88 -Interpretação dos tratos de sistema e das sequências deposicionais Formação Irati para а (unidades quimioestratigráficas A-H), poço PL-13-SP..... 144 Figura 89 -Terpanos (íon m/z 191) de extrato orgânico da Unidade quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no 145 poço SC-20-RS..... Figura 90 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço HV-31-RS..... 147 Figura 91 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro

Taquaral da Formação Irati no poço SC-20-RS..... 148 Figura 92 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço 05-SM-PR..... 149 Figura 93 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP..... 150 Figura 94 -Relação entre os valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclico e os percentuais relativos de matéria orgânica terrestre (palinomorfos terrestres e fitoclastos) (A) e matéria orgânica amorfa não flurescente (MOA) (B)..... 151 Figura 95 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica B do Membro Taquaral da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP..... 152 Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos Figura 96 orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS..... 154 Figura 97 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos da orgânicos Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS..... 155 Figura 98 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR..... 156 Figura 99 -Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos Unidade Quimioestratigráfica D do Membro orgânicos da Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP..... 157 Figura 100 - Dados de COT, RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα, C24βa/C23βa tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βa tricíclico de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS..... 158

Figura 101 - Dados de COT, RI e das razões C20 $\beta\alpha$ /C21 $\beta\alpha$, C21 $\beta\alpha$ /C23 $\beta\alpha$, C24 $\beta\alpha$ /C23 $\beta\alpha$ tricíclicos e C24 tetracíclico/C23 $\beta\alpha$ tricíclico de

amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no	
poço SC-20-RS 1	58
Figura 102 - Dados de COT RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα,	
C24βα/C23βα tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βα tricíclico de	
amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no	
poço 05-SM-PR 1	59
Figura 103 - Dados de COT RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα,	
C24βα/C23βα tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βα tricíclico de	
amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no	
poço PL-13-SP 1	59
Figura 104 - Relação entre os valores das razões C20βα/C21βα tricíclicos (A) e	
C24 tetracíclico/C23βα tricíclico (B) e os valores de RI para	
amostras da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro	
assistência da Formação Irati nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP 1	60
Figura 105 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos	
orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro	
Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS 1	61
Figura 106 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos	
orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro	
Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS 1	62
Figura 107 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos	
orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro	
Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR 1	63
Figura 108 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos	
orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro	
Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP 1	64
Figura 109 - Dados de COT, RI, IH e das razões C21αα/C21βα, C23αα/C23βα	
e C24αα/C24βα tricíclicos de amostras das unidades	
quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS 1	65
Figura 110 - Dados de COT, RI, IH e das razões C21αα/C21βα, C23αα/C23βα	
e C24αα/C24βα tricíclicos de amostras das unidades	
quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS 1	65
Figura 111 - Dados de COT, RI, IH e das razões C21 $\alpha\alpha$ /C21 $\beta\alpha$, C23 $\alpha\alpha$ /C23 $\beta\alpha$ 1	66

e C24αα/C24βα tricíclicos de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.....

- Figura 112 Dados de COT, RI, IH e das razões C21αα/C21βα, C23αα/C23βα
 e C24αα/C24βα tricíclicos de amostras das unidades
 quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.....
- Figura 113 Relação entre os valores das razões C21αα/C21βα (A), C23αα/C23βα (B) e C24αα/C24βα (C) tricíclicos e os teores de COT para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.

167

166

Figura 130 - Relação entre os valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclico 184

e os valores da razão gamacerano/ C30αβ hopano para amostras da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP....

Figura 131 -	Terpanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos dos folhelhos	
	betuminosos das unidades E e H do Membro Assistência da	
	Formação Irati no poço PVD-359	186

- Figura 138 Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos dos Membro Assistência (Unidade quimioestratigráfica H) no poço PL-13-SP...... 201

Figura 141 -	Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas E e F) nos	205
Figura 142 -	Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas F e G) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP	205
Figura 143 -	Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas G e H) nos pocos SC-20-RS e PI-13-SP	207
Figura 144 -	Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17? 21? hopanos (C27, C29 e C30) para amostras da Formação Irati no poco HV-31-RS.	208
Figura 145 -	Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos $17\alpha 21\beta$ hopanos (C27, C29 e C30) para amostras da Formação Irati no poco HV-31-RS	208
Figura 146 -	Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos $17\alpha 21\beta$ hopanos (C27, C29 e C30) para amostras da Formação Irati no poço PL-13-SP	209
Figura 147 -	Terpanos tricíclicos e tetracíclicos, hopanos, hopenos, em azul, (íon m/z 191) e esteranos (íon m/ 217) de extratos orgânicos do Membro Assistência (Unidade quimioestratigráfica E) nos poços 05-SM-PR e SC-20-RS	210
Figura 148 -	Relação entre os valores das razões neohop-13(18)-enos (C27; C29 e C30)/ (C27Tm; C29 e C30) $\alpha\beta$ hopanos e C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos para os extratos orgânicos da Formação Irati nos poços	
Figura 149 -	HV-31-KS, SC-20-KS, 05-SM-PK e PL-13-SP Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17α 21β hopanos (C27, C29 e C30) para amostras	211
	da Formação Irati no poço 05-SM-PR	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Escala de teores de Carbono	64
Tabela 2 –	Escalas para diferentes parâmetros de avaliação qualitativa da	
	matéria orgânica	76
Tabela 3 –	Compostos identificados a partir do scan e espectros de	
	massa, m/z 191	79
Tabela 4 –	Biomarcadores tricíclicos (isômeros $\beta \alpha$ e $\alpha \alpha$) e tetracíclicos	
	identificados neste trabalho	82
Tabela 5 –	Médias dos valores do carbono orgânico total (COT) e do	
	índice de hidrogênio (IH) para as amostras das unidades	
	quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da	
	Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e	
	PL-13-SP	91
Tabela 6 –	Médias dos valores do carbono orgânico total (COT) e do	
	índice de hidrogênio (IH) para as amostras das unidades	
	quimioestratigráficas D-H do Membro Assistência da Formação	
	Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.	
	NA=Não Analisado	111
Tabela 7 –	Dados de hopenos (íon m/z 367), teores de enxofre total (S) e	
	palinofácies para amostras da Formação Irati nos poços SC-	
	20-RS e PL-13-SP	192

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

СОТ	Carbono Orgânico Total
S	Enxofre Total
RI	Resíduo Insolúvel
S1	Hidrocarboneto livre
S2	Potencial Gerador
Tmáx	Temperatura máxima de geração de hidrocarboneto
IH	Índice de hidrogênio
Ю	Índice de oxigênio
Ма	Milhões de anos
MO	Matéria orgânica
MOA	Matéria Orgânica Amorfa
Ro _{eq}	Refletância da vitrinita equivalente
DEPA/FGEL	Departamento de Estratigrafia e Paleontologia; Faculdade de
	Geologia
TST	Trato de sistema de mar alto
TSMA	Trato de sistema mar baixo
LS	Limite de sequência
SIM	Superfície de inundação máxima

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	27
1	OBJETIVOS	29
2	CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA	30
2.1	Bacia do Paraná	30
2.2	A Formação Irati	34
2.3	Ambiente deposicional	39
2.4	Sequências Deposicionais Irati	41
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	45
3.1	Ciclo do Carbono	46
3.2	Palinofácies	50
3.3	Biomarcadores	52
3.3.1	Biomarcadores Saturados	55
3.3.1.1	Alcanos Lineares	55
3.3.1.2	Isoalcanos	57
3.3.1.3	Cicloalcanos	59
3.3.2	Biomarcadores Insaturados	67
4	MÉTODOS	70
4.1	Análise de Carbono Orgânico Total, Resíduo Insolúvel e Enxofre Total	70
4.2	Análise de Pirólise Rock-Eval	72
4.3	Palinofácies	77
4.4	Procedimentos para a Cromatografia	78
4.4.1	Extração por solventes orgânicos	79
4.4.2	Cromatografia Liquida	79
4.4.3	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (CG-EM e CG-EM-	
	<u>EM)</u>	80
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1	Estratigrafia química	86
5.2	Membro taquaral	88
5.2.1	Unidade Quimioestratigráfica A	88
5.2.2	Unidade Quimioestratigráfica B	100

5.2.3	Unidade Quimioestratigráfica C	108
5.3	Membro Assistência	109
5.3.1	Unidade Quimioestratigráfica D.	109
5.3.2	Unidade Quimioestratigráfica E	118
5.3.3	Unidade Quimioestratigráfica F	124
5.3.4	Unidade Quimioestratigráfica G	125
5.3.5	Unidade Quimioestratigráfica H.	127
5.4	Rocha Geradora	131
5.4.1	Quantidade da matéria orgânica	131
5.4.2	Potencial gerador da matéria orgânica	131
5.4.3	Evolução Térmica	135
5.5	Estratigrafia de Sequências	138
5.6	Distribuição dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos	145
5.6.1	Membro Taquaral	146
5.6.1.1	Unidades Quimioestratigráficas A, B e C	146
5.6.2	Membro Assistência	153
5.6.2.1	Unidade Quimioestratigráfica D	153
5.6.2.2	Unidade Quimioestratigráfica E	160
5.6.2.3	Unidade Quimioestratigráfica F	169
5.6.2.4	Unidade Quimioestratigráfica G	173
5.6.2.5	Unidade Quimioestratigráfica H	177
5.7	Correlação dos indícios de óleo dos estados de Santa Catarina e São	
	Paulo com os extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas E	
	е Н	185
5.7.1	Indício de óleo de Santa Catarina	185
5.7.2	Indício de óleo de São Paulo	185
5.8	Compostos Insaturados	187
5.8.1	Distribuição dos Biomarcadores Insaturados da Série Hop-17(21)-eno (íon	
	<u>m/z 367)</u>	187
5.8.2	Distribuição dos Biomarcadores Insaturados da Série neohop-13(18)-enos	
	<u>(m/z 191)</u>	202
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	213
	REFERÊNCIAS	217

INTRODUÇÃO

A presença de folhelhos oleíferos na Formação Irati, (Grupo Passa Dois, Permiano Inferior da Bacia do Paraná) (ARAÚJO e TRIGUIS, 1996; PREMAOR et al. 2006 e ROCHA CAMPOS et al. 2011) tem atraído o interesse de companhias energéticas desde os anos de 1950 (PADULA, 1969). Na década de 1980, a Petrobras, empresa brasileira, iniciou a exploração industrial do folhelho oleífero, daquela formação (MILANI et al. 2007a). Devido a sua importância, a caracterização organogeoquímica da Formação Irati, tornou-se imprescindível para uma melhor avaliação econômica desta unidade e vem sendo abordada por vários autores (MILANI, 1997, ZALÁN et al. 1990; MILANI et al. 2007a/b e etc.).

Diversas exsudações oleíferas e a presença de areias betuminosas foram relacionadas à geração de petróleo a partir de folhelhos e margas da Formação Irati, por influência termal de intrusões ígneas, presentes na bacia (CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1990; LOUTFI et al., 2010), o que levou a um aumento acentuado no número de publicações sobre diferentes aspectos desta unidade (CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986; ZALÁN et al. 1990; HACHIRO e COIMBRA, 1991; SANTOS NETO et al. 1992; SANTOS NETO e CERQUEIRA, 1993; ARAÚJO et al. 2000; SANTOS et al. 2003, SANTOS et al 2006; CORRÊA e PEREIRA, 2005; RODRIGUES et al. 2010a, 2010b; ALFERES et al. 2011; GAMA e RODRIGUES, 2011; ROCHA-CAMPOS et al. 2011, GARCIA et al. 2011). Embora parâmetros geoquímicos tenham sido abordados em muitas publicações científicas (p. ex. GARCIA et al. 2011, GOLDBERG e HUMAYUN, 2016), ainda existem lacunas sobre o conhecimento acerca do comportamento de biomarcadores, mais especificamente os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e insaturados e sua resposta às diferentes fácies orgânicas e ambientes deposicionais da Formação Irati, bem como a sua aplicação para indicadores de evolução térmica e uma ferramenta de correlação entre indícios de óleos e suas respectivas rochas geradoras.

Este trabalho soma avanços recentes ao conhecimento sobre a distribuição destes biomarcadores em amostras dos poços SC-20-RS, HV-31-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP, que bordejam o limite leste da bacia, localizados nos estados do Rio Grande do Sul, Paraná e São Paulo, respectivamente (Fig. 1). Como para muitos biomarcadores existem múltiplos precursores, que por sua vez podem ter origem em

diferentes tipos de organismos e que podem viver em distintos ambientes, conclusões sobre a origem, ambientes deposicionais e correlações devem estar baseados em todas as informações geoquímicas disponíveis de preferência associada a uma abordagem micropaleontológica. Assim foram feitas análises de carbono orgânico total, enxofre total, resíduo insolúvel, pirólise *Rock-Eval* e palinofácies, esta última apenas em amostras dos poços SC-20-RS e PL-13-SP.

Com o objetivo de identificar e correlacionar o intervalo de folhelhos betuminosos (Membro Assistência), que gerou os indícios de óleo encontrados nas regiões de Criciúma-SC e Fazenda Betumita-SP (Fig. 1). Para isto foram selecionados e comparados os terpanos tricíclicos e tetracíclicos de amostras daqueles indícios que foram posteriormente comparados aos mesmos compostos separados de extratos orgânicos dos intervalos de folhelhos betuminosos testemunhados no poço PVD-359 (Fig. 1), estando estes termicamente evoluídos (SANTOS, 2017).

1 OBJETIVOS

A seleção dos terpanos tri e tetracícliclos bem como dos compostos insaturados (hopenos) nesta tese, teve por objetivos:

1- Testar a aplicação dos terpanos tri e tetracícliclos em estratigrafia química de alta resolução, uma vez que estes são mais resistentes a temperatura do que os terpanos pentacíclicos;

2- Aplicar os terpanos tri e tetracícliclos na correlação óleo-rocha geradora, dado que estes são mais resistentes tanto à biodegradação (organismos) e a degradação térmica (craqueamento dos componentes químicos) do que os terpanos pentacíclicos;

3- Testar a aplicação dos hopenos em estratigrafia química de seções pouco evoluídas termicamente, uma vez que existem insipientes informações detalhadas na literatura.

4- Correlacionar os sinais químicos (COT, Pirólise, CGEM, CGEM-EM) aos dados provenientes de lâminas organopalionológicas (palinofácies) com o objetivo de interpretação paleoambiental.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA

Pormenorizar a evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná não é o objetivo deste trabalho, pois é possível encontrar, na literatura, estudos aprofundados neste tema (p. ex. ZALÁN et al. 1990; MILANI et al. 2007a, b). Assim, será realizada apenas uma breve apresentação, enfatizando-se a Formação Irati.

2.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma vasta região sedimentar localizada no interior da América do Sul, que inclui a porção oriental do Paraguai, do nordeste da Argentina e norte do Uruguai, totalizando uma área de aproximadamente 1,6 milhão km² (Fig.1). A porção brasileira equivale a aproximadamente 1.000.000 Km² (FRANÇA e POTTER, 1988).

Esta bacia é tipicamente intracratônica e foi desenvolvida no interior da América do Sul, mas o seu isolamento completo não foi uma condição permanente desde a sua implantação. Na verdade, a bacia originou-se como um golfo aberto para o Panthalassa. Seu formato geométrico é oval com as seguintes medidas 1.750 km de comprimento por 900 km largura, com o maior eixo na direção NNE-SSW (ZALÁN et al. 1990; MILANI et al. 2007b).



Figura 1 - Mapa de localização da Bacia do Paraná e da área de estudos.

Fonte: A autora, 2017.

Desde o estabelecimento da primeira coluna estratigráfica (WHITE, 1908), dezenas de outras se sucederam alterando por diversas vezes a carta estratigráfica da Bacia do Paraná (SCHNEIDER et al. 1974). Os ciclos de exploração de petróleo auxiliaram na sua reorganização através do reconhecimento de limites e descontinuidades inter-regionais suportadas por correlações bioestratigráficas (DAEMON e QUADROS, 1970).

O arcabouço sedimentar da Bacia do Paraná representa uma entidade estratigráfica de 1° ordem (VAIL et al. 1977; HAQ et al. 1988), que se estende do Paleozoico ao Mesozoico (Fig. 2), e exibe um registro que se desenvolveu desde o Neo-Ordoviciano e o Neocretáceo, com uma acumulação máxima em seu depocentro de até 7.000 m (MILANI, 1997; ZALÁN et al. 1990; MILANI et al. 2007b). O seu pacote sedimentar é descontínuo e caracterizado por uma série de discordâncias (Fig. 2) que abrangem longos intervalos de tempo. Milani et al. (1998, 2007b), dividiram o seu preenchimento sedimentar em um conjunto de seis unidades aloestratigráficas de segunda ordem ou supersequências (no senso de VAIL et al. 1977), delimitadas por discordâncias regionais (Fig. 2). Estas discordâncias representam longos períodos de erosão e não deposição durante a história geológica da bacia em um intervalo entre 450-65 Ma.

As supersequências foram divididas em dois conjuntos, os ciclos transgressivos e regressivos paleozoicos de variação do nível de base: Rio Ivaí (Ordoviciano Superior ao Silurian Inferior), Paraná (Devoniano Inferior ao Devoniano Superior); Gondwana I (Carbonifero ao Permiano Superior): Gondwana II (Triássico Médio ao Triássico Superior); Gondwana III (Jurássico Superior ao Cretáceo Inferior) e Bauru (Cretáceo Inferior ao Cretáceo Superior). Esta última representada por depósitos já do início do Mesozoico, localiza-se nas regiões central, bordas sul e norte da bacia sendo representada por registros fluviais e eólicos das formações Sanga do Cabral e Pirambóia.

Carta Estratigráfica Simplificada da Bacia do Paraná Modificada de Milani et al., 2007 Ambiente Espess. Tectonismo e Magmatismo M.a Era Período Formação Discodância Supersequência Grupo Deposicional Max. (M) Alúvio-Fluvial Bauru* Bauru/Caiuá Subsidência 260 100^{-} 127 M.a Magmatismo Mesozóico Eólico Cretáceo por carga litostática 137 M.a Serra Geral (basaltos e reajuste térmico) Mag. Fissural Serra Geral _ **Eo-Cretácica** Intracontinental 2150 **Gondwana III** 150-Botucatu Eólico Elevado Fluxo Térmio Jurássico Neo-Jurássica Soerguimento e Peneplanização 200-Subsidência distensiva localizada Santa Maria Triássico 300 Fluvio-Lacustre Gondwana II Grabens RS e Uruguay 250-Eólico-Fluvial Eo-Triássica **Rio do Rasto** Lagos rasos Teresina Serra Alta **Passa Dois** Plataforma Permiano Níveis de Restrito Irati 3820 Gondwana I Plataforma Palermo Rio Bonito Taciba Campo Mourão cinzas vulcânicas Guatá 300-Costeiro Paleozóico Subsidência Periglacial Itararé _ Carbonífero L. Azul **Flexural Regional** Aquidauana 350-Glacial **Climax Glacial** Plataf. Raso **Ponta Grossa** Neo-Devoniana 997 Devoniano Paraná 400-Paraná Plataf. Distal Furnas Fluy./Costeiro Siluriano Plataf. Raso/Distal Vila Maria Neo-Siluriana 450-Glacial Iapo **Rio Ivaí Rio Ivaí** 323 Magmatismo Subsidência Ordoviciano Fluvial-Costeiro **Alto Garcas** Três Lagoas Transtensiva Plataf. Rasa * Formações Grupo Bauru/Caiuá = Uberaba, V. Rio Peixe, Araçatuba, Santo Anastácio, Goio Erĉ, Rio Preto, Marília, Pres. Prudente, S.J. Rio Preto

Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia do Paraná, simplificada.

Fonte: modificado de Milani et al. (2007b).
2.2 A Formação Irati

A Formação Irati corresponde à parte basal do Grupo Passa Dois, e está inserida na seção inferior regressiva da Supersequêcia Gondwana I, que é um ciclo transgressivo-regressivo (Fig.3), desenvolvido sob influência do Ciclo Orogênico Gondwânico, que inclui as orogênias Charnica e San Rafaélica (RAMOS, 1988 apud MILANI, 1997; MILANI e RAMOS, 1998).





Fonte: modificado de Milani et al. (1998).

Em território brasileiro, a área aflorante dessa unidade tem uma forma de um grande "S", que vai do estado de São Paulo, Goiás e Mato Grosso e prolonga-se por

aproximadamente 1700 km, continuamente, até a fronteira do Brasil com o Uruguai e Paraguai (CHAVES et al. 1988). A espessura varia de 20 a 30 metros, no estado de São Paulo, em afloramentos e aumenta para 40 a 50 e poucos metros nas sondagens situadas no meio da bacia. A espessura diminui nas ocorrências mais setentrionais, (Goiás e Mato Grosso), e aumenta nas ocorrências mais meridionais, ou seja, as do Uruguai, aonde o Irati chega a 70 metros (CAORSI e GONI, 1958).

Barbosa e Gomes (1958) subdividiram a Formação Irati em dois membros, Taquaral e Assistência, com seção-tipo localizada na cidade Assistência, que fica entre Piracicaba e Rio Claro (SP). O Membro homônimo é constituído por uma seção dominantemente rítmica pelítica-carbonática, enquanto o Membro Taquaral foi proposto para designar um conjunto de camadas pouco espessas, de folhelhos não betuminosos e siltitos argilosos de coloração cinza-escura, físseis ou com laminação paralela, localizado na base da Formação Irati.

A formação sofre mudanças faciológicas ao longo da bacia: na porção sul, ela é constituída por pelitos, margas e folhelhos betuminosos, e na parte norte, por ritmitos calcário-pelíticos e subordinadamente evaporitos (BARBOSA e GOMES, 1958).

O Membro Taquaral ocorre em toda a Bacia do Paraná, apresentando espessuras da ordem de 10 m em São Paulo, de 20 m no Paraná e em Santa Catarina. (BARBOSA e ALMEIDA, 1948, FÚLFARO et al. 1980). O Membro Assistência, por sua vez, apresenta espessura média da ordem de 30 m, ocorrendo em toda a Bacia do Paraná (FULFARO et al. 1980).

A principal estrutura sedimentar encontrada nas camadas betuminosas é a laminação plano-paralela. Já nas camadas carbonáticas observam-se, localmente, marcas de ondas, laminação convoluta e oolitos (SCHNEIDER et al. 1974). Nos estados do Rio Grande do Sul e do Paraná as duas camadas pirobetuminosas são bem delimitadas. Contudo, isto se torna bem mais difícil de ser observado no estado de São Paulo, uma vez que se nota um aumento na deposição dos carbonatos seguido de uma diminuição na espessura das camadas de folhelho, dando um aspecto rítmico a todo o Membro Assistência.

O limite superior da Formação Irati é representado pelo contato gradacional com a Formação Serra Alta. Já o contato inferior foi mapeado localmente, em São Paulo, pela presença de alguns níveis rudáceos na base do Membro Taquaral (HACHIRO e COIMBRA, 1991), o que poderia sugerir um contato discordante entre as formações Irati e Palermo (BARBOSA e ALMEIDA, 1948; BARBOSA e GOMES, 1958; ANDRADE e SOARES, 1971; SOARES, 1991). Porém, em outras regiões da bacia esta passagem é aparentemente gradacional entre estas unidades (MENDES, 1967; FULFARO, 1980; MEZZALIRA, 1971; BIGARELLA, 1971; FIGUEIREDO FILHO, 1971; HACHIRO, 1991 e 1996; MILANI, 1997).

A Fm. Irati foi depositada concomitantemente ao desenvolvimento do arco magmático Choiyoi, com idade entre 275-250 Ma (KAY et al. 1989), ao longo da margem ativa sudoeste do Gondwana (MILANI, 1997; Fig. 4). A província ígnea de Choiyoi (Permiano-Triássico) é hoje quase universalmente apontada como a área de origem para os depósitos de cinzas vulcânicas, presentes em sucessões paleozoicas da Bacia do Paraná (COUTINHO et al. 1982, 1991; MAYNARD et al. 1996; MISUSAKI et al. 1999; CALARGE et al. 2003; COUTINHO e HACHIRO, 2005; FABRIS DE MATOS, 1999; FABRIS DE MATOS et al. 2000, 2001; ROCHA-CAMPOS et al. 2004, 2007, 2006; GUERRA-SOMMER et al. 2006, 2008a, b, c). Este arco desenvolveu-se durante o ciclo orogênico Gondwânico na fase de diastrofismo Sanrafaélico, que foi o período de maior subsidência da bacia (Fig. 4).

Ma	IDADE			CICLOS EUSTÁTICOS (Vail et., 1977)	Registro Estratigráfico	Ciclos de Subsidência (-) (+)
-	P	Neo. Eo	Scy. ^{Tot.} Kaz. Kun. Art. Sak. Ass.	Baixo Alto	CONDWAYAI N	Orgênia Sanrafaelica
300	C asiM	Weph. Nam. Vis Tou.		1° <u>Ord.</u>		Curva Suave Orogênia Charnica
400-	D	Neo. Meso. Eo	Fam. Fras. Giv. Eh. Em. Prg. Lok.		Sedimentação Transgressiva Sedimentação Progradante	Curva Calculada

Figura 4 - Contexto geotectônico fanerozoico da margem sul do Gondwana. Curva pontilhada representa as taxas de subsidência em escala de bacia.

Fonte: modificado de Milani (1997).

O desenvolvimento deste Arco Magmático Permiano constituiu um elemento geotectônico restritivo a comunicação com o mar Panthalassa (Fig. 5), influenciando na evolução tectono-sedimentar, na criação de espaço de acomodação, na composição química da água e na continentalização dos sistemas deposicionais da Bacia do Paraná. A influência do magmatismo desenvolvido neste período na Bacia do Paraná foi atestada por Coutinho et al. (1991) a partir de cinzas vulcânicas encontradas nas formações: Rio Bonito, Palermo, Tatuí, Serra Alta, Teresina. Araújo et al. (2001) mapeou, pioneiramente, oito níveis deste material vulcanogênico na Formação Irati.

Figura 5 - Arcabouço tectono-sedimentar do Gondwana sul-ocidental para o Permiano, quando a região era submetida ao campo de tensões ligado à Orogênia Sanrafaélica.



Fonte: modificado de Faure e Cole (1999).

Desde a primeira coluna estratigráfica produzida por White (1908) para esta bacia, a Formação Irati, foi designada como de idade Permiana, baseada no réptil do gênero *Mesosaurus brasilienses*, que também ocorrem nas seções Paleozoicas das bacias africanas e identificados na seção tipo (McGregor (1908) apud Mendes et al. (1966); FERREIRA et al. 2006) e posicionado na seção basal da então "Série" Passa Dois. Desde então, muitos trabalhos foram produzidos na tentativa de limitar esta unidade (DU TOIT, 1927; OLIVEIRA, 1929; WASHBURNE, 1930; OPPENHEIM, 1934; ROCHA e SCORZA, 1940).

Premaor et al. (2006), a partir de dados palinobioestratigráficos corroboraram com os posicionamentos prévios na zona *Lesckisporites virkkiae*, cuja idade foi considerada Artinskiano-Wuchiapingiano (inferior?). Até que em 2006, Santos et al. empregando a técnica de datação Shirimp U-Pb de zircão contidas nas cinzas vulcânicas determinaram a idade de 278.4±2.2, sugerindo que esta unidade esteja inserida no Artinskiano-Kunguriano (Permiano Inferior). Rocha-Campos et al. (2011) ao estudar o Arco Magmático Choiyoi correlacionou cronológicamente à sua seção inferior os depósitos de cinzas vulcânicas encontradas em camadas da Formação Irati (Fig.6).



Figura 6 – Cronoestratigrafia da Formação Irati, baseada na distribuição de cinzas vulcânicas e sua relação com o magmatismo Choyoi/Argentina.

Fonte: modificado de Santos et al (2006) e Rocha-Campos et al. (2011).

2.3 Ambiente deposicional

Entender o ambiente deposicional de sedimentos ricos em matéria orgânica no registro geológico é crucial para reconstruir o paleoclima e a paleohidrologia de bacias sedimentares e a predição da ocorrência de rochas possivelmente geradoras de petróleo (DEMAISON e MOORE 1980, CALVERT e PEDERSEN 1993, ARTHUR e SAGEMAN 1994, CANFELD 1994, SLADEN 1994, GANESHRAM et al. 1999, CARROLL e BOHACS 2001, SAGEMAN et al. 2003).

A geometria heterogênea da Bacia do Paraná na época de deposição propiciou o desenvolvimento de diferentes fácies sedimentares nessa unidade, favorecendo a deposição de rochas terrígenas ao sul e carbonáticas e evaporíticas ao norte.

O ambiente de sedimentação da Formação Irati ainda é motivo de controvérsia entre os pesquisadores, não havendo um consenso a esse respeito.

Diversos estudos sobre este tema foram realizados ao longo dos anos, com base em análises faciológicas e dados de geoquímica orgânica e inorgânica. Esta unidade corresponde à porção basal do Grupo Passa Dois, estando situada estratigraficamente acima da Formação Palermo (Grupo Guatá) e abaixo da Formação Serra Alta (Grupo Passa Dois). Felicíssimo (1940), Beurlen (1953), Padula (1969), Mezzalira (1971) e Timm (1996) inferiram o Irati como sendo *restrito transicional*, portador de águas salobras a salinas. Schneider et al. (1974) concluíram que a deposição dos sedimentos do Membro Taquaral se deu em um ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível das ondas, e a deposição do Membro Assistência se deu em ambiente marinho de águas rasas em condições de restrição da bacia, o que propiciou a deposição dos folhelhos pirobetuminosos associados a calcários, preferencialmente em áreas de plataforma com restrições mais severas.

Há também aqueles que colocam a deposição da Formação Irati em um ambiente de águas doces ou salobras, com base na quase completa ausência de elementos diagnósticos marinhos, na análise faciológica, nos dados de palinologia, geoquímica orgânica e isótopos estáveis, dos quais se destacam: Mendes (1966), Mendes et al. (1967), Amaral (1967 e 1971), Leipnitz, (1981), Petri e Coimbra, (1982), Burjack (1984), Da Silva e Cornford (1985), Marques-Toigo (1988) e Faure e Cole (1999).

Estudos de teores de boro, nesta formação, revelaram que os valores são incompatíveis com ambiente de água doce e que a salinidade era maior no centro e na borda oriental da bacia (RODRIGUES e QUADROS, 1976). Mello e Katz (1993), integraram dados geoquímicos, paleontologia e de sedimentologia e sugeriram uma deposição em mar epicontinental, com influência de ambientes límnicos marginais e condições salinas e hipersalinas em golfos isolados.

Santos Neto (1993) utilizando também, parâmetros geoquímicos como os biomarcadores consideram que a presença de β -carotano e isoprenóides acíclicos (principalmente iC₂₅ e iC₃₀) e a elevada abundância de gamacerano em relação aos terpanos, baixas razões de pristano/fitano, somado a variação dos valores de isótopos de carbono (δ^{13} C entre –19‰ e -26‰), sugeriria ambiente deposicional hipersalino.

Milani (1997) indica que este episódio regressivo neo-perminano, caracterizado pela passagem da Formação Palermo para a Formação Irati, tenha propiciado a formação de um ambiente marinho restrito, definido como "Golfo Irati". Inicialmente, a fase regressiva, propiciou a deposição dos siltitos e folhelhos do Membro Taquaral, em um ambiente cuja salinidade não era tão elevada. Com o progressivo aumento da salinidade em decorrência de uma severa restrição marinha e diminuição da circulação da água, implantaram-se condições que favoreceram a preservação de matéria orgânica amorfa com elevado índice de hidrogênio, sendo tal fase representada pelo Membro Assistência. O "Golfo Irati" foi inundado durante a acumulação dos folhelhos da Formação Serra Alta, unidade representante da última incursão marinha na Bacia do Paraná.

Alguns autores consideram que a Formação Irati poderia representar uma sucessão costeira formada em laguna ou golfo com salinidade variável (ARAÚJO 2001).

Araújo et al. (2001) consideram que devido a inclinação paleofisiográfica suave da bacia, com inclinação de aproximada entre 0,0009⁰ e 0,0015⁰, foram originadas três associações regionais de litofácies, interpretadas como domínios deposicionais pertencentes à rampa interna carbonática, rampa intermediária e rampa distal (Fig. 7). Estas três associações litofaciológicas poderiam variar geograficamente em extensão, devido a variação do nível do mar, com isto áreas

onde a deposição era carbonática, mais raso, em um tempo, em outro tempo pode apresentar a deposição pelítica, mais profunda, e assim uma seção vertical, como em um poço ou afloramento, pode conter diferentes fácies deposicionais em um mesmo ponto.

Para Goldberg e Humayun (2016), esta formação foi depositada em um corpo d'água com salinidade estratificada, com um balanço de água positivo em condições predominantemente desóxica à óxica, com episódios temporariamente anóxicos nas águas de fundo.

Figura 7 – Diagrama esquemático ilustrando os domínios deposicionais, produtos e feições sedimentares inferidos a partir da litofácies interpretadas nos testemunhos.



Fonte: Araújo (2000) e Araújo et al. (2001).

2.4 Sequências Deposicionais Irati e sua importância econômica e científica

Araújo (2001) com base em critérios faciológicos e de padrões grafoestratigráficos (perfis de raios gama e elétrico), reconheceu as associações de litofácies segundo arranjos retrogradacional, progradacional e agradacional, sugerindo que a Formação Irati foi depositada em três ciclos de variação relativa do nível do mar de quarta ordem, que compõem uma arquitetura estratigráfica constituída por tratos de sistemas transgressivos e de mar alto, caracterizando as Sequências deposicionais Irati (SI1, SI2 e SI3; Fig. 8). Este mesmo sequenciamento também foi verificado nos poços estudados nesta tese.

A concentração de salinidade foi originada pela subida lenta do nível do mar, propiciando a deposição de carbonatos. O material siliciclástico seria o resultado da rápida subida do nível relativo do mar. Segundo este autor durante o Eopermiano e o Neopermiano, a formação foi depositada em resposta a três ciclos de quarta ordem de variação relativa do nível do mar, originando a acomodação de três sequências deposicionais SI1, SI2 e SI3 (Fig. 8). Estas sequências são compostas por três associações regionais de litofácies, as quais estão relacionadas aos seus domínios deposicionais, rampa interna carbonática, rampa intermediária e rampa distal.

A Sequência Irati 1 (SI1) é caracterizada pelo desenvolvimento do sistema deposicional carbonático, no trato de sistema de mar alto. Os persistentes eventos de exposição subaérea e a acomodação de litofácies evaporíticas com uma área de 30000 km², na porção setentrional da bacia acima do Arco de Ponta Grossa, constituem atributos sugestivos de que a progradação carbonática tenha ocorrido sob lenta subida relativa do nível do mar.

Nas fases transgressivas das sequencias Irati 1 (SI1) e 2 (SI2), a subida acelerada do nível relativo do mar fez com que ocorresse uma diminuição do sistema carbonático na porção meridional da bacia, sobrepondo assim, as litofácies siliciclásticas com fábrica laminada que indicam ambientes anóxicos. Já na região setentrional, por sua vez, perdura a sedimentação mista carbonática-siliciclástica, caracterizada por um padrão de empilhamento com tendência agradacional, principalmente na sequência Irati 3 (SI3), denotando menos espaço de acomodação em relação a área sul.



Figura 8 – Estratigrafia a partir de parâmetros geoquímicos nas sequências Irati (poço MA-29-SC).

Fonte: Araújo (2000) e Araújo et al. (2001).

Os principais intervalos enriquecidas em matéria orgânica, com possibilidade de geração de petróleo na Bacia do Paraná são as formações Ponta Grossa e Irati, pertencentes as supersequências Paraná e Gondwana I, respectivamente. Das duas unidades mais ricas em matéria orgânica a Formação Irati, possui o melhor potencial petrolífero por apresentar teores de carbono orgânico total mais elevados, bem como matéria orgânica do tipo mais adequado a geração de óleo e gás.

A Formação Irati é composta por folhelhos muito ricos em matéria orgânica amorfa, que propicía a geração de petróleo líquido. Estudos geoquímicos revelam que o teor de carbono orgânico total alcança valores de 23% e potencial de geração de hidrocarbonetos (S₂) entre 5 e 200 mgHC/g rocha. Os maiores valores nestes parâmetros foram no Membro Assistência na porção leste da bacia. Os dados dos índices de oxigênio e hidrogênio, de pirólise de *Rock-Eval*, mostraram dominância de matéria orgânica do tipo IIS.

Santos Neto (1993), no estado de São Paulo, verificou que esta unidade está imatura, a não ser quando influenciada pelo calor de rochas intrusivas ígneas. Esta

mesma tendência é válida para, praticamente, toda a Bacia do Paraná (CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986; ARAÚJO et al. 2000; SANTOS et al. 2003; CORRÊA e PEREIRA, 2005; LOUTFI et al. 2010).

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A utilização e a interpretação dos resultados analíticos de geoquímica orgânica compreende uma das etapas mais importantes para o sucesso da exploração petrolífera. Estes dados possibilitarão o posicionamento no tempo e no espaço da ocorrência de um determinado fácies potencialmente gerador de petróleo (MENEZES et al. 2008).

Inicialmente a geoquímica foi utilizada apenas como mais uma ferramenta para auxiliar na interpretação, porém, tornou-se uma ciência autônoma após a década de 60. Através de questionamentos surgidos durante a exploração petrolífera, entre os anos de 1965 e 1985, foi desvendado o mecanismo de formação do óleo e do gás natural levando em consideração a teoria sobre a origem orgânica do petróleo (DURAND, 2003).

O estudo da matéria orgânica contida em rochas sedimentares e sedimentos objetiva entender a interação entre a biosfera e a geosfera. Para isto, é importante o conhecimento sobre os controles ambientais (ecológicos e sedimentológicos) que governam a sua produção na biosfera. Sendo assim, é importante entender os processos geoquímicos e físicos que controlam a sua produção, distribuição e que determinam sua modificação e incorporação na biosfera a partir do ambiente sedimentar (TYSON, 1995). através dos fatores geomicrobiológicos е biogeoquímicos, como o transporte e a deposição de partículas orgânicas (TRAVERSE, 1994), que influenciam na preservação do conteúdo orgânico em um material sedimentar.

Embora, na natureza, a maior parte do carbono se encontre na forma inorgânica como o dióxido de carbono (CO₂), este é rapidamente transformado, através da fotossíntese em compostos orgânicos para a manutenção da vida (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Depósitos ricos em carbono orgânico são muito importantes para o homem e compreendem diferentes alótropos como diamante, grafite (forma nativa), e os sais como os carbonatos de cálcio e magnésio além dos combustíveis fósseis. Muitos destes depósitos são formados em ambientes sedimentares, embora a forma nativa

necessite de elevadas temperatura e pressão para ser formado, associado a elevadas profundidades e metamorfismo (TISSOT e WELTE, 1984).

3.1 Ciclo do Carbono

A quantidade de matéria orgânica preservada na rocha está relacionada à produtividade primária e ao ciclo do carbono (Fig. 9). Este ciclo tem como base a fotossíntese (equação 1*), que é o principal mecanismo pelo qual o carbono é sintetizado na Terra e posteriormente absorvidos pelos organismos (KILLOPS e KILLOPS, 2005).



Figura 9 – Ciclo do carbono na natureza, ciclo 1 – rápido e ciclo 2 –lento.

Fonte: Tissot e Welte (1985).

O carbono é o elemento fundamental dos compostos orgânicos e a sua assimilação (fixação), por organismos fotossintéticos autotróficos, ocorre a partir do gás carbônico (CO₂), que posteriormente é convertido em substâncias mais elaboradas (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Este mecanismo constitui a maior fonte para a matéria orgânica presente tanto em organismos vivos, quanto da maior parte da matéria orgânica presa em sedimentos e rochas sedimentares (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os organismos fotossintetizadores mais importantes, para a produção primária da matéria orgânica, são os organismos unicelulares como as algas e

bactérias. Sendo que estes organismos não consomem totalmente o carbono absorvido, nas reações de respiração, mas sim em outras reações para a sua sobrevivência. Já os vegetais superiores absorvem e gastam boa parte do carbono na sua reprodução e crescimento (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

 $2H_2O^* + 2CO_2 + luz \text{ Solar } -> 2O_2 + 2CH_2O + H_2O$

Equação 1*: Fotossíntese

O* da água será liberado após a reação

O CH₂O (carboidrato – glicose) é a matéria orgânica gerada a partir desta reação, que possibilita aos organismos sintetizarem polissacarídeos, tais como a celulose e o amido, fornecendo energia para as reações que possibilitarão sua subsistência. O ciclo inverso da fotossíntese possui dois pontos: a respiração e a decomposição (oxidação), que devolvem o carbono ao meio aquático e atmosférico (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Tissot e Welte (1984) entendem que rochas geradoras são rochas sedimentares, que tem como componente majoritário a parte mineral inorgânica, normalmente de granulação fina. O conteúdo orgânico representa apenas uma pequena fração, e é dividida eduas partes:o seu correspondente insolúvel (querogênio) é constituído por matéria orgânica amorfa, lenhosa, esporos, pólens, algas e toda a parte sólida e ocorresponde à parte solúvel, o betume (ou extrato orgânico), que guarda as características químicas da matéria orgânica que o originou e as do seu local de formação.

Para a indústria do petróleo rochas geradoras são rochas sedimentares com o alto conteúdo orgânico (COT), ricas em hidrogênio e que podem termicamente ser transformadas em petróleo. O carbono orgânico por ter densidade próxima a da argila se comporta como tal, no ciclo sedimentar, se concentrando em rochas de granulação fina, como folhelhos, margas e calcilutitos impuros. Contudo, esta concentração ocorre de forma diferenciada em cada rocha (RODRIGUES, 1995).

Excluindo-se os ossos, espinhas, dentes, conchas etc., a matéria orgânica é constituída por moléculas sob a forma de monômeros ou polímeros, derivados direta ou indiretamente da "parte orgânica" de seres vivos. Onde os elementos principais são o C- carbono; H- hidrogênio; O- oxigênio; N- nitrogênio e S- enxofre (TISSOT e WELTE, 1984).

Todos os organismos são formados basicamente por:

- 1. Carboidratos microorganismos, plantas e animais superiores
- 2. Proteínas aminoácidos, entram na composição de todos os seres orgânicos
- 3. Lipídios insolúvel em H₂O como as ceras, óleos vegetais, gorduras...
- 4. Lignina estrutura aromática
- 5. Celulose polissacarídeos

Em termos de ordem de maior contribuição de conteúdo de matéria orgânica preservada, temos: fitoplâncton, bactéria e vegetais superiores.

O plâncton marinho ou lacustre possui em sua composição: proteína 30%, lipídios entre 15-30% e carboidratos 20%, variando entre as espécies. Já os vegetais terrestres superiores têm em sua composição orgânica, a celulose de 30 a 50%, a lignina de 15 a 30%, carboidratos 20% e proteínas e lipídeos apenas 5%, variando entre as espécies (TISSOT & WELTE, 1984).

A matéria orgânica em geral é preservada em meio aquático e tem sua origem principal em organismos fotossintetizadores, o fitoplâncton, composto em sua maioria por algas unicelulares. O aumento da produtividade primária depende da disponibilidade de nutrientes, principalmente, nitratos e fosfatos na zona fótica. A proliferação do fitoplâncton ajuda a sustentar o ecossistema composto por zooplanctons, peixes etc. Estes organismos ricos em lipídios, se preservados nos sedimentos, servirão como a matéria prima para a geração de óleo e gás (RODRIGUES, 1995).

A matéria orgânica de origem terrestre também pode ser transportada para o meio aquático, contribuindo para enriquecimento de carbono orgânico na rocha. Porém, em muitos casos, o baixo conteúdo de hidrogênio, faz que ela não seja efetiva na geração de óleo, sendo mais propícia para gás.

O binômio, produtividade e preservação da matéria orgânica são determinantes na concentração de carbono orgânico na rocha sedimentar. Outros fatores como a taxa de sedimentação também afetam a quantidade de matéria orgânica e, consequentemente, o teor de matéria orgânica (TISSOT e WELTE, 1984).

As variações do nível do mar, além de interferirem na taxa de sedimentação, também influenciam na preservação da matéria orgânica. Nas subidas relativas do nível do mar, no trato de sistema transgressivo, há a criação de novos espaços de acomodação, causando a diluição dos sedimentos clásticos na bacia e a consequente concentração da matéria orgânica, que tem o seu máximo na superfície de inundação máxima. Enquanto no trato de sistema de mar alto ocorre a progradação clástica, que por sua vez causa a diluição da matéria orgânica, diminuindo a concentração desta nos sedimentos. Até certo ponto, o aumento da taxa de sedimentação pode atuar positivamente na preservação da matéria orgânica, diminuindo o tempo disponível para a ação das bactérias aeróbicas e dos organismos bentônicos (RODRIGUES, 1995).

A condição de anoxia do fundo é primordial na preservação da matéria orgânica, já que sua oxidação pelas bactérias aeróbicas é a maior responsável por sua degradação. Outros fatores que contribuem para a sua destruição são retrabalhamento dos sedimentos pela fauna bentônica, produzindo bioturbações, que facilitam a difusão de oxidantes utilizados na decomposição orgânica por bactérias anaeróbicas e outros organismos necrófagos.

A razão entre carbono orgânico e o enxofre total tem sido usada com eficiência para distinguir o ambiente deposicional em termos da presença de oxigênio (marinho normal) ou de ácido sulfídrico – H₂S (condições anóxicas) (LEVENTHAL, 1983). Quando o teor de enxofre está acima de 1% nos petróleos, estes são considerados de elevado teor. Este elemento ocorre com mais frequência nas séries carbonato-evaporíticas do que nas séries clásticas (TISSOT e WELTE, 1984).

O fenômeno descrito por Raiswell et al. 1985 em que o H₂S é produzido por bactérias anaeróbicas sulfato redutoras e que podem reagir com o ferro originando a pirita (FeS), também pode ser analogamente compardo com o que ocorre na Formação Irati. Em ambiente oxidante, este processo ocorre após a sedimentação (diagenéticamente), abaixo da interface água-sedimento (condições anaeróbicas) e resulta numa proporcionalidade entre o carbono orgânico e o enxofre total. Em ambiente anóxico, devido ao processo de estratificação da coluna d'água e deficiência da oxigenação de fundo, o H₂S é formado acima da interface água-sedimentos, dando origem a pirita singenética que irá se somar a pirita originada durante a diagênese. Este efeito pode ser percebido pela elevação nos valores de enxofre total em comparação ao total de carbono orgânico.

Contudo, a variação da concentração de enxofre nos sedimentos não dependente apenas da presença ou não de oxigênio e da quantidade da matéria orgânica. Fatores como o tipo da matéria orgânica e disponibilidade de sulfatos são limitantes no processo de sulfato-redução bacterianas, enquanto a disponibilidade de ferro, seria necessária, para a formação da pirita (CHOUDHURY e NOBLE, 1996).

3.2 Palinofácies

O conceito de palinofácies foi introduzido por Combaz (1964), mas a sua origem está relacionada à forte atuação dos geólogos do carvão no final do século XIX e início do século XX, que foram os primeiros a reconhecer os tipos de matéria orgânica (macerais) que ocorrem em uma determinada camada de carvão, e assim relacionar a origem biológica deste depósito.

Nos últimos anos houve um significativo aumento de trabalhos, utilizando dados das variações do conteúdo orgânico, referentes às interpretações de paleoambientes deposicionais (DIDYK et al. 1978; ROGERS, 1980; BATTEN 1982; JACOBSON, 1991; JONES e DEMAISON, 1982; JONES, 1987; POWEL, 1987; GORIN e STEFFEN, 1991; TYSON, 1995; BATTEN, 1996; TURNAU e RACKI 1999; BAUDIN et al. 1999; STASIUK, 1999; MENDONÇA FILHO, 1999; AI-ALMERI, 2001; SCHIØLER et al. 2002; OBOH-IKUENOBE et al. 2005; ZAVATTIERI et al. 2008). Muitos autores têm utilizado o termo *fácies orgânica* como sinônimo de *fácies de querogênio*, baseada em dados químicos, *palinofácies* ou *fácies da associação de macerais*, baseadas em dados petrográficos (PETERS e CASSA 1994).

Quadros (1975) implantou na Petrobras as técnicas de microscopia para investigação da matéria orgânica em rochas sedimentares voltadas para Geoquímica Orgânica e adota os termos: "Organopalinologia" e "Organopalinofácies". Posteriormente Cornford et al. (1980) sintetizaram o conjunto de parâmetros de petrografia orgânica e geoquímica que caracterizam uma associação de sedimentos como "Organofácies". Rogers (1980) foi o primeiro a caracterizar uma fácies orgânica baseando-se no tipo e na origem da matéria orgânica associando ao paleoambiente deposicional.

Para Peters et al. (1981), uma fácies orgânica sedimentar é determinada pelo tipo de organismo precursor, pelo paleoambiente deposicional e pelas condições da diagênese inicial da matéria orgânica. Este conceito é também refletido na definição de Powell (1987) sobre o controle deposicional na composição da matéria orgânica de rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos, que depende da natureza da biomassa primária (algálica, bacteriana ou de vegetais superiores), do quanto houve retrabalhamento bacteriano sobre a matéria orgânica durante a deposição, da litologia da rocha geradora e das condições químicas como a salinidade, pH, alcalinidade e oxigenação das águas no paleoambiente deposicional.

Jones (1987) enfatizou critérios químicos, e definiu sete fácies orgânicas, levando em menor consideração os dados ópticos da matéria orgânica e utilizou amostras de intervalos sedimentares imaturos, em que o poder refletor da vitrinita fosse de aproximadamente 0,5%RO.

Pasley (1991) definiu que a fácies orgânica apresentada por Jones é a mais apropriada devido às similaridades das fácies orgânicas com unidades estratigráficas distinguidas pela composição de sua matéria orgânica constituinte. Este autor integrou os dados de petrografia orgânica e de geoquímica orgânica no conceito da estratigrafia de sequência melhorando o entendimento de ocorrências de rochas geradoras de petróleo, e a sua utilização como ferramenta de predição.

Tyson (1995) definiu fácies orgânica como um "grupo de sedimentos contendo uma assembléia distinta de constituintes orgânicos que podem ser reconhecidos por microscopia ou estar associado com uma composição organogeoquímica característica".

O material orgânico a ser analisado na palinofácies pode ser de origem autóctone (quando é originado na coluna de água ou no sedimento em que está incorporado, como dinoflagelados e microforaminíferos, além da matéria orgânica amorfa, ou sapropelítica) ou alóctone (estranho ao seu ambiente de deposição, incluem-se os palinomorfos terrestres, como os fitoclastos, tecidos cuticulares, resina, grãos de pólen, esporos, algas lacustres (*Botryococcus*) e fungo. Em ambos os casos, a energia no corpo d'água onde estão ocorrendo processos de produção e/ou acumulação de material orgânico e de partículas minerais, simultaneamente, deve ser tal que permita um tipo particular de sedimentação (RICHELOT; STREEL, 1985).

Em trabalhos recentes foi utilizada a faciologia orgânica (palinofácies mais a geoquímica orgânica) no estudo de rochas do paleozoico superior da Bacia do Paraná, bem como no cenozoico da Bacia de Taubaté (MENDONÇA FILHO et al. 1999; MENDONÇA FILHO et al. 2010).

Neste trabalho foram identificados componentes palinológicos individuais, a classificação dos grupos e subgrupos do querogênio; e a determinação das proporções relativas atentando, particularmente, para forma e estado de preservação do querogênio, conjugando para isto as técnicas de microscopia sob luz branca transmitida e azul/ultravioleta incidente (fluorescência) em lâminas organopalinológicas contendo concentrado de querogênio.

3.3 Biomarcadores

O petróleo é uma mistura complexa de partes sólidas, líquidas e gasosas, constituída principalmente por hidrocarbonetos (Carbono e Hidrogênio - HC) e quantidades significativas de não hidrocarbonetos (compostos heteroatômicos). As principais classes de compostos constituintes do betume do petróleo são:

- 1. hidrocarbonetos saturados (parafínicos);
- 2. hidrocarbonetos aromáticos (anel benzênico);
- 3. As resinas (compostos com heteroátomos);
- 4. Os asfaltenos.

A matéria orgânica marinha, usualmente, gera petróleo parafínico-naftênico (HC saturados: n-alcanos ou cicloalcanos com ligações simples) ou aromáticointermediário (como o benzeno, que possui contribuintes de ressonância). Já a matéria orgânica terrestre, derivada de plantas (pólens, esporos, cutículas e ceras), pode gerar petróleo parafínico (n-alcanos e iso-alcanos) ou parafínico-naftênico (ciclo-alcanos). Quando proveniente de algas lacustres pode ser retrabalhada por bactérias e é relativamente enriquecida em lipídios, os quais, através de processos termoquímicos, originam petróleos com elevado teor de alcanos lineares (n-alcanos *waxyoil*). Os compostos que formam o petróleo são predominantemente formados por hidrocarbonetos lineares (80% a 90%) de e por hidrocarbonetos de cadeias ramificadas, cíclicas ou aromáticas (10% a 20%) (BECKER, 1997).

Ambientes deposicionais, em seus tipos variados, são caracterizados por diferentes assembleias de organismos (bactérias, algas e plantas superiores) e consequentemente por diferentes biomarcadores, que refletem o conteúdo orgânico. Como exemplo, algumas rochas e óleos ao serem relacionados podem conter o botriococano, que é um biomarcador específico produzido por colônias de algas lacustrinas, a *Botryococcus braunii*, uma alga que prospera apenas em ambiente lacustrino. Ambientes marinhos, terrígenos, deltaicos, e hipersalinos também mostram características específicas na distribuição dos biomarcadores.

Eglington e Calvin (1967) utilizaram, pela primeira vez, o termo "fóssil químico" para designar moléculas orgânicas encontradas em ambientes geológicos. Os sinônimos deste termo podem ser: fósseis moleculares, marcadores biológicos e biomarcadores, atualmente este último é o mais utilizado. Estas moléculas apresentam estruturas intrínsecas àquelas geradas por seres vivos (CALVIN, 1969). Sua principal fonte são os compostos lipídicos, que em geral ajudam na proteção da membrana celular destes organismos. Após serem preservados em ambiente anóxico, durante as fases de diagênese, catagênese e metagênese sofrem alterações nos compostos precursores se transformando através de reações químicas que causam mudanças nas suas estruturas (epimerizações), por isso também são chamados de geolipídios (Fig 10).





Fonte: Peters e Moldowan, (1993) in Rodrigues, 2002.

Podem ser identificados e medidos tanto em amostras de óleo, quanto de extratos provenientes de betume, o qual representa apenas 5% da matéria orgânica total preservada em rochas fonte, ricas em matéria orgânica. Os outros 95% são representados pelo querogênio (assembleia orgânica), somados temos o conteúdo orgânico total.

De acordo com a estrutura molecular os hidrocarbonetos, podem ser classificados em três grupos: saturados (ligações simples entre os átomos), insaturados (ligações duplas e triplas) e aromáticos (que possuem contribuintes de ressonância, ou seja, mais de uma estrutura de Lewis) (MELLO et al. 1984). Aqueles hidrocarbonetos estudados mais extensivamente são os: alcanos, aromáticos e os produtos não saturados (RODRIGUES, 2010). Os compostos que apresentam a mesma fórmula molecular, mas diferentes arranjos de seus grupos estruturais, são chamados de isômeros.

Os alcanos (p. ex. terpanos e esteranos) constituem, sem dúvida, a classe de compostos orgânicos mais empregada como biomarcadores. Sua diversidade e reatividade permitem correlacionar certos aspectos comportamentais na geosfera com processos dinâmicos associados à formação e evolução da matéria orgânica contida nas rochas sedimentares. Podem ser chamados de parafinas e são um grupo de hidrocarbonetos que possuem a característica de se tornarem sólidos sob temperaturas próximas à ambiental além de serem constituídos por cadeias alifáticas saturadas com número de carbonos superior a 17 e se dividem em:

a) Alcanos lineares, n-alcanos, parafinas normais ou n-parafinas;
possuem cadeias lineares sem ramificação;

b) Isoalcanos ou isoparafinas; cadeias ramificadas;

c) Cicloalcanos ou cicloparafinas; cadeias cíclicas com ou sem ramificações.

Os compostos de alcanos lineares e alguns ramificados podem ser identificados e estudados por cromatografia gasosa, uma vez que cada uma das séries homólogas apresenta uma ordem de eluição seletiva por peso atômico. Já os ciclo-alcanos, considerando o caso específico dos terpanos e esteranos, compostos utilizados neste trabalho, requerem aparelhos um pouco mais sofisticados, como cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas (CG-EM), ou ainda mais elaborados como o cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa-espectrômetro de massa (CG-EM-EM).

Os hidrocarbonetos insaturados são caracterizados pela ligação entre um carbono e outro por meio de ligações duplas ou triplas (ex: alcenos ou alcinos de cadeias abertas), e sintetizados por organismos vivos, mas de difícil preservação na natureza, devido a sua extrema reatividade. São precursores de compostos saturados (parafínicos) e aromáticos.

O grupo de hidrocarbonetos aromáticos, chamado assim por causo do odor que exalam, são constituídos por estruturas de ressonância, que descreve moléculas e íons em que uma única estrutura de Lewis é inadequada. O mais simples destes compostos é o benzeno. Comparativamente aos compostos insaturados, os aromáticos são consideravelmente estáveis, e dificilmente possuem suas ligações saturadas na natureza.

A distribuição, quantidade, e qualidade da matéria orgânica (fácies orgânica) são fatores que ajudam a determinar a origem e ambiente de sedimentação da matéria orgânica; estágio de maturação da matéria orgânica; rotas de migração (correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora); ocorrência de biodegradação em óleos e em rochas fonte imaturas, também o seu potencial de geração de petróleo.

3.3.1 Biomarcadores Saturados

3.3.1.1 Alcanos Lineares

Os alcanos lineares ou hidrocarbonetos parafínicos normais, também denominados de "n-parafinas" ou "n-alcanos", cuja cadeia é somente uma sucessão de átomos de carbono e hidrogênio, não possuem ramificações. A sua cadeia pode ser aumentada indefinidamente, com a adição de uma unidade CH₂ (fórmula geral C_nH_{2n+2}), o que gera séries homólogas, com o aumento do peso molecular e do seu ponto de fusão e ebulição.

Na análise CG-EM podem ser monitorados através de cromatogramas gerados dos íons totais (TIC) e do íon m/z 85 (Fig. 11). A abundância dos alcanos lineares de massa molecular baixa (nC₁₅, nC₁₆, nC₁₇, nC₁₈ e nC₁₉), em amostras termicamente pouco evoluídas, indicam origem proveniente de fitoplanctons e algas

bentônicas, e a predominância dos hidrocarbonetos nC₁₇ e nC₁₈ é tipicamente atribuída a algas e a cianobactérias em ambientes com salinidade, seja marinho ou lacustre (HUNT, 1996).

Já alcanos lineares de cadeia longa com predominância de imparidade são geralmente atribuídos a plantas superiores (EGLINTON e HAMILTON, 1963) ou algas não marinhas em ambientes lacustres de água doce (GELP et al. 1970; MOLDOWAN et al. 1985 e TISSOT e WELTE, 1984). Quando especificamente os compostos nC₂₃ a nC₃₈ são mais abundantes, atribui-se sua origem a ceras de plantas superiores, e a cutículas de plantas vasculares (EGLINTON e HAMILTON, 1967 apud HUANG et al. 1993), embora as contribuições de algas não possam ser descartadas (ALLARD et al. 2002).

A predominância de alcanos lineares com paridade representa ambientes anóxicos, carbonáticos ou evaporíticos (TISSOT e WELTE, 1984). Foram aplicadas as razões entre os alcanos nC₁₉/nC₂₃ e nC₁₉/nC₂₅, com o intuito de averiguar a possível contribuição orgânica nos diferentes níveis da Formação Irati.

Figura 11 – Cromatogramas de íon total de diferentes extratos de rochas geradoras depositadas em distintos ambientes sedimentares, evidenciando a variação de biomarcadores presentes nas amostras.



Fonte: Mello et al. (1988).

A preferência por cadeias de números pares ou ímpares geralmente é característica de sedimentos imaturos. Em óleos não é notada tal preferência (BRAY e EVANS, 1961). O aumento da maturação provoca uma mudança na configuração dos cromatogramas com deslocamento da predominância dos alcanos de mais alto peso para compostos de mais baixo peso molecular. Já a biodegradação ataca principalmente os n-alcanos de mais baixo peso molecular, configurando assim um gradativo aumento dos compostos de menor peso molecular (WINTERS e WILLIAMS, 1969). O decréscimo de n-alcanos voláteis (<C15), pode também estar relacionado a baixa maturidade termal, efeitos da migração (separação de fases), perda na evaporação (efeito climático) ou lavagem por água (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

3.3.1.2 Isoalcanos

São hidrocarbonetos parafínicos ramificados, que possuem fórmula geral C_nH_{2n+2}, igual à dos hidrocarbonetos parafínicos normais, o que os torna isômeros estruturais. Estes compostos possuem uma ou mais ramificações em diferentes átomos de carbono, e podem ser denominados isoparafinas, isoalcanos ou parafinas ramificadas. Dentre os isoalcanos, cumpre destacar os isoprenóides, de grande importância nos estudos geoquímicos. Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos saturados ramificados, logo apresentam uma maior complexidade estrutural molecular em relação aos n-alcanos. São caracterizados por apresentarem uma estrutura molecular comum derivada do isopreno (C₅H₈) (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Nesta classe estão inclusos o pristano (2, 6, 10, 14 tetrametil pentadecano – C_{19}) e o fitano (2, 6, 10, 14 tetrametil hexadecano – C_{20}), comumente utilizados em estudos sobre a origem dos hidrocarbonetos no meio marinho, na avaliação do grau de biodegradação do óleo residual (BURNS et al., 2000).

A origem principal do pristano e fitano está associada à degradação do fitol (C₂₀H₄₀ O), um álcool constituinte da clorofila e encontrado em alguns organismos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias (VOLKMAN et al., 1992). A formação preferencial desses compostos está relacionada às condições oxidantes (pristano)

ou redutoras (fitano) do ambiente e assim, são particularmente úteis em inferências sobre o meio deposicional (PHILP, 1985).

A razão pristano/fitano (P/F) tem sido usada como indicador das condições de oxi-redução (redox) do ambiente deposicional. Para alguns autores como BROOKS et al. (1969); POWEL e MCKIRDY, (1973) e DIDYK et al. (1978), a razão P/F < 1 seria característica de ambientes deposicionais anóxicos, enquanto os valores da razão P/F > 1 seriam provenientes de ambientes deposicionais óxidos.

Contudo, de acordo com Koopmans et al. (1999), existem problemas relativos ao uso desta relação como indicador das condições redox do ambiente deposicional, pelo fato da clorofila não ser a única fonte de pristano e fitano. Discute-se ainda que lipídios provenientes de archeobactérias possa ser outra fonte de pristano e fitano (ROWLAND e ROBSON, 1990; NAVALE, 1994). Ainda pode ser citado o fato da razão P/F mudar significativamente com aumento da maturidade térmica (ALEXANDER et al. 1981). De acordo com Hughes et al. (1995) dados empíricos sugerem que o ambiente deposicional e a litologia estão associados a valores específicos da razão P/F. Valores menores que 1 estariam associados a carbonatos marinhos, valores entre 1 e 3 a folhelhos marinhos. Peters & Moldowan (1993) alertam para a dificuldade do uso da relação P/F na interpretação das condições redox do paleoambiente para valores entre 0,8 e 2,5.

As relações pristano/nC₁₇ e fitano/nC₁₈ podem servir como indicativo de alterações de abundância de oxigênio (HUNT, 1979; OLIVEIRA et al. 2006) e/ou salinidade (BRASSEL et al. 1981). Aumentos ou diminuições entre as proporções entre alcanos lineares e isoprenóides podem revelar mudanças no tipo de fonte de matéria orgânica. Entretanto deve-se ter cautela com a influência da evolução térmica, que favorece a formação de n-alcanos em relação aos isoprenóides, causando a diminuição dos valores das relações P/nC₁₇ e F/nC₁₈ (PETERS e MOLDOWAN, op. cit.).

Os isoprenóides acíclicos iC_{25} (2,6,10,15,19-pentametileicosano) e iC_{30} (esqualano) são considerados biomarcadores de ambientes hipersalinos, por serem derivados de arqueobactérias halofílicas (BRASSEL et al. 1981; MOLDOWAN et al. 1985) (Fig. 11). A presença destes compostos em alta proporção relativa, associada à baixa razão pristano/fitano em ambientes não redutores, também constitui boa evidência de uma fonte de arqueobactérias, mais especificamente halofílicas, para o fitano que são comuns em ambientes hipersalinos (RODRIGUES, 1995). Para o

monitoramento das variações das concentrações relativas dos isoprenóides citados foram utilizadas as razões: iC_{25}/nC_{22} e iC_{30}/nC_{26} . Mello e Katz (1993), identificaram proporções elevadas destes compostos em conjunto com gamacerano e fitano em ambientes hipersalinos lacustrinos e marinhos em bacias mesozoicas brasileiras.

3.3.1.3 Cicloalcanos

Os hidrocarbonetos parafínicos cíclicos podem possuir múltiplos anéis que estão unidos entre si através de suas extremidades. Estas moléculas são conhecidas coletivamente como cicloalcanos, cicloparafinas ou hidrocarbonetos naftênicos. Possuem a mesma fórmula molecular geral dos alcenos – C_nH_{2n} (PETERS et al. 2005).

Entre estes hidrocarbonetos, os compostos terpanos e esteranos constituem dois subgrupos de biomarcadores mais usados nos estudos do extrato orgânico e do petróleo (MELLO et al. 1984), sendo indentificados nos cramatogramas dos íons m/z 191 e 217, respectivamente (Figs. 12 e 15). Estes são compostos, saturados, como indicado pelo sufixo "-ano" que finaliza os nomes. Os terpanos e esteranos não existem na matéria orgânica viva na natureza, mas possuem relação muito próxima a compostos precursores (terpenoides e esteroides, incluindo esteróis) e estão presentes em várias concentrações em muitos organismos. Durante a diagênese alguns destes precursores moleculares são convertidos, através de uma série mudanças complexas químicas e bioquímicas (ex., MACKENZIE, 1984), em moléculas de hidrocarbonetos mais estáveis, preservados como biomarcadores saturados em amostras geológicas.

Os terpanos mais comuns em óleos e sedimentos podem ser divididos em três famílias distintas, baseadas no número de anéis: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos e serão apresentados em ordem de maior conhecimento.

O mais estudado entre os terpanos são os compostos pentacíclicos (Fig. 12), que possuem o esqueleto do tipo hopano e não-hopanóides.



Figura 12 – Cromatograma m/z 191 com compostos característicos deste íon em rocha geradora de ambiente marinho carbonático. Terpanos tricíclicos = ▲ e tetracíclicos = ■

Fonte: Mello et al. (1988).

Os terpanos pentacíclicos incluindo os precursores dos hopanos, são encontrados em organismos primitivos (bactérias) e plantas superiores, mas estão ausentes em algas. Os hopanos frequentemente analisados apresentam entre C27-C₃₅ átomos de carbono e possuem estrutura de hidrocarbonetos cíclicos composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos. Os hopanos possuem três estereoisômeros: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopano; $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -hopano e $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ hopano. Compostos da série βα, são chamados de moretanos (Fig. 12) e estão presentes em maior proporção relativa em amostras termicamente pouco evoluídas. Na comparação entre amostras de mesma evolução térmica, a alta proporção relativa dos moretanos pode sugerir rochas com grande influência de matéria orgânica terrestre (MANN et al. 1987). A principal configuração estrutural dos hopanos encontrada em petróleo ou rochas termicamente maturas é a $1\alpha(H)$, $21\beta(H)$, 22S (chamada de configuração geológica por ser preferencialmente adotada após a matéria orgânica passar por processos térmicos) e a 22R (chamada de biológica por manter a configuração naturalmente presente nos seres vivos que formaram a matéria orgânica), que é perdida com a evolução térmica (Fig. 13). Este comportamento reflete a estabilidade termodinâmica em que os terpanos com configuração $\alpha\beta$ são mais estáveis que os $\beta\beta$ e $\beta\alpha$.

A isomerização na posição C₂₂ dos C₃₁ hopanos ocorre em nível de evolução térmica mais baixo que a de muitas outras reações utilizadas na medida da maturação térmica, como por exemplo a isomerização em C₂₀ dos esteranos regulares. Isto possibilita a sua utilização na análise de matéria orgânica em sedimentos imaturos até a fase inicial de geração de óleo (Fig. 13).

Figura 13 – Relação entre parâmetros de evolução térmica dos biomarcadores e os valores da reflectância da vitrinita (Ro%).



Fonte: Modificado de Peters e Moldowan (1993) in Rodrigues (1995).

A razão C₂₂S/ (C₂₂S +C₂₂R), medida nos fragmentogramas m/z 191, alcançam seu valor mais elevado, entre 55 e 60%, antes de atingir o início da intensa geração de óleo (Ro = 0,60%) (MACKENZIE et al.1983), entretanto, para Peters e Moldowan (1993), valores entre 50 e 54% significariam que apenas foi atingida a fase muito inicial de geração, enquanto aqueles entre 57 e 62%, indicariam que foi alcançada ou até ultrapassada a fase principal de geração (Fig. 13). Este parâmetro de maturação deve ser empregado com certa precaução por que em alguns ambientes de sedimentação, principalmente os hipersalinos, podem ocorrer modificações em detrimento da configuração C₂₂R (TEN HAVEN et al. 1986). Moldowan et al. (1992)

observaram uma completa isomerização em rochas carbonáticas muito imaturas, mostrando que esta isomerização pode depender da litologia.

Elevadas proporções de C₂₇(17 α) -trisnorhopano (Tm), C₂₉ (17 α)-norhopano e C₃₁ (17 α)-homopano (Fig. 12), podem caracterizar óleos, extratos orgânicos derivados de rochas ricas em matéria orgânica derivada de vegetais superiores (HENZ et al. 1987). Por outro lado, trabalhos como de Riva et al. (1989) mostraram que altas proporções relativas de C₂₉ (17 α)-norhopano podem ser correlacionadas a rochas carbonáticas.

Autores como Mckirdy et al. (1983) utilizaram a razão C₂₇(Ts/Tm) hopanos (Fig.12) para diferenciar os ambientes de sedimentação siliciclásticos e carbonáticos, considerando que valores superiores a 1,0 são comuns de ambientes siliciclásticos, enquanto valores inferiores a 1,0 são sugestivos de ambientes carbonáticos. Por outro lado, Rullkötter e Marzi (1988) associaram valores desta razão superiores a 1 a ambientes hipersalinos.

Dentre os não-hopanóides foi estudado o gamacerano (Fig.12), que é um C₃₀ terpano derivado da redução de tetrahymanol, um lipídio que substitui os esteróis nas membranas de certos protozoários (CASPI et al. 1968), bactérias fototróficas (KLEEMANN et al. 1990) e possivelmente outros organismos. Altas proporções relativas de gamacerano são indicativas de ambiente hipersalino (TEN HAVEN et al. 19887 ou com estratificação da coluna d'água (SINNINGHE et al. 1995).

Através da distribuição dos C₃₁-C₃₅ 17α,21β(H)-homohopanos (Fig.12) podese caracterizar o ambiente deposicional da matéria orgânica. Altas proporções relativas do C₃₂ sobre C₃₁ e C₃₄ sobre C₃₃ podem sugerir ambientes óxicos (PETERS e MOLDOWAN, 1993), hipersalinos (FU JIAMO et al. 1986) ou associados a presença de carbonatos (PALACAS et al. 1984). Por outro lado, Mendonça Filho et al. (2013) associam altas proporções relativas de C₃₁ e C₃₂ hopanos, respectivamente, a bactérias heterotróficas e autotróficas. A alta proporção relativa do composto C₃₅ sobre o C₃₄ (TEN HAVEN et al. 1987), pode ser interpretada como ambiente de sedimentação marinho anóxico (PETERS e MOLDOWAN, 1991), hipersalino (TEN HAVEN et al. 1988) ou associado a presença de carbonatos (CLARK e PHILP, 1989). A segunda família é a dos terpanos tricíclicos (Fig. 12) que aparentemente são termicamente mais estáveis que os pentacíclicos e as amostras apresentarão pode levar a destruição completa dos pentacíclicos e as amostras apresentarão uma elevada concentração dos tricíclicos. Em alguns casos torna-se difícil separar os efeitos da maturidade dos efeitos das fácies sedimentar e orgânica (AQUINO NETO et al. 1983). As variações observadas neste trabalho e na distribuição dos terpanos tricíclicos são atribuídas principalmente a mudanças na origem da matéria orgânica e/ou das condições do ambiente de sedimentação, considerando que foram estudadas somente seções termicamente pouco evoluídas.

Chicarelli *et al.* (1988) a partir do espectro de massas do íon m/z 191, identificou quatro isômeros de diferentes compostos tricíclicos ($\beta \alpha$, $\alpha \alpha$, $\alpha \beta$ e $\beta \beta$), (Fig. 14). Todos os quatro isômeros ocorrem nas posições do C-13 e C-14 em seções imaturas, onde o $\beta \alpha$ e $\alpha \alpha$ predominam. Neste trabalho, apenas os terpanos tricíclicos C₂₀, C₂₁, C₂₃ e C₂₄ com configuração $\beta \alpha$ e $\alpha \alpha$ foram adequadamente identificados, devido a maior proporção relativa dos mesmos (Tab. 1).

Zumberge (1987) constatou que os terpanos: tricíclicos C₂₀ estaria associado a ambientes deltaico/parálico, o C₂₁ a ambiente lacustre, o C₂₃ a rochas ricas em fosfatos enquanto os C₂₄ e C₂₅ seriam relacionados aos ambientes de mar profundo. Entretanto, outros autores associam estes compostos a maior contribuição de bactérias (OURISSON et al. (1982), AQUINO NETO et al. (1982, 1983) e MOLDOWAN et al. (1983) ou algas do tipo tasmanite (AQUINO NETO et al. 1989).



Figura 14 – Identificação de isômeros $\beta\beta$, $\beta\alpha$, $\alpha\beta$ e $\alpha\alpha$ dos biomarcadores tricíclicos C₁₉, C₂₀ e C₂₁.

Fonte: Chicarelli et al. (1988).

Massa	(Terpanos	Fórmula	Composto de referência
tricíclicos)		molecular	
276		$C_{20}H_{36}$	C ₂₀ βα, C ₂₀ αα
290		C ₂₁ H ₃₈	$C_{21} \beta \alpha, C_{21} \alpha \alpha$
304		C ₂₂ H ₄₀	C ₂₂ βα, C ₂₂ αα
318		C ₂₃ H ₄₂	C ₂₃ βα, C ₂₃ αα
332		C ₂₄ H ₄₄	C ₂₄ βα, C ₂₄ αα
346		C ₂₅ H ₄₆	C ₂₅ βα, C ₂₅ αα
360		C ₂₆ H ₄₈	C ₂₆ βα, C ₂₆ αα
Massa	(Terpanos	Fórmula	Composto de referência
tetracíclicos)		molecular	
330		C ₂₄ H ₄₂	C24Tetra
344		C ₂₅ H ₄₄	C25 Tetra
358		C ₂₆ H ₄₆	C26 Tetra

Tabela 1 – Biomarcadores tricíclicos (isômeros $\beta \alpha e \alpha \alpha$) e tetracíclicos identificados neste trabalho.

Fonte: A autora, 2017.

A terceira família é a dos terpanos tetracíclicos (Fig. 12) que é menos estudada, por tanto a menos compreendida. De acordo com Trendel et al. 1982, estes compostos podem ser formados pela degradação microbial ou termal de precursores hopanóides pentacíclicos, os quais comumente ocorrem em microorganismos, embora eles também possam representar uma nova classe de lipídios bacteriais.

A série de terpanos tetracíclicos varia de C₂₄ a C₂₇ (17,21-secohopanos), mas neste estudo foram identificados apenas os C₂₄, C₂₅ e C₂₆ (Tab. 1).

Dentre os seus componentes o terpano tetracíclico C₂₄ foi encontrado abundantemente em óleos e extratos de diversas sequências evaporíticas e carbonáticas (AQUINO NETO et al. 1983; PALACAS et al. 1984; CONNAN et al. 1986; CONNAN e DESSORT, 1987; MANN et al. 1987; CLARK e PHILP, 1989; JONES e PHILP, 1990). Nestes exemplos, este composto é provavelmente de origem microbial. Philp e Gilbert (1986) acharam este composto em óleos e acreditase que foram originados a partir de fontes principalmente de matéria orgânica terrestre, já Wielens et al. (1990) observaram abundância do terpano tetracíclico C₂₄ em betumes de idade cambriana, que acreditasse ser de fontes ricas em alginitas, derivadas de *Gloecapsamorpha prisca* ou seus ancestrais evolucionários. Devido a isto não é possível caracterizar apenas uma origem para o C₂₄ tetracíclico.

A abundância do terpano tetracíclico C₂₅ e C₂₆ está relacionada tanto a ambientes deposicionais carbonáticos e evaporíticos (PALACAS et al. 1984; CONNAN et al. 1986), como também a matéria orgânica de origem terrestre (PHILP e GILBERT, 1986).

Os esteranos, identificados no cromatograma m/z 217 (Fig. 15) são sugeridos como originados a partir da saturação dos esteróis (BURLINGAME et al. 1965), encontrados em muitas plantas superiores e algas, mas raros ou ausentes em organismos procarióticos (VOLKMAN, 1986, 1988). Inúmeros organismos fotossintéticos possuem os principais esteróis precursores dos esteranos regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉ (Fig. 15). Estes esteranos são homólogos, pois se diferenciam apenas pela adição do -CH₂. O termo "regular" indica que os esqueletos dos carbonos são iguais aos dos precursores biológicos exceto pela perda do oxigênio e a hidrogenação da dupla ligação. Os esteranos são formados por três anéis hexagonais e um anel pentagonal (Fig. 15). Esta forma é designada $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ ou $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ ou mais simplificado ainda $\alpha\alpha\alpha$ (C₂₀S + C₂₀R) (Fig. 14). Embora a maioria dos esteranos diageneticamente produzidos sejam de configuração predominante ααα (RULLKOTTER e MARZI, 1988; PEAKMAN et al. 1989) aquela do tipo $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ ou $\alpha\beta\beta$ (C₂₀S + C₂₀R) pode também ser produzida pela diagênese, particularmente em ambientes hipersalinos.

Acreditava-se que todos os esteranos, recém-formados, existiam apenas sob a forma do epímero C₂₀R, porque somente essa forma é produzida biologicamente. No entanto, mudanças no arranjo espacial dos átomos (estereoquímica) que ocorrem no C₁₄ e C₁₇, durante a diagênese mostram que estes compostos ocorrem na forma C₂₀S, sendo este o isômero mais resistente a evolução térmica. É provável que este fato não seja devido a isomerização, mas apenas a preservação da configuração termicamente mais estável, durante o processo de evolução térmica (REQUEJO, 1992). Segundo Mackenzie et al. (1982) e Mackenzie (1984), o valor máximo da razão $\alpha\alpha\alpha$ (S/S+R) esteranos é alcançado quando está em redor de 50-55% e em nível de evolução térmica próxima de 0,9% de reflectância de vitrinita. Mello (1988) admite que o limite máximo se situa um pouco mais baixo, entre 44-46%. Por outro

lado, Mackenzie et al. (1980, 1982) também consideram que o início da geração de óleo é atingido quando esse valor alcança 40%. Em casos de extratos orgânicos derivados de sequências depositadas em ambientes hipersalinos, algum cuidado deve ser dispensado na utilização desse parâmetro molecular, em função da grande proporção do composto S (RODRIGUES, 1995) ou R (RULLKOTTER et al., 1984; TEN HAVEN et al., 1986) observado nessas amostras. Peters et al. (1990) e Marzi & Rullkotter (1992) também mostraram que esta razão de isomerização depende parcialmente dos tipos de rochas geradoras (litologia) e pode decrescer em níveis de maturação muito elevados. Esta medida é normalmente afetuada sobre os C₂₉ esteranos, onde os problemas de co-eluição com os diasteranos é menor.

Sofer et al. (1993) através da equação 2*, sugeriram umacorrelação entre a razão C29ααα (S/R) esteranos e a reflectância de vitrinita (Ro):

Roeq (%)= 0,5 x [$C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos] + 0,35 Equação 2*: Vitrinita Equivalente

Os compostos C₂₇ e o C₂₉ esteranos (Fig. 15), embora sejam em geral, associados à algas e vegetais superiores, respectivamente (HUANG e MEINSCHEIN, 1979), a sua interpretação deve estar sempre associada a outros indicadores de mesma origem. Já o C₂₈, para Volkman et al. 1998, pode estar relacionado a algas halofílicas em ambientes hipersalinos, como é o caso do Membro Assistência da Formação Irati (ARAÚJO, 2001).

Altas concentrações de hopanos, associadas com valores elevados da razão hopanos/esteranos (\geq 5), são associados à ambientes não marinhos (com contribuição significativa de vegetais superiores e/ou bactérias), o contrário do que normalmente ocorre em ambientes marinhos (com predominância de algas) (MACKENZIE et al., 1984; TISSOT & WELTE, 1984; MOLDOWAN et al., 1985; MELLO et al., 1988; PETERS & MOLDOWAN, 1993; ISAKSEN et al., 1998; HOLBA et al., 2003; PETERS et al., 2005). Existem na literatura variadas formas de calcular a razão hopanos/esteranos. Neste trabalho optou-se pela razão entre a abundância do pico maior dos C₂₉ a C₃₃ hopanos e a abundância do pico maior dos C₂₇ a C₂₉ $\alpha\alpha\alpha(S+R) \in \alpha\beta\beta(R+S)$ esteranos.



Figura 15 – Cromatrograma íon m/z 217, exemplo de esteranos preservados em matéria orgânica de rochas geradoras.

Fonte: A autora, 2017.

3.3.2 Biomarcadores Insaturados

Entre os compostos insaturados foram estudados os hopenos, que são terpenos pentacíclicos, presentes em todos os organismos vivos (PETERS et al, 2005). Foram relacionados a fósseis moleculares de membranas de bactérias aeróbicas como as cianobactérias heterotróficas e a ambiente óxicos (ROHMER et al, 1976 e ROHMER et al, 1979; TALBOT et al. 2008; REZANKA et al.2010), raramente associados a ambientes anóxicos. Sinninghe Damsté et al. 2004; Fischer et al. 2005; Hartner et al. 2005, no entanto, mostraram que várias bactérias anaeróbicas, contém em suas membranas uma gama de hopenos (provenientes de lipídios) incluindo hop-22(29) -eno e hop-21-eno. Estes compostos, após passarem pela diagênese resultam na formação de diversos hopanóis, ácidos hopanóicos, hopenos e hopanos. De acordo com Franco et al. (2016), a predominância de C₃₀ entre os hopenos é um indicativo de bactérias sulfato-redutoras. Já para Boon et al. (1983), altas abundâncias relativas de C₃₅ hopenos juntamente com a predominância de C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R entre os esteranos, podem ser consideradas evidências da influência de cianobactérias na composição da matéria orgânica.

Como estes compostos, não sofreram modificações moleculares, pois não foram submetidos a processo diagenéticos, apresentam o mesmo peso e massa molecular de sua biossintetização original. Sendo assim sua presença nos cromatogramas indica a elevada imaturidade do material presente.

Foram identificadas grupos de diferentes séries de compostos insaturados: A série neohop 13(18)enos, identificado nos cromatogramas do íon m/z 191 (Fig. 16) e a série Hop-17(21) -enos, que ao serem submetidos ao estímulo energético se fragmentam, liberando como íon característico o m/z 367 (Fig. 17), para a melhor identificação destes compostos estas amostras foram injetadas no equipamento CG-EM-EM, já que por causa do peso molecular acabam coeluindo com os compostos saturados então identificados.

Figura 16 – Biomarcadores insaturados C_{27} (massa 368), C_{29} (massa 369) e C_{30} (massa 410) da série neohop-13(18)enos, do íon m/z 191.



Fonte: A autora, 2017.


Figura 17 – Biomarcadores insaturados C_{30} hopeno, C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} e C_{35} da série hop-17(21)enos homopenos.

Fonte: A autora, 2017.

4 MÉTODOS

A base de dados utilizada, em algum grau, para esta pesquisa é formada por arquivos digitais e de amostras de testemunhos dos poços SC-20-RS, HV-31-RS, PVD-359, SP-60-PR, PL-13-SP e FP-12-SP cedida à Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), assim como os dados obtidos pela perfuração do poço 05-SM-PR, efetuados pela própria instituição UERJ, totalizando sete poços (Fig. 1).

Os arquivos são compostos por dados de carbono orgânico total; resíduo insolúvel; enxofre (LECO); pirólise *Rock Eval*; biomarcadores identifidos a partir de cromatogramas, espectros de massas (CG-EM e CG-EM-EM), dos poços SC-20-RS, HV-31-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP, bem como lâminas organopalinológicas dos poços SC-20-RS e PL-13-SP.

Os resultados das análises serão apresentados sob a forma de tabelas, gráficos e mapas, usando os programas EXCEL, GRAPHER 8, CROMATOGRAMAS, ESPECTROS DE MASSA, ARCGIS, COREL DRAW e ADOBE ILLUSTRATOR.

Todos os resultados analíticos constantes aqui provêm de laboratórios pertencentes à Faculdade de Geologia (UERJ).

4.1 Análise de Carbono Orgânico Total, Resíduo Insolúvel e Enxofre Total

Esta é a primeira análise a ser realizada, para a definição dos melhores teores de carbono orgânico para a sequência posterior de análises (Fig. 18). Um total de 455 amostras da Formação Irati foi submetido a esta investigação, distribuídas entre os poços HV-31-RS (141 amostras), SC-20-RS (166 amostras), 05-SM-PR (148) e PL-13-SP (59 amostras).

Foram separados 5 g de cada amostra, previamente seco em banho de luz, pulverizado em gral de ágata e peneirado (80 mesh). De cada amostra, foi separado

uma fração de aproximadamente 250 mg e acondicionados em barquinhas filtrantes onde foram atacados com solução de ácido clorídrico a 50% (v/v), por um período de 24 horas com o objetivo de eliminar o carbono inorgânico (CaCO₃ da calcita e da dolomita) das amostras.

O resíduo de ácido utilizado na eliminação do carbono inorgânico é retirado da amostra, após lavagem com água destilada em três fases (a primeira- água quente e três vezes fria). Posteriormente, seca-se as amostras em banho de luz a uma temperatura ao redor de 80°C, as amostras são novamente pesadas, obtendose a massa de carbonatos eliminados pela diferença entre a massa da amostra inicial e após a digestão de carbonato pelo ácido, se resulta o resíduo insolúvel (RI%).



Figura 18 – Fluxograma do processamento das amostras para as etapas de análise geoquímica.

Fonte: A autora, 2017.

O resíduo insolúvel obtido foi levado para combustão num analisador de carbono orgânico total e enxofre total, executadas pelo aparelho LECO SC-632 (LGPA). Esta etapa correspondente à quantificação do carbono orgânico e do enxofre total, é obtido neste equipamento pela combustão das amostras descarbonatadas, em um forno a temperatura de 1350°C. O carbono orgânico presente na amostra é transformado em CO₂, sendo detectado no aparelho em uma

célula de infravermelho. Os resultados são obtidos em porcentagens de COT% e S% em relação à massa total da amostra analisada. As amostras que apresentaram teores de carbono orgânico total superiores a 0,4% foram encaminhadas para a análise de pirólise *Rock-Eval*.

Os teores de COT, S e RI foram plotados contra a profundidade da amostra, o que possibilitou fazer uma avaliação semiquantitativa da concentração de matéria orgânica do intervalo analisado, utilizando a escala de Peters e Cassa (1994) (Tab. 2).

CARBONO ORGÂNICO TOTAL COT (%)		
<0.5	Pobre	
0.5 – 1.0	Moderada	
1.0 – 2.0	Воа	
2.0 – 4.0 Muito Boa		
>4.0	Excelente	

Tabela 2: Escala qualitativa de teores de Carbono orgânico total.

Fonte: Peters e Cassa, (1994)

4.2 Análise de Pirólise Rock-Eval

A partir dos dados de carbono orgânico, estipulou-se um *cutoff* mínimo 0,4% de COT, que auxiliou na seleção de 276 amostras (entre 10 e 100 mg) para as análises de pirólise, que corresponde ao método físico-químico mais usado para caracterizar os tipos de querogênios e fornecer os seus respectivos potenciais de geração.

Esta técnica simula o processo natural de aquecimento da matéria orgânica (querogênio) em atmosfera inerte, usando-se a taxa de aquecimento em várias ordens de grandeza superior a observada na natureza, de acordo com os procedimentos adotados por Espitalié et al. (1977). Entretanto, na natureza diferentes fatores afetam o craqueamento da matéria orgânica agindo em consonância com a temperatura, como o tempo e a pressão.

As amostras acondicionadas em cadinho de inox foram analisadas em equipamento *Rock-Eval* 6 da marca Vinci Technologies, sob temperaturas crescentes que vão de 300° a 650°C (Fig. 19).

Figura 19 – Programação de temperatura durante o tempo de análise de pirólise.

✓ Pyrolysis ✓ S <u>3</u> □ Oxidation		⊘ \$ <u>3</u>	T e m p d e t T ime			
a/b/c/d/e/f	Init. temp (*C)	Final temp (*C)	Rate (*C/mn)	Init. time (mn)	Final time (mn)	Final acq. (mn)
Руго.	300	650	25	3	0	3

Fonte: Rock-Eval 6 (Vince Tecnology) - LGQM/UERJ.

Neste processo os gases provenientes do aquecimento são divididos em duas partes (Fig. 20), que são carreadas pelo nitrogênio (o gás inerte utilizado).

Figura 20 – Compartimento de entrada, gás carreador e forno do aparelho Rock-Eval, onde as amostras são analisadas.



Fonte: Rock-Eval 6 (Vince Tecnology) - LGQM/UERJ.

São formados dois picos, o primeiro volatilizado a uma temperatura de 300°C (Fig. 21), denominado de pico S₁, correspondente a fração de hidrocarbonetos livres na rocha (óleo mais gás), contidos na rocha. Passados três minutos iniciais ocorre a elevação da temperatura de 300° e 650°C, formando o segundo pico (S₂), que corresponde aos hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento do querogênio presente na amostra, (ambos com unidade em mg HC/g rocha). Este pico fornece o potencial de residual da rocha. A altura máxima do pico S₂ corresponde a temperatura máxima, em

^oC (Tmax), em que houve a maior liberação de hidrocarbonetos provenientes do querogênio.



Figura 21 – Picos S1 e S2 obtidos a partir do detector de ionização de chamas.

Fonte: Rock-Eval 6 (Vince Tecnology) - LGQM/UERJ.

Outra parte do produto do craqueamento passa pela célula de infravermelho, que mede o CO₂ (mg CO₂/g Rocha), que embora seja liberado durante a fase inicial do aquecimento entre 300° e 400° C, é chamado de pico S₃ (Fig. 22).



Figura 22 – Obtenção do pico S_3 (CO₂) entre 300 e 400°C a partir da célula de infravermelho.

Fonte: Rock-Eval 6 (Vince Tecnology) - LGQM/UERJ.

Levando-se em consideração os dados de COT (%), S₂ e S₃, é possível calcular os índices de hidrogênio [IH = (S₂/COT) x100, em mg HC/g COT] e de oxigênio [IO = (S₃/COT) x100, em mg CO₂/g COT], seguindo os procedimentos de Espitalié et al. (1977) (Fig. 14 A e B). Já a razão S1/(S1+S2) fornece o valor do índice de produção. A partir dos valores de S₂, IH e Tmax pode ser efetuada uma avaliação semiquantitativa do potencial gerador, tipo e estágio de evolução térmica da matéria orgânica (Fig. 23 A e B). As escalas utilizadas para cada um dos casos encontram-se na tabela 3 (Espitalié et al. 1984).

Figura 23 – (A) Classificação do tipo de matéria orgânica e (B) Evolução térmica do querogênio, segundo o diagrama tipo Van Krevelen. As setas indicam a evolução térmica crescente do querogênio, tipos I, II, III E IV.



Fonte: Espitalié et al. (1985).

Em um diagrama do tipo "Van Krevelen", considerando o caso de amostras termicamente pouco evoluidas, é possível diferenciar quatro tipos básicos de querogênio (ESPITALIÉ et al. 1977; BROOKS, 1981) (Fig. 23 A e B):

-querogênio tipo I: rico em hidrogênio e pobre em oxigênio, correspondendo por sua composição ao melhor tipo de matéria orgânica para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos;

-querogênio tipo II: menos rico em hidrogênio que o tipo precedente, mas ainda adequado à formação de grandes volumes de hidrocarbonetos;

-querogênio tipo III: agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos, mesmo assim com um potencial de geração bem inferior ao dos querogênios dos tipos I e II.

-querogênio tipo IV: engloba a matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para geração de óleo ou gás. Em geral é uma matéria orgânica pré-depositada, mas também pode ser uma matéria orgânica que sofreu os processos de diagenese, catagenese e metagenese, perdendo todos os seus elementos voláteis, como o hidrogênio e oxigênio, sobrando apenas o carbono.

A importância desse método reside na possibilidade de monitorar de maneira relativamente rápida e adequada os diferentes tipos de querogênio, uma vez que as amostras não necessitam qualquer tratamento químico prévio. No entanto, não oferece como no caso da análise visual do querogênio, dados complementares sobre os diferentes componentes dessa matéria orgânica, nem sobre a origem dos mesmos.

POTENCIAL GERADOR DE MATÉRIA ORGÂNICA S2 (mgHC/g Rock)		
<2.0	Baixo potencial gerador	
2.0 – 5.0	Moderado potencial gerador	
5.0 – 10	Bom potencial gerador	
>10	Excelente potencial gerador	
ÍNDICE HIDROGÊNIO HI (mgHC/g COT)		
IH < 200	Potencial para Gás	
200 < IH < 300	Potencial para Gás e Condensado	
IH > 300	Potencial para Óleo	
MATURAÇÃO - TMAX°C		
<440	Imaturo	

Tabela 3 - Parâmetros de Avaliação do potencial da Matéria Orgânica sua qualidade e Maturação.

440 – 470	Maturo
>470	Senil

Fonte: ESPITALÉ et al. (1985).

4.3 Palinofácies

A análise de palinofácies foi observada em resíduo orgânico insolúvel total (querogênio) concentrado em 39 lâminas organopalinológicas de amostras dos poços SC-20-RS (25 amostras) e PL-13-SP (14 amostras).

O processo de preparação das amostras foi realizado no Laboratório de Palinomacerais da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), tendo como base os procedimentos e métodos descritos por Tyson (1995) e Mendonça Filho (2012). Este método envolve a dissolução de todos os constituintes minerais através da utilização do ácido clorídrico (HCI) (32%) e do ácido fluorídrico frio (HF) (40%), onde a matéria orgânica resultante deste processo é peneirada em malha de 20 µm antes da montagem da lâmina (Fig. 28).





Fonte: A autora, 2017.

No presente estudo foi utilizado microscopia em luz branca transmitida, possibilitando a observação do resíduo orgânico isolado da rocha sedimentar (querogênio), a fim de identificar as proporções dos diferentes componentes dos três principais grupos do querogênio. Estes grupos são reconhecidos como material não estruturado, a matéria orgânica amorfa (MOA) (derivada de biodegradação de tecidos de vegetais superiores ou de algas, do fitoplâncton ou de bactérias, resinas de plantas superiores e diagênese dos tecidos macrófitos) (MENDONÇA FILHO et al. 2012) e os materiais estruturados, os palinomorfos (microfósseis orgânicos) e os fitoclastos (fragmentos de tecidos de rivados de plantas superiores ou fungos).

De acordo com Gorin & Steffen (1991), para um estudo paleoambiental detalhado baseado em palinofácies, são contadas 300 partículas em cada lâmina, uma vez que tais autores concluíram que acima desta quantidade um percentual inferior a 1% em precisão seria adicionado na continuação da contagem. A identificação dessas partículas foi realizada através da descrição da matéria orgânica dispersa que pode ser encontrada em trabalhos de diversos autores (por exemplo, Boulter e Riddick, 1986, Van der Zwan, 1990; Steffen e Gorin, 1993a, 1993b; Van Bergen et al. 1990; Tyson, 1995; Batten, 1996; Oboh e Yepes, 1996; Oboh-Ikuenobe e Yepes, 1997; Oboh-Ikuenobe et al. 2005; Mendonça Filho, 2010).

As representações das análises quantitativas foram elaboradas utilizando-se o programa Grapher versão 8.0 para Windows, através do qual o valor percentual de cada tipo do componente orgânico é obtido e representado em gráficos de linhas. A representação gráfica permite facilitar o aspecto visual dos percentuais dos grupos do querogênio selecionados e consequentemente a individualização das diferentes palinofácies.

4.4 Procedimentos para a Cromatografia

Através da técnica de cromatografia foram separados e identificados os componentes da mistura complexa de extratos obtidos a partir de amostras dos poços aqui estudados.

4.4.1 Extração por solventes orgânicos

Em torno de 40 g de amostra de rocha pulverizada, pesada com precisão, foi utilizada nesta análise. Cada amostra foi submetida a um sistema de extração de soxhlet (balão de 250 ml) utilizando como solvente orgânico o diclorometano, durante um período de 48 horas. Após a extração, o betume (ou indício de óleo) obtido foi concentrado em evaporador rotativo a aproximadamente 50°C. Durante este procedimento, em algumas amostras foi necessário remover o enxofre elementar então formado. Para a sua remoção foi colocado, no próprio balão do soxhlet, cobre metálico ativado. Findo o procedimento acima e após transferência para um frasco devidamente pesado, o solvente foi totalmente evaporado a temperatura ambiente e a quantidade de extrato (ou indício de óleo) calculada em relação ao peso inicial da amostra utilizada na extração.

4.4.2 Cromatografia Liquida

O extrato orgânico foi separado em três frações: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos, (NOS) (Fig. 18), segundo o procedimento descrito por Obermarjer (1998), no entanto, apenas os hidrocarbonetos saturados e insaturados foram estudados. Os compostos insaturados foram idenficados na mesma fração que os compostos saturados, sendo identificados a partir de CG-EM-EM.

Nesse fracionamento, foi utilizada uma coluna de vidro de 10 mm de diâmetro e 25 cm de comprimento. Para cada amostra foi utilizada a proporção de 1 g de fase sólida para cada 10 mg de extrato ou óleo. A fase sólida foi composta por uma mistura de sílica gel e alumina na proporção de 1/3:2/3, ativadas termicamente a 120-150 °C por um período de 12 horas. Para evitar que a fase sólida escapasse da coluna de vidro foi adicionado, na base e topo, um chumaço de lã de vidro.

O extrato ou óleo, pesado com precisão, foi colocado no topo da coluna e a separação dos alcanos e hidrocarbonetos aromáticos foi realizada utilizando-se sua

eluição diferencial conforme os tipos de solventes orgânicos utilizados: hexano (3,5 ml/g de fase sólida) para os alcanos e uma mistura de hexano e diclorometano na proporção de 1:1 (4 ml/g de fase sólida) para os hidrocarbonetos aromáticos. As resinas mais asfaltenos ficaram adsorvidas na fase sólida, não se procedendo à sua separação. As diferentes frações obtidas foram concentradas, evaporando-se os solventes a temperatura ambiente. Após pesagem, suas proporções foram calculadas em relação ao peso inicial da amostra de extrato ou óleo utilizada na cromatografia líquida.

4.4.3 <u>Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (CG-EM e CG-EM-EM)</u>

As frações separadas por cromatografia líquida podem ser detalhadas por meio da cromatografia em fase gasosa; normalmente isto é feito com a fração de parafinas (n-alcanos, iso-alcanos e ciclo-alcanos), obtendo-se interessantes informações sobre a constituição dos óleos e extratos, podendo-se observar em uma mesma unidade geológica diferentes contribuições de microrganismos, refletindo mudança no ambiente deposicional (Fig. 25).

Figura 25 – Cromatograma de íon total (TIC), onde são verificadas informações sobre as diferentes contribuições de matéria orgânica em amostras dos membros Taquaral e Assistência.



Fonte: A autora, 2017.

Esta técnica analítica constitui uma das mais utilizadas e de melhor desempenho, devido à alta seletividade e eficiência de separação dos compostos, aumentando a precisão de detecção daqueles desconhecidos, que são apresentados em um cromatograma de massas, onde são identificados a partir do tempo de retenção do composto (Figs. 26, 27B e Tab. 4).



Figura 26 - Cromatograma do íon m/z 191, modo Scan, com enumeração de picos identificados.

Fonte: A autora.

Picos	Compostos
1	22,29,30, trisnorhop-13(18)-eno
2	C27 18α (H)-trisnorneohopano (Ts)
3	C27 17 α (H)-trisnorhopano(Tm)
4	17α(H),18α,(H),21β(H)-25,28,30-trisnorhopano (C27)
5	C29-norneohop-13(18)eno
6	C29 17α, (H),21β (H)-norhopano
7	C30-Hop-17(21)-eno
8	C29 17β(H),21α(H)-norhopano
9	C3017α(H),21β(H)-hopano
10	C30 neohop-13(18)-eno
11	C30 17β(H),21α(H)-hopano
12	Homop-17(21)-eno
13	C31 17α(H),21β(H)-homohopano (22S)
14	C31 17α(H),21β(H)-homohopano (22R)
15	C30 Gamacerano
16	C31 17β(H),21α(H)-homohopano
17	C32 17α(H),21β(H)-bishomohopano (22S + 22R)
18	C32 17β(H),21α(H)-homohopano
19	C31 17β(H),21 β(H)-homohopano
20	C32 17β(H),21 β(H)-homohopano

Tabela 4 – Compostos identificados a partir do scan e espectros de massa, m/z 191.

Fonte: A autora, 2017.

É uma técnica quantitativa, que tem por finalidade geral duas utilizações: a) identificação de substâncias que compõem misturas complexas e b) separação (purificação destas misturas), para a avaliação das seguintes propriedades: solubilidade, tamanho e massa. É baseada na manipulação do caminho dos elétrons ativados pela energia térmica, com o intuito de descobrir as seguintes informações: a composição elementar de amostras, sua estrutura molecular e as proporções isotópicas de seus átomos, objetivando determinar a composição quantitativa e qualitativa de misturas complexas (Vékey, 2001).

Neste trabalho foram utilizados: o Cromatógrafo Gasoso Acoplado a um Espectrômetro de Massas (CG-EM) e a Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM-EM) (Chiaradia et al. 2008) (Figs. 27A, B e C).

A espectrometria de massas é uma técnica microanalítica, que requer somente poucos picomols (pmol/g) de amostra, para que se obtenha características sobre a massa e a estrutura química do analito. Este procedimento baseia-se na transferência de energia para a molécula de uma determinada concentração de material (orgânico ou inorgânico), com o objetivo de produzir sua ionização (perda ou ganho de elétrons) resultando em um padrão de fragmentação e íons moleculares residuais, que constituem o espectro de massa do composto. A princípio, o espectro de massas de cada composto é único, podendo assim ser usado como uma "impressão digital" para caracterizar a substância (Watson, 1997).

O aparelho utilizado foi o cromatógrafo acoplado a um detector seletivo de massas *Agilent*, modelo GC 6890 / EM 5973. A coluna capilar foi a HP-5MS (fabricado por J&W Scientific) com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme de fase estacionária. Composição da fase estacionária: 5% de dimetilpolisiloxano (característica apolar).

Cerca de 1µL da amostra foi injetada no cromatógrafo no modo "splitless" e vaporizada na câmara de injetor à temperatura de 270°C, sendo arrastada para uma coluna capilar por um fluxo de gás hélio na vazão 63,9 Psi. Na coluna cromatográfica a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 70 a 290°C, à taxa de 6°C/min, mantida a uma temperatura final por 20 minutos.

Figura 27 - (A) cromatogramas no modo scan - CG-EM; (B) Espectros de massa de compostos presente na amostra e (C) Transições obtidas a partir de CG-EM-EM. Círculo azul indica isômero βα e vermelho αα.



Fonte: A autora, 2017.

A amostra ao sair da coluna, já fracionada, passou por uma interface com temperatura de 280°C até chegar ao detector de massas. No detector cada composto proveniente da amostra sofreu um bombardeamento de elétrons com energia de 70 eV, produzindo a fragmentação das moléculas em forma de íons. Estes foram monitorados pela técnica de varredura do tipo "fullscan", onde todos os íons produzidos com relação a massa/carga (m/z) na faixa de 50 a 570 foram registrados.

Para a análise dos compostos de interesse que estavam em concentração muito baixa, dificultando sua análise, foram reinjetadas as frações de saturados utilizando-se o método de detecção SIM (selective ion monitoring) de maior sensibilidade. Neste método monitorou-se para cada amostra os íons dos compostos saturados e insaturados: m/z 191, m/z 217 e m/z 367. Também foi realizada análise destes compostos no aparelho CG-EM-EM, obtendo-se as transições referentes a grupos específicos de biomarcadores (Fig. 28).

Figura 28 – Cramatogramas de transições CG-EM-EM em amostra, para identificação de picos duvidosos.



Fonte: A autora, 2017.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estratigrafia Química

Com base nos dados de carbono orgânico total, enxofre, resíduo insolúvel; pirólise *Rock Eval*, palinofácies e biomarcadores foram verificadas variações verticais e laterais ao longo da Formação Irati nos poços estudados, que possibilitaram subdividi-la em oito unidades quimioestratigráficas (A, B, C, D, E, F, G e H) (Fig. 29). Em termos gerais, estas unidades correspondem as anteriormente definidas por diversos autores (ARAÚJO, 2001; MARCELINO 2001; DAMAZIO, 2002; SOUZA, 2004; SOUZA, 2006; ALFERES 2007; TEIXEIRA, 2007; OLIVEIRA, 2009; CAETANO, 2010; GAMA, 2011; LEITE, 2012; SILVA, 2012; VITAL, 2012; VALENTE, 2012; REIS, 2012; SEIFERT, 2013; MARINS, 2014; NASCIMENTO, 2014; DUARTE, 2014; RAMOS, 2014; EUZÉBIO, 2015; MARINHO, 2015). Vale ressaltar que neste item, no que diz respeito aos biomarcadores, apenas serão discutidos os dados referentes aos alcanos lineares, ramificados, hopanos e esteranos. O texto referente aos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e insaturados será discutido a parte, uma vez que corresponde ao objetivo do trabalho.

Figura 29 - Correlação quimioestratigráfica entre poços localizados na borda leste da Bacia do Paraná, com base nos dados de carbono orgânico total (COT) e resíduo insolúvel (RI).



Fonte: A autora, 2017.

5.2 Membro Taquaral

O Membro Taquaral foi subdividido informalmente em três unidades quimioestratigráficas (A, B e C) (Figs. 29).

5.2.1 – Unidade Quimioestratigráfica A

Engloba a seção entre 291,80 e 191,70 m no poço HV-31-RS, 57,00 e 41,00 m no poço SC-20-RS, 83,10 e 74,60 m no poço 05-SM-PR e 156,00 e 154,50 m no poço PL-13-SP (Fig. 29).

È composta por folhelhos, reconhecidos pelos valores do resíduo insolúvel (RI) em torno de 90% (Figs. 30 e 31). A cor cinza médio, a laminação plano-paralela insipiente, os teores de carbono orgânico total (COT) normalmente abaixo de 0,7%, os valores de índice de hidrogênio (IH) inferiores a 100 mgHC/gCOT e a abundância de fitoclastos opacos, na base, e de matéria orgânica amorfa, em grumo fino, sem fluorescência no topo (Figs. 30-32, e Tab. 5), caracterizam um ambiente deposicional óxico, conforme também observado por Jones (1987) e Tyson (1995) em outras bacias sedimentares. Isto pode explicar a posição das amostras no diagrama Van Krevelen, comportando-se como do tipo IV (Fig. 33). A abundância de fitoclastos está possivelmente refletida nos moderados a altos valores da razão hopanos/esteranos (entre 3 e 20), alta proporção dos compostos C₂₇Tm αβ hopano, C₂₇ (17β) hopano e C₂₉αβ hopano em relação ao C₃₀αβ hopano e C₂₉αααR esterano em relação ao C₂₇αααR esterano (Figs. 34-37) (TISSOT e WELTE, 1984; HUANG e MEINSCHEIN, 1979; HENZ et al. 1987; RODRIGUES et al. 2010a, 2010a, ALFERES et al. 2011; REIS e RODRIGUES, 2013).

A presença de acritarcos (Figs. 32 e 38) sugere um ambiente marinho de salinidade normal (TYSON, 1993). Os baixos e uniformes valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/nC₂₂, iC₃₀/nC₂₆ e gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (Figs. 34, 35, 39 e 40), que são considerados indicadores de salinidade (BRASSEL et al. 1981; TEN HAVEN et al. 1988), também suportam esta ideia.



Figura 30 – Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e de palinofácies de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço Poço SC-20-RS, localizado no Rio Grande do Sul. MOA= matéria orgânica amorfa.

Fonte: A autora, 2017



Figura 31 - Dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e de palinofácies de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço Poço PL-13-SP, localizado em São Paulo. MOA= matéria orgânica amorfa.

Fonte: A autora, 2017.

Figura 32 – Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro Taquaral (Unidade A) da Formação Irati, no poço SC-20-RS. À esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência).



Fonte: A autora, 2017.

Tabela 5 – Médias dos valores do carbono orgânico total (COT) e do índice de hidrogênio (IH) para as amostras das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.

Poços	Quimiounidades	Média do COT (%)	Média do Indice de Hidrogênio (mgHC/gCOT)
HV-31-RS	A; B e C	0,49; 1,38; 0,70	11,98; 70; 17
SC-20-RS	A; B e C	0,35; 1,27; 0,51	20; 200; 40
05-SM-PR	A; B e C	0,39; 1,83; 0,53	47; 390; 53
PL-13-SP	A; B e C	0,41; 3; 0,59	2,29; 360; 24

Fonte: A autora, 2017

Figura 33 - Diagrama do tipo Van Krevelen com amostras das unidades A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP. Observa-se que as amostras da Unidade B, apresentam os maiores valores do índice de hidrogênio (IH) e os menores valores do índice de oxigênio (IO).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 34 – Hopanos (ion m/z 191) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e da razão hopanos/esteranos (Hop/Est) para cada uma das amostras. Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C2717 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C29 $\alpha\beta$ hopano; 29 α = C29 $\beta\alpha$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C30 $\alpha\beta$ hopano; 30 $\beta\alpha$ = C30 $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C31 $\alpha\beta$ hopano; G= C30 gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C31 $\beta\alpha$ hopano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 35 - Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C2717 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C29 $\alpha\beta$ hopano; 29 $\beta\alpha$ = C29 $\beta\alpha$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C30 $\alpha\beta$ hopano; 30 $\beta\alpha$ = C30 $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C31 $\alpha\beta$ hopano; G= C30 gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C31 $\beta\alpha$ hopano.



Fonte: A autora, 2017

Figura 36 – Esteranos (íon m/z 217) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. 27 $\alpha\alpha\alpha$ S = C27 $\alpha\alpha\alpha$ S esterano; 27 $\alpha\alpha\alpha$ R = C27 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano, 28 $\alpha\alpha\alpha$ R = C28 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ S = C29 $\alpha\alpha\alpha$ S esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano.



Fonte: A autora, 2017

Figura 37 - Esteranos (íon m/z 217) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço PL13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. 27αααR= C27αααR esterano, 28αααR= C28αααR esterano; 29αααS= C29αααS esterano; 29αααR= C29αααR esterano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 38 – Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras 47,00m e 68,00m do Membro Taquaral (unidades A e topo da C) da Formação Irati nos poços SC-20-RS e 05-SM-PR, respectivamente, sob luz ultravioleta. Destaca-se a presença de acritarcos.



Fonte: A autora, 2017 e Coelho, 2008.

Figura 39 – Alcanos totais (TIC) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. P= Pristano; F=Fitano; 19 a 27= C19 a C27 alcanos lineares; C= Cicloalcanos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 40 - Alcanos totais (TIC) de extratos orgânicos de amostras do Membro Taquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), potencial gerador (S2) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. P= Pristano; F=Fitano; 19 a 27= C19 a C27 alcanos lineares; C= Cicloalcanos.



Fonte: A autora, 2017.

5.2.2 – Unidade Quimioestratigráfica B

Compreende a seção entre 191,70 e 191,40 m no poço HV-31-RS, 41,00 e 40,10 m no poco SC-20-RS, 74,60 e 73,40 m no poco 05-SM-PR e 154,50 e 152,90 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É composta por folhelhos, reconhecidos pelos valores de RI em torno de 90% (Figs. 30 e 31). Esta unidade é facilmente separada da Unidade A, pela coloração da litologia (cinza escuro a preto), presença de laminação plano-paralela, valores mais elevados de COT (entre 1% e 4%), e IH (entre 100 e 500 mgHC/gCOT). A maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa com fluorescência e menor proporção relativa de fitoclastos opacos (Figs. 30, 31, 41 e 42), sugere um ambiente deposicional mais redutor (JONES, 1987; TYSON, 1995). Os maiores valores de COT, IH e/ou a maior intensidade de fluorescência são observados nas amostras dos poços PL-13-SP e 05-SM-PR, em detrimento dos poços HV-31-RS, SC-20-RS (Figs. 30, 31 e 43 e tabela 5), o que explica a posição das amostras no diagrama Van Krevelen, comportando-se, respectivamente, como dos tipos II a III (Fig. 33). Em relação à Unidade A, a menor influência de fitoclastos está possivelmente refletida nos mais baixos valores da razão hopanos/esteranos (≤ 2) e menores valores das razões C_{27} Tm $\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ hopano, C_{27} 17 $\beta/C_{30}\alpha\beta$ hopano e $C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta$ hopano, e $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ R esterano em relação ao $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ R esterano (Figs. 34-37 e 43-51) (MOLDOWAN et al. 1985; JONES, 1987, RODRIGUES et al. 2010A, 2010B, ALFERES et al. 2011; REIS e RODRIGUES, 2013).

Em termos de salinidade as condições não sofreram alterações significativas em relação a Unidade A como demonstra a presença de acritarcos (Figs. 30, 31, 41 e 42) (TYSON, 1993) e os baixos e uniformes valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/nC₂₂, iC₃₀/nC₂₆ e gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (Figs. 34, 35, 39 e 40) (BRASSEL et al. 1981; TEN HAVEN et al. 1988).

Figura 41 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras dos membros Taquaral (unidades A, B e C) e Assistência (Unidade D) da Formação Irati no poço SC-20-RS. A esquerda observação sob luz branca transmitida e a direita sob luz ultravioleta. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.





Figura 42 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras dos membros Taquaral (unidades A, B e C) e Assistência (Unidade D) da Formação Irati no poço PL-13-SP. A esquerda observação sob luz

branca transmitida e a direita sob luz ultravioleta. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 43 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras da Unidade B do Membro Taquaral nos poços PL-13-SP e SC-20-RS. A esquerda observação sob luz branca transmitida e a direita sob luz ultravioleta. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.



Fonte: A autora, 2017

Figura 44 – Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 $\alpha\beta$ hopanos e C27 17 $\beta\alpha$ /C30 $\alpha\beta$ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 45 - Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 $\alpha\beta$ hopanos e C27 17 $\beta\alpha$ /C30 $\alpha\beta$ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 46 - Dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 $\alpha\beta$ hopanos e C27 17 $\beta\alpha$ /C30 $\alpha\beta$ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.



Fonte: A autora, 2017.
Figura 47 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões pristano/fitano (P/F), C27Tm/C30 $\alpha\beta$ hopanos e C27 17 $\beta\alpha$ /C30 $\alpha\beta$ hopanos para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 48 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos; C28αααR/C29ααR esteranos e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 49 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos; C28αααR/C29ααR esteranos e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 50 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos; C28αααR/C29ααR esteranos e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 51 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH) e valores das razões C27Ts/C27Tm hopanos, C29αβ/C30αβ hopanos; C31αβ/C30αβ hopanos, C27αααR/C29αααR esteranos; C28αααR/C29ααR esteranos e da razão hopanos/ esteranos (Hop/Est) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

5.2.3 – Unidade Quimioestratigráfica C

Abrange as seções que vão de 191,40 a 185,70 m do poço HV-31-RS, entre 40,1 a 35,40 m no poço SC-20-RS, 73,40 a 68,00 m no poço 05-SM-PR e 152,90 a 149,40 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É constituída por folhelhos, reconhecidos pelos valores de RI em torno de 90% (Figs. 30 e 31).

Esta unidade é diferenciada da Unidade B, pela coloração mais clara da litologia, laminação plano-paralela insipiente, valores menores de COT (<0,7%), e IH (<100 mgHC/gCOT), maior proporção relativa de fitoclastos opacos e de matéria orgânica amorfa sem fluorescência (Figs. 30, 31, 41 e 42, Tab. 5), o que sugere um ambiente deposicional menos redutor (óxico) (JONES, 1987; TYSON, 1995). Estas características explicam a posição das amostras no diagrama Van Krevelen, comportando-se como do tipo IV (Fig. 33). Apesar da predominância deste tipo de matéria orgânica, os baixos valores da razão hopanos/esteranos (≤ 2) (Fig. 34, 35, 48-51) sugerem que a pouca matéria orgânica é mal preservada e constituída essencialmente por algas marinhas (MOLDOWAN et al. 1985). Este fato também é corroborado pela presença de acritarcos com intensa fluorescência (Figs. 41 e 42). Por outro lado, em relação à Unidade B, a maior influência de fitoclastos está possivelmente refletida nos mais baixos valores da razão C27αααR /C29αααR esteranos (Figs. 36, 37 e 48-51) (HUANG e MEINSCHEIN, 1979).

O aumento dos valores das razões fitano/nC18, gamacerano/C30αβ hopano e C28αααR/C29αααR esteranos da base para o topo da Unidade C (Figs. 34-37 e 39,40), sugere uma elevação da salinidade (BRASSEL et al. 1981; TEN HAVEN et al. 1988, VOLKMAN et al. 1998) neste mesmo sentido e, consequentemente, o início da restrição do ambiente deposicional.

5.3 Membro Assistência

O Membro Assistência foi subdividido informalmente em cinco unidades quimioestratigráficas.

5.3.1 Unidade Quimioestratigráfica D

Inclui as seções que vão de 185,70 a 179,00 m do poço HV-31-RS, entre 35,40 a 31,30 m no poco SC-20-RS, 68,00 a 59,80 m no poco 05-SM-PR e 149,40 a 142,60 m no poço PL-13-SP (Fig. 29) É composta por calcários intercalados com margas e folhelhos. Os carbonatos são reconhecidos pelos baixos valores de RI (<50%, Figs. 30 e 31) e os folhelhos e margas apresentam coloração mais escura e laminação plano-paralela. O contato entre as unidades C e D é bastante abrupto, tanto do ponto de vista litológico (teor de carbonatos), bem como geoquímico. Os teores mais elevados de COT (entre 0,7 e 2%), e IH (entre 100 e 500 mgHC/gCOT) e, segundo JONES, 1987; TYSON, 1995, a maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa com fluorescência e a menor proporção relativa de fitoclastos opacos (Figs. 30, 31, 41 e 42,; Tab. 6), indicam um ambiente deposicional mais redutor, principalmente na área do poço 05-SM-PR (Figs. 29, 30, 31 e 52). Esta variação da abundância de oxigênio no ambiente deposicional, também está refletida na posição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen, como sendo do tipo II no poço 05-SM-PR e variando do tipo III a IV nos demais poços estudados (Fig. 53). Os baixos valores da razão hopanos/esteranos (< 1, Fig. 48-51, 54 e 55) indicam que a matéria orgânica amorfa é originária principalmente de algas marinhas. A existência de uma tendência dos valores da razão C27aaaR/C29aaaR esteranos serem inferiores a 1 na base da unidade e superiores a 1 no topo da mesma (Figs. 48-51), pode sugerir a influência de cianobactérias na composição da matéria orgânica na base (ARAÚJO, 2000; VOLKMAN, 2003), e uma maior influência de algas marinhas no topo (HUANG e MEINSCHEIN, 1979; MOLDOWAN et al, 1985).

Ainda em relação à Unidade C, observa-se pelas figuras 34-37, 39, 40, 48-51 e 69-72, um aumento dos valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/nC₂₂,

iC₃₀/nC₂₆, gamacerano/C₃₀αβ hopano e C₂₈αααR/C₂₉αααR esteranos indicando um aumento de salinidade no ambiente deposicional e uma maior influência de bactérias e algas halofílicas (BRASSEL et al. 1981; TEN HAVEN et al. 1988, VOLKMAN et al. 1998) na composição da matéria orgânica da Unidade D. A aparência brechada dos calcários do topo desta unidade e aparente ausência de acritarcos (Figs. 30, 31, 41 e 42) são possivelmente consequências da hipersalinidade do ambiente e exposição subaérea, conforme também proposto por Araújo (2001). A Unidade D, também mostra uma ampla predominância do C30 hopano em relação aos demais Hopanos ao contrário da Unidade C (comparar Figs. 34 e 54), o que reforça as evidências de que a Unidade D foi depositada em um ambiente de maior salinidade, conforme também observado por Mello et al. (1988) nas bacias marginais brasileiras.

Figura 52 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro Assistência (Unidade D) da Formação Irati nos poços SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP. Á esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência). Também são ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.



Fonte: A autora, 2017.

Tabela 6 - Médias dos valores do carbono orgânico total (COT) e do índice de hidrogênio (IH) para as amostras das unidades quimioestratigráficas D-H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP. NA=Não Analisado.

Poços	Quimiounidades	Valores médios de COT (%)	Média dos valores - Indice de Hidrogênio (mgHC/gCOT)
HV-31-RS	D; E, F, G e H	0,86; 7,63; 0,95; 0,72, 2,38	123; 320; 69; 163; 222
SC-20-RS	D; E, F, G e H	0,74; 8,48; 0,57; 0,37; 1,15	225; 390; 26; 132; 166
05-SM-PR	D; E, F, G e H	2,32; 11,32; 0,53; 4,58; 12,19	518; 436; 104; 500; 590
PL-13-SP	D; E, F, G e H	1,09; 5,07; 0,15; 3,29; 4,86	315; 376; NA ; 545; 495

Fonte: A autora, 2017.

Figura 53- Diagrama do tipo Van Krevelen com amostras das unidades D e G do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 54 - Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e da razão hopanos/esteranos (Hop/Est) para cada uma das amostras. Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C2717 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C29 $\alpha\beta$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C30 $\alpha\beta$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C30 $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C31 $\alpha\beta$ hopano; G= C30 gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C31 $\beta\alpha$ hopano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 55 - Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e da razão hopanos/esteranos (Hop/Est) para cada uma das amostras. Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C2717 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C29 $\alpha\beta$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C30 $\alpha\beta$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C30 $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C31 $\alpha\beta$ hopano; G= C30 gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C31 $\beta\alpha$ hopano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 56 - Alcanos totais (TIC) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. P= Pristano; F=Fitano; 19 a 27= C19 a C27 alcanos lineares; C= Cicloalcanos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 57 - Alcanos totais (TIC) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. P= Pristano; F=Fitano; 19 a 27= C19 a C27 alcanos lineares; C= Cicloalcanos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 58 - Esteranos (íon m/z 217) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. 27αααR= C27αααR esterano, 28αααR= C28αααR esterano; 29αααS= C29αααS esterano; 29αααR= C29αααR esterano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 59 - Esteranos (íon m/z 217) de extratos orgânicos de amostras do Membro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. 27 $\alpha\alpha\alpha$ R = C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R esterano, 28 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ S esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ S esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos.



Fonte: A autora, 2017.

Engloba a seção entre 179,00 e 173,60 m no poço HV-31-RS, 31,30 e 26,20 m no poço SC-20-RS, 59,80 e 52,90 m no poço 05-SM-PR e 142,60 e 140,60 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É composta por folhelhos, reconhecidos pelos valores do resíduo insolúvel (RI) em torno de 90%, que a diferencia da Unidade D (Figs. 30 e 31). A base da Unidade E também pode ser separada da Unidade D, pelos seus menores valores de COT e IH, maior proporção relativa de fitoclastos opacos, presença de algas tipo *botryococcus* (Figs. 30, 31 60 e 61) e diminuição dos valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/nC₂₂, iC₃₀/nC₂₆, gamacerano/C₃₀αβ hopano e C₂₈αααR/C₂₉αααR esteranos (Figs. 62 A, B e C; respectivamente), sugerindo um periodo de maior aporte de água doce/salobra durante a deposição da base da Unidade E e, consequentemente, de diminuição de salinidade (BRASSEL et al. 1981; JONES, 1987; TEN HAVEN et al. 1988, TYSON, 1995). Foi possivelmente este influxo de água doce/salobra que possibilitou a estratificação da água no ambiente de sedimentação com tendencias hipersalinas e, posteriormente, propiciou melhores condições de preservação da matéria orgânica.

Em direção ao topo da Unidade E, a coloração mais escura da litologia, presença de laminação plano-paralela, valores mais elevados de COT (normalmente com média entre 5% e 11%), e IH (normalmente com média entre 300 e 400 mgHC/gCOT), maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa com fluorescência (Figs. 30, 31, 63 e 64; Tab. 6), valores menores da razão gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (Fig. 65) indicam um ambiente deposicional mais redutor (anóxico), mais profundo e com menor salinidade, conforme já observado por JONES, 1987; TYSON, 1995, TEN HAVEN et al. 1988 em outras bacias sedimentares. O domínio de matéria orgânica amorfa com fluorescência moderada explica o comportamento e a posição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen (tipo II, Fig. 66). A predominância deste tipo querogênio, juntamente com os baixos valores da razão hopano/esterano (<5; Figs. 48-51) indicam que a matéria orgânica amorfa é derivada essencialmente de algas de ambiente salino e/ou marinho (MOLDOWAN et al. 1985). Neste caso, os valores da razão $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha \alpha R$ esteranos inferiores a 1 estão provávelmente relacionadas a influência de

cianobactérias na composição da matéria orgânica (ARAÚJO, 2000; VOLKMAN, 2003) (Figs. 48-51, 58 e 59).

Figura 60 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do topo da Unidade D (33,50m) e base da Unidade E (31,00m) do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. À esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência). Também são ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 61 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostra da base da Unidade E (31,00m) do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. Acima observação com luz branca transmitida e abaixo em luz ultravioleta (fluorescência). Destaca-se a presença de algas do gênero Botryococcus.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 62 – Fragmentogramas de amostras do topo da Unidade D e base da Unidade E do Mb. Assistência da Fm. Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de COT, RI, S2 e IH para cada uma das amostras (A) Alcanos totais (TIC), P= Pristano; F=Fitano; 19 a 27= C19 a C27 alcanos lineares; iC25 e iC30=C25 e C30 isoalcanos; C= Cicloalcanos. (B) Hopanos (íon m/z 191), Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C2717 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C29 $\alpha\beta$ hopano; 29 $\beta\alpha$ = C29 $\beta\alpha$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C30 $\alpha\beta$ hopano; 30 $\beta\alpha$ = C30 $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C31 $\alpha\beta$ hopano; G= C30 gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C31 $\beta\alpha$ hopano. (C) Esteranos (íon m/z 217), 27 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano, 28 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ S esterano; 29 $\alpha\alpha\alpha$ R esterano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 63 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro Assistência (unidades D-H) da Formação Irati, no poço SC-20-RS. À esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência). Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 64 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras do Membro Assistência (unidades D-H) da Formação Irati, no poço PL-13-SP. À esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência). Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 65 - Hopanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos de amostras da Unidade E do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. Ts=C₂₇Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C₂₇Tm $\alpha\beta$ hopano; 17 β =C₂₇17 $\beta\alpha$ hopano; 29 $\alpha\beta$ = C₂₉ $\alpha\beta$ hopano; 29 $\beta\alpha$ = C₂₉ $\beta\alpha$ hopano; 30 $\alpha\beta$ = C₃₀ $\alpha\beta$ hopano; 30 $\beta\alpha$ = C₃₀ $\beta\alpha$ hopano; 31 $\alpha\beta$ = C₃₁ $\alpha\beta$ hopano; G= C₃₀ gamacerano; 31 $\beta\alpha$ = C₃₁ $\beta\alpha$ hopano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 66 - Diagrama do tipo Van Krevelen com amostras das unidades E, F e H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

5.3.3 Unidade Quimioestratigráfica F

Abrange as seções que vão de 173,60 a 164,10 m do poço HV-31-RS, entre 26,20 a 13,80 m no poço SC-20-RS, 52,90 a 50,10 m no poço 05-SM-PR e 140,60 a 139,40 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É constituída por folhelhos, reconhecidos pelos valores de RI em torno de 90%.

Esta unidade é diferenciada da Unidade E, pela coloração mais clara da litologia, laminacão plano-paralela insipiente. valores de menores COT (normalmente <0,7%), e IH (<100 mgHC/gCOT), maior proporção relativa de fitoclastos opacos e menor proporção relativa de grãos de pólens, esporos e botryococcus (Figs. 30, 31, 63 e 64 e Tab. 6), o que sugere um ambiente deposicional óxico e mais proximal à área fonte, conforme também descrito por JONES, 1987 e TYSON, 1995 em outras bacias sedimentares. Estas características explicam a posição das amostras no diagrama Van Krevelen como sendo do tipo IV (Fig. 66). Apesar da predominância deste tipo de matéria orgânica, os baixos valores da razão hopanos/esteranos (geralmente <3; Figs. 48-51), sugerem que a pouca matéria orgânica preservada é constituída essencialmente por algas marinhas (MOLDOWAN et al. 1985). Por outro lado, em relação à Unidade E, a maior influência de vegetais superiores está possivelmente refletida nas maiores proporções de C₂₇Tm $\alpha\beta$ hopano, C₂₇ (17 β) hopano e C₂₉ $\alpha\beta$ hopano em relação ao C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (Figs. 44-51, 54 e 55) (HENZ et al. 1987; RODRIGUES et al. 2010A, 2010B, ALFERES et al. 2011; REIS e RODRIGUES, 2013). Neste caso, a maior proporção de C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esterano em relação ao C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R esterano (Figs. 48-51, 58 e 59), também poderia ser considerada um indicativo de influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica (HUANG e MEINSCHEIN, 1979).

Os baixos e uniformes valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/nC₂₂, iC₃₀/nC₂₆ e gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano da Unidade F (Figs. 54-57), sugerem poucas alterações significativas da salinidade do ambiente deposicional, comparativamente a Unidade E.

5.3.4 Unidade Quimioestratigráfica G

Inclui as seções que vão de 164,10 a 162,90 m do poço HV-31-RS, entre 13,80 a 12,90 m no poço SC-20-RS, 50,10 a 45,40 m no poço 05-SM-PR e 139,40 a 136,20 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É composta por carbonatos intercalados com folhelhos. Os carbonatos são reconhecidos pelos baixos valores de RI (<50%, Figs. 30 e 31) e os folhelhos apresentam coloração mais escura e laminação planoparalela. A Unidade G pode ser diferenciada da Unidade F, tanto do ponto de vista litológico (teor de carbonatos), bem como geoquímico. Os teores mais elevados de COT (normalmente entre 1 e 12%), IH (entre 100 e 500 mgHC/gCOT), a maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa, grãos de pólens e esporos com fluorescência e a menor proporção relativa de fitoclastos opacos (Figs. 30, 31, 63 e 64 Tab. 6), indicam um ambiente deposicional mais redutor (JONES, 1987; TYSON, 1995), principalmente nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP (Fig. 67). Esta variação da concentração relativa de oxigênio também está refletida na posição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen, comportando-se como do tipo II nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP e variando do tipo III a IV nos demais poços estudados situados no Rio Grande do Sul (Fig. 53). Os baixos valores da razão hopanos/esteranos (< 4, Figs. 48-51) nas amostras dos poços HV-31-RS, SC-20-RS e 05-SM-PR sugerem que a matéria orgânica amorfa é originária principalmente de algas marinhas (MOLDOWAN et al. 1985). Já no poço PL-13-SP, os altos valores da razão hopanos/esteranos (> 4, Fig. 51) sugerem que a matéria orgânica amorfa é derivada de principalmente de bactérias (TISSOT e WELTE, 1984). A existência de uma tendência dos valores da razão C₂₇αααR/C₂₉αααR esteranos serem inferiores a 1 nos extratos orgânicos dos poços SC-20-RS e 05-SM-PR e superiores a 1 dos poços HV-31-RS e PL-13-SP (Figs. 48-51, 58-59), pode sugerir a influência de cianobactérias na composição da matéria orgânica das amostras dos primeiros (ARAÚJO, 2000; VOLKMAN, 2003), e um aumento da influência de algas marinhas dos segundos (HUANG e MEINSCHEIN, 1979; MOLDOWAN et al, 1985).

Ainda em relação à Unidade F, observa-se pelas figuras 54-57 e 69-72, um aumento dos valores das razões pristano/nC₁₇, fitano/nC₁₈, iC₂₅/n-C₂₂, iC₃₀/n-C₂₆, gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano sugerindo um incremento de salinidade no ambiente deposicional e talvez uma maior influência de bactérias halofílicas (BRASSEL et al. 1981; TEN HAVEN et al. 1988).

Figura 67 - Microfotografias (em luz ultravioleta) do conteúdo orgânico de amostras da Unidade G do Membro Assistência da Formação Irati, nos poços SC-20-RS e 05-SM-PR. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH).



Fonte: Acima (Coelho, 2007) e abaixo (Autora, 2017).

5.3.5 Unidade Quimioestratigráfica H

Engloba a seção entre 162,90 e 153,90 m no poço HV-31-RS, 12,90 e 7,10 m no poço SC-20-RS, 45,40 e 38,50 m no poço 05-SM-PR e 136,20 e 119,00 m no poço PL-13-SP (Fig. 29). É composta por folhelhos nos poços HV-31-RS, SC-20-RS e 05-SM-PR, reconhecidos pelos valores do resíduo insolúvel (RI) em torno de 90% (Figs. 29 e 30). Já no poço PL-13-SP observa-se uma maior proporção de carbonatos na composição deste intervalo (valores de RI inferiores a 50%, Fig. 31).

A Unidade H pode ser separada da Unidade G, pelos seus teores médios mais elevados de COT (normalmente entre 0,7 e 4,5%; no poço 05-SM-PR os valores são bem mais elevados), e IH (entre 200 e 600 mgHC/gCOT), maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa com fluorescência e menor proporção relativa de fitoclastos opacos (Figs. 30, 31, 63 e 64, Tab. 6), indicando um ambiente deposicional mais redutor (anóxico) (JONES, 1987; TYSON, 1995), principalmente nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP (Fig. 68). Esta variação do regime de oxigênio também está refletida na posição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen, comportando-se como do tipo II nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP e variando do tipo III a IV nos demais poços estudados (Fig. 66). Os baixos valores da razão hopanos/esteranos (<4, Fig. 48 e 49) nas amostras dos poços HV-31-RS e SC-20-RS indicam que a matéria orgânica amorfa é originária principalmente de algas marinhas (MOLDOWAN et al. 1985). Já nas amostras dos poços 05-SM-PR e PL-13-SP os altos valores da razão hopanos/esteranos (>4, 50 e 51), principalmente na parte superior da unidade, sugerem que a matéria orgânica amorfa é derivada principalmente de bactérias (TISSOT e WELTE, 1984)

Ainda em relação à Unidade G, observa-se pelas figuras 54, 56, 57 e 69-72, uma diminuição dos valores das razões iC₂₅/nC₂₂, iC₃₀/nC₂₆ e gamacerano/C30 Hop, que sugerem uma diminuição de salinidade no ambiente deposicional e uma menor influência de bactérias halofílicas na composição da matéria orgânica (BRASSEL et al. 1981), o que poderia ser explicado pela sua deposição em ambiente de rampa externa. Constitui exceção a seção do poço PL-13-SP, depositada em ambiente de rampa intermediária, onde os valores mais elevados da razão gamacerano/C30αβ hopano (Figs. 55 e 72), sugerem, para esta área, um ambiente deposicional mais restrito e salino, como já foi salientado por Cerqueira e Santos Neto, 1990; Santos Neto e Cerqueira, 1993; Araújo, 2000.

Figura 68 - Microfotografias do conteúdo orgânico de amostras da Unidade H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP. À esquerda observação com luz branca transmitida e a direita em luz ultravioleta (fluorescência). Também são ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 69 – Dados de COT, RI e valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18 alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear (iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e gamacerano/C30 $\alpha\beta$ hopano (G/ C30 $\alpha\beta$) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 70 - Dados de COT, RI e valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18 alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear (iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e gamacerano/C30 $\alpha\beta$ hopano (G/ C30 $\alpha\beta$) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 71 - Dados de COT, RI e valores das razões pristano/C₁₇ alcano linear (P/nC₁₇), fitano/C₁₈ alcano linear (F/nC₁₈), C₂₅ isoalcano/ C₂₂ alcano linear (iC₂₅/nC₂₂), C₃₀ isoalcano/ C₂₆ alcano linear (iC₃₀/nC₂₆) e gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (G/ C₃₀ $\alpha\beta$) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 72 - Dados de COT, RI e valores das razões pristano/C17 alcano linear (P/nC17), fitano/C18 alcano linear (F/nC18), C25 isoalcano/ C22 alcano linear (iC25/nC22), C30 isoalcano/ C26 alcano linear (iC30/nC26) e gamacerano/C30 $\alpha\beta$ hopano (G/ C30 $\alpha\beta$) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

5.4 Rocha Geradora

Três fatores determinam a potencialidade de uma rocha como geradora: quantidade, qualidade e o estágio de maturação da matéria orgânica preservada nas rochas (TISON e WELTE, 1985).

5.4.1 Quantidade da matéria orgânica

Teores consistentemente superiores a 2% foram constados somente nas amostras dos folhelhos betuminosos (unidades E e H), situados nos intervalos logo acima das camadas de carbonatos (unidades D e G) (Figs. 73-76). Por este motivo será avaliado o potencial gerador apenas para estas quimiounidades.

5.4.2 Potencial gerador da matéria orgânica

Pelas figuras 77 e 78, observa-se que para a matéria orgânica dos folhelhos betuminosos do Membro Assistência da Formação Irati (unidade E e H), amostras com teores de COT superiores a 2%, possuem um excelente potencial gerador (S₂>10mgHC/gRocha) para óleo (IH>300 mgHC/gCOT). Já as amostras com teores de COT entre 1% e 2% apresentam bom potencial gerador (S₂ entre 5 e 10 mgHC/gRocha) para gás e condensado (IH de 200 a 300 mgHC/gCOT) (Figs. 77 e 78). Enquanto amostras com teores de COT inferiores a 1% possuem de moderado a baixo potencial gerador (S₂<5mgHC/gRocha, (Figs. 77 e 78) para gás (IH<200 mgHC/gCOT, Figs. 77 e 78). Sendo assim, os folhelhos betuminosos da Unidade E, em todos os poços estudados, e Unidade H, nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP (Figs. 75-76), possuem excelente potencial gerador para óleo. Os folhelhos betuminosos da Unidade H nos poços HV-31-RS e SC-20-RS (Figs. 73-74) possuem bom potencial gerador, principalmente para gás e condensado (ESPITALIÉ, 1984).

Figura 73 – Dados de COT, RI, S, S2 e IH para unids. quioestratigráficas da Fm. Irati no poço HV-31-RS. Mb. Taquaral, a Unidade B diferencia-se das unids. A e C pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH. Já no Mb. Assistência, os folhelhos betuminosos (unids. E e H) são caracterizados pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH, os carbonatos (unids. D e G) diferenciam-se pelos menores valores de RI. Os folhelhos não betuminosos (Unid. F) caracterizados pelos menores valores de COT, S, S2 e IH.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 74 - Dados de COT, RI, S, S2 e IH para unids. quioestratigráficas da Fm. Irati no poço SC-20-RS. Mb. Taquaral, a Unidade B possue os maiores valores de COT, S, S2 e IH. Já no Mb Assistência, os folhelhos betuminosos (unids. E e H) têm maiores valores de COT, S, S2 e IH, os carbonatos (unids. D e G) diferenciam-se pelos menores valores de RI. Já os folhelhos não betuminosos (Unid. F) possuem menores valores de COT, S, S2 e IH.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 75 – Dados de COT, RI, S, S2 e IH para unids. quioestratigráficas da Fm Irati no poço 05-SM-PR. No Mb Taquaral, a Unid. B diferencia-se das unidades A e C pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH. Já no Mb. Assistência, os folhelhos betuminosos (unids. E e H) são caracterizados pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH, já os carbonatos (unids. D e G) diferenciam-se pelos menores valores de RI. Já os folhelhos não betuminosos (Unids. F) têm os menores valores de COT, S, S2 e IH.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 76 - Dados de COT, RI, S, S2 e IH para unids. quioestratigráficas da Fm Irati no poço PL-13-SP. No Mb. Taquaral, a Unid. B diferencia-se das unids. A e C pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH. Já no Mb. Assistência, os folhelhos betuminosos (unids. E e H) são caracterizados pelos maiores valores de COT, S, S2 e IH, enquanto os carbonatos (unids. D e G) diferenciam-se pelos menores valores de RI. Já os folhelhos não betuminosos (Unid. F) são caracterizados pelos menores valores de COT, S, S2 e IH.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 77 – Dados de pirólise Rock-Eval e de carbono orgânico total (COT) de amostras da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP (A) Relação entre os valores do potencial gerador (S₂) e de COT. (B) Relação entre os valores do índice de hidrogênio (IH) e de COT.



Fonte: A autora. 2017.

Figura 78 - Dados de pirólise Rock-Eval e de carbono orgânico total (COT) de amostras da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP (A) Relação entre os valores do potencial gerador (S2) e de COT. (B) Relação entre os valores do índice de hidrogênio (IH) e de COT.



Fonte: A autora, 2017.

5.4.3 Evolução Térmica

Os dados de Tmax e das razões $C_{31}\alpha\beta$ (S/R) hopanos, $C_{31}\alpha\beta$ [S/(S+R)] hopanos e C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos relativos aos poços SC-20-RS, HV-31-RS, PL-13-SP e 05-SM-PR, mostram um aumento gradativo da evolução térmica do primeiro para o último poço (Figs. 79, 80, 81, 82 e 83). Pela equação de correlação entre a razão C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e a refletância de vitrinista (Ro _{Equivalente} %), sugerida por Sofer et al. (1993), verifica-se que a base da Formação Irati alcançou nível de evolução térmica correspondente a 0,4% nos poços SC-20-RS, HV-31-RS, PL-13-SP, e nível de evolução térmica correspondente a 0,5% no poço 05-SM-PR (Figs. 79, 80, 81 e 82). Assim, em termos de geração de óleo e/ou gás, estes intervalos são dependentes de um adequado efeito térmico das intrusões de diabásio, o que não foi o caso dos poços estudados.

Figura 79 - Dados de COT, IH, Tmáx, dos valores da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (Ro) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Fm. Irati no poço HV-31-RS. Observa-se que os valores de Tmáx são inferiores a 430°C, da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos inferiores a 1 e da refletância da vitrinita equivalente são em torno de 0,4%.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 80 - Dados de COT, IH, Tmáx, dos valores da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (Ro) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Fm. Irati no poço SC-20-RS. Observa-se que os valores de Tmáx são inferiores a 430°C, da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos inferiores a 0,5 e da refletância da vitrinita equivalente são em torno de 0,4%.



Fonte: A autora, 2017

Figura 81 - Dados de COT, IH, Tmáx, dos valores da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (Ro) para amostras das unids. quimioestratigráficas da Fm. Irati no poço 05-SM-PR. Observa-se que os valores de Tmáx são inferiores a 430°C, da razão C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos variam entre 1 e 1,5 e da refletância da vitrinita equivalente são em torno de 0,5%.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 82 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), temperatura máxima (Tmáx), dos valores da razão $C_{31}\alpha\beta(S/R)$ hopanos e valores (RO equivalente) da correlação entre a razão C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R) esteranos e a refletância de vitrinita (Ro) para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP. Observa-se que os valores de Tmáx são inferiores a 430°C, da razão $C_{31}\alpha\beta(S/R)$ hopanos em torno de 0,5 e da refletância da vitrinita equivalente são em torno de 0,4%.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 83 - Relação entre os valores das razões C31 $\alpha\beta$ S/C31 $\alpha\beta$ S+R hopanos e C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos para amostras da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR, PL-13-SP. Nota-se que as amostras pertencentes ao poço 05-SM-PR possuem valores das razões C31 $\alpha\beta$ S/C31 $\alpha\beta$ S+R hopanos e C31 $\alpha\beta$ (S/R) hopanos superiores a 0,5 e 1, respectivamente.



Fonte: A autora, 2017...

5.5 Estratigrafia de Sequências

A Supersequência Godwana I constitui, segundo Milani et al. (2007), um grande ciclo transgressivo-regressivo de 2º ordem, limitado à base pela discordância Neodevoniana e ao topo pela discordância Eotriássica. A Superfície de inundação máxima foi posicionada, pelos (DELLA FÁVERA et al., 1992; MENEZES, 1994; ETGETON, 1997; MILANI, 1997; MILANI et al. 1998), no intervalo pelítico da Formação Palermo. Ainda segundo estes autores neste contexto, os depósitos da Fm. Irati integram a sessão basal do ciclo regressivo desta sequência (Fig. 106, pag. 83). Alternativamente Lavina (1991); Perinotto (1992); Gama Junior e Perinotto (1992); Lopes (1995) e Mendonça Filho (1999) posicionam a superfície de inundação máxima deste ciclo de 2º ordem do Paleozoico superior da bacia. No intervalo betuminoso da Fm. Irati. Independente do posicionamento da superfície de máxima indundação, a Fm. Irati foi integra o trato de sistema de mar alto (HOLZ, 1995 e 1998; HOLZ e DIAZ, 1998; ADE, 1999).

Neste trabalho, adota-se o modelo de Milani et al. (2007a) e outros, levandose em conta que os pelitos da Fm. Palermo constituem um marco estratigráfico ligado a importante expansão marinha da bacia, enquanto os folhelhos betuminosos da Fm. Irati, por sua vez, estariam relacionados à fase de restrição à circulação de água entre a sinéclise e o oceano Panthalassa, posicionam-se assim no início da porção regressiva deste ciclo.

Em termos de ciclo de 3^aordem, a Fm. Irati é considerada por Holz et al (1999), como integrante de uma sequência única, no entanto para Araújo (2001) o limite superior deste ciclo adentra os depósitos basais da Fm. Serra Alta, modelo adotado neste estudo.

Diferentes autores (HACHIRO e COIMBRA, 1993; HACHIRO, 1996; ARAÚJO et al., 1996 e TRIGUIS et al., 1996) reconheceram três ciclos de 4ºordem abrangendo os depósitos da Fm. Irati, embora com limites e consequentemente abrangentes.

A base do Membro Taquaral foi separada da Formação Palermo, pelos maiores teores de carbono orgânico total (COT), devido à dificuldade em separá-las a partir de outras informações (Fig. 84). Através da associação dos dados de raio

gama, resistividade, COT, RI, biomarcadores e fácies sedimentares, foi possível reconhecer três sequências de 4º ordem (no senso de VAIL et al. 1977) (Figs. 84-88). Estas sequências se assemelham aquelas definidas por Araújo (2001), tanto em seus limites, quanto suas abrangências, com exceção da superfície de inundação máxima da primeira sequência (SIM I, Figs. 85-88). Esta superfície foi posicionada por Araújo (2001) na base do primeiro banco de calcário, no entanto, neste estudo foi colocado na camada de folhelho mais rica em matéria orgânica do Membro Taquaral, como descrito abaixo.

Cada sequência é iniciada pela deposição de folhelhos (unidades quimioestratigráficas A, E e H), marcando o início de um trato de sistema transgressivo (TST) (Figs. 84-88). Estes folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo. A superfície de inundação máxima (SIM; Figs. 84-88), que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (unidade quimioestratigráfica B, e topo das unidades E e H). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (unidades quimioestratigráficas C, D, F, G e Formação Serra Alta; Figs. 84-88). O limite de sequência foi colocado no topo da camada de calcário, reconhecida pelos seus baixos valores de RI (topo das unidades quimioestratigráficas D e G; Figs. 85-88).

Figura 84 – Comparação entre os teores de COT de amostras do topo da Fm. Palermo e do Mb. Taquaral da Fm. Irati (unids. quimioestratigráficas A-C) nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR, PL-13-SP. Observa-se que o Mb. Taquaral pode ser separado da Fm. Palermo, pelo aumento dos teores COT, caracterizando uma superfície transgressiva (ST). A partir da ST os folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo (Unid. A). A superfície de inundação máxima (SIM), que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (Unidade B). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (Unidade C).



Fonte: A autora, 2017.
Figura 85 – Interpretação dos tratos de sistema e das sequências deposicionais para a Fm. Irati (unids. quimioestratigráficas A-H), poço HV-31-RS, com base em dados do raio gama, litologia, estruturas sedimentares, resistividade, carbono orgânico total (COT) e resíduo insolúvel (RI). Cada sequência é iniciada pela deposição de folhelhos (unidades A, E e H), marcando o início de um trato de sistema transgressivo (TST). Estes folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo. A superfície de inundação máxima, que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (Unidade B, e topo das unidades E e H). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (unidades C, D, F, G e Formação Serra Alta). O limite de sequência foi colocado no topo da camada de calcário, reconhecida pelos seus baixos valores de RI (topo das unidades D e G).



Fonte: A autora, 2017

Figura 86 - Interpretação dos tratos de sistema e das sequências deposicionais para a Formação Irati (unidades quimioestratigráficas A-H), poço SC-20-RS, com base em dados do raio gama, litologia, estruturas sedimentares, resistividade, carbono orgânico total (COT) e resíduo insolúvel (RI). Cada sequência é iniciada pela deposição de folhelhos (unidades A, E e H), marcando o início de um trato de sistema transgressivo (TST). Estes folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo. A superfície de inundação máxima, que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (Unidade B, e topo das unidades E e H). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (unidades C, D, F, G e Formação Serra Alta). O limite de sequência foi colocado no topo da camada de calcário, reconhecida pelos seus baixos valores de RI (topo das unidades D e G).



Fonte: A autora, 2017

Figura 87 - Interpretação dos tratos de sistema e das sequências deposicionais para a Formação Irati (unidades quimioestratigráficas A-H), poços 05-SM-PR e FP-07-PR, com base em dados do raio gama, litologia, estruturas sedimentares, resistividade, carbono orgânico total (COT) e resíduo insolúvel (RI). Cada sequência é iniciada pela deposição de folhelhos (unidades A, E e H), marcando o início de um trato de sistema transgressivo (TST). Estes folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo. A superfície de inundação máxima, que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (Unidade B, e topo das unidades E e H). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (unidades C, D, F, G e Formação Serra Alta). O limite de sequência foi colocado no topo da camada de calcário, reconhecida pelos seus baixos valores de RI (topo das unidades D e G).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 88 - Interpretação dos tratos de sistema e das sequências deposicionais para a Formação Irati (unidades quimioestratigráficas A-H), poço PL-13-SP, com base em dados do raio gama, litologia, estruturas sedimentares, resistividade, carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI). Cada sequência é iniciada pela deposição de folhelhos (unidades A, E e H), marcando o início de um trato de sistema transgressivo (TST). Estes folhelhos são caracterizados pelos teores crescentes de COT para o topo. A superfície de inundação máxima, que separa estes folhelhos daqueles do trato de sistema de mar alto (TSMA), é reconhecida por representar o ponto de maior teor de COT da sequência (Unidade B, e topo das unidades E e H). A partir da SIM os teores de COT diminuem rapidamente nos folhelhos, representando o início do TSMA (unidades C, D, F, G e Formação Serra Alta). O limite de sequência foi colocado no topo da camada de calcário, reconhecida pelos seus baixos valores de RI das



Fonte: A autora, 2017.

5.6 Distribuição dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos

As variações observadas na distribuição dos terpanos tri e tetracíclicos são atribuídas principalmente a mudanças na origem da matéria orgânica e as condições do meio de sedimentação, considerando que foram estudadas somente seções termicamente pouco evoluídas.

Na Formação Irati os terpanos tri e tetracíclicos possuem pequena proporção quando comparados aos terpanos pentacíclicos, o que é em parte atribuído a baixa evolução térmica da Formação Iratí nos poços estudados. Este fato pode ser atestado pela abundância relativa dos isômeros αα dos terpanos tricíclicos, quando comparados com os βα termicamente mais estáveis (Fig. 89).

Figura 89 - Terpanos (íon m/z 191) de extrato orgânico da Unidade quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. $20\beta\alpha = C_{20} \ \beta\alpha$ tricíclicos; $21\beta\alpha = C_{21} \ \beta\alpha$ tricíclicos; $23\beta\alpha = C_{23} \ \beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha = C_{24} \ \beta\alpha$ tricíclicos; $25\beta\alpha = C_{25} \ \beta\alpha$ tricíclicos; $\Box 24 = C_{24} \ tetracíclico; 20\beta\alpha = C_{20} \ \beta\alpha$ tricíclicos Ts=C27Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C27Tm $\alpha\beta$ hopano; $17\beta = C_{27}17\beta\alpha$ hopano; $29\alpha\beta = C_{29} \ \alpha\beta$ hopano; $29\beta\alpha = C_{29} \ \beta\alpha$ hopano; $30\alpha\beta = C_{30} \ \alpha\beta$ hopano; $30\beta\alpha = C_{30} \ \beta\alpha$ hopano; $31\alpha\beta = C_{31} \ \alpha\beta$ hopano; $G = C_{30} \ gamacerano; 31\beta\alpha = C_{31} \ \beta\alpha$ hopanos; $32\beta\alpha = C_{32} \ \beta\alpha$ hopanos; $31 \ \beta\beta = C_{31} \ \beta\beta$ hopanos; $32\beta\beta = C_{32} \ \beta\beta$ hopanos. Nota-se a baixa proporção dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos em relação aos terpanos pentacíclicos. Os isômeros $\alpha\alpha$ dos terpanos tricíclicos ocorrem em alta proporção em relação aos isômeros $\beta\alpha$. Os picos identificados com 368, 396 e 410, correspondem aos compostos insaturados da série hop -13 (18)-eno, identificados no cromatograma do íon m/z 191.



Fonte: A autora, 2017.

5.6.1 - Membro Taquaral

5.6.1.1 - Unidades Quimioestratigráficas A, B e C

Nestas unidades, com menores valores de carbono orgânico e de índice de hidrogênio, quando comparadas com as unidades do Membro Assistência (exceto a Unidade F), verifica-se que os valores das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ entre os terpanos tricíclicos são normalmente baixas, devido as maiores quantidades relativas do isômero $\beta\alpha$ termicamente mais estável (Figs. 90-93 e Tab. 7).

O composto C₂₃βα tricíclico é o mais proeminente entre os compostos tri e tetracíclicos nos poços HV-31-RS e SC-20-RS (Figs. 90-93 e Tab. 7), localizados mais ao sul, onde foi identificada em análise de palinofácies de amostras do poço SC-20-RS a maior influência de matéria orgânica terrestre (fitoclastos, pólens, esporos e cutículas) (Fig. 94A). Já no poço PL-13-SP, localizado mais ao norte, a análise de palinofácies das amostras do poço PL-13-SP mostrou uma maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa, o composto mais proeminente é o C₂₄ tetracíclico (Figs. 90-94B e Tab. 7). Quando se compara as amostras da Unidade B, com maiores teores de COT e mais rica em hidrogênio, nos diferentes poços (Fig. 90-93) observa-se que os maiores valores da razão C24 tetracíclico/C₂₃βα tricíclico, ocorrem não só nas amostras com maior proporção de matéria orgânica amorfa e menor proporção relativa de matéria orgânica terrestre, mas também com maiores proporções relativas de C₂₅ e C₂₆ tetracíclicos (Fig. 95). Estes dados sugerem que para o Membro Taquaral o aumento da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclicos e as maiores proporções relativas de C25 e C26 tetracíclicos estão associados ao ataque microbiológico tanto sob condições óxicas (unidades A e C) ou disóxicas (Unidade B). A associação da alta proporção relativa de C₂₄, C₂₅ e C₂₆ tetracíclicos com a atividade microbial já foi anteriormente sugerida, entre outros, por Ourisson et al. (1982).

Figura 90 – Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço HV-31-RS. $20\beta\alpha = C_{20}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $21\beta\alpha = C_{21}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $23\beta\alpha = C_{23}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha = C_{24}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $25\beta\alpha = C_{25}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha = C_{24}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $25\beta\alpha = C_{25}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha = C_{24}$ $\beta\alpha$ tricíclicos; $25\beta\alpha = C_{25}$ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 91 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha$ = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 92 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C21 $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C23 $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C24 $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C25 $\beta\alpha$ tricíclicos; 024= C24 tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 93 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas A, B e C do Membro Taquaral da Formação Irati no poço PL-13-SP. 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C21 $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C23 $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C24 $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C25 $\beta\alpha$ tricíclicos; \Box 24= C24 tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.



Figura 94 - Relação entre os valores da razão C₂₄ tetracíclico/C₂₃βα tricíclico e os percentuais relativos de matéria orgânica terrestre (palinomorfos terrestres e fitoclastos) (A) e matéria orgânica amorfa não flurescente (MOA) (B).

Fonte: A autora, 2017.

Figura 95 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica B do Membro Taquaral da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP. 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C21 $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; \Box 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

5.6.2 - Membro Assistência

5.6.2.1 - Unidade Quimioestratigráfica D

A Unidade D, composta por carbonatos (calcários e margas) intercalados com folhelhos, tem como características a predominância do composto C₂₀ $\beta\alpha$ em relação C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos (excetuando no poço PL-13-SP, onde as amostras analisadas têm mais argila) e altas proporções relativas de C₂₄, C₂₅ e C₂₆ tetracíclicos (Figs. 96-99), diferenciando-se do observado no Membro Taquaral, composto por folhelhos (Figs. 100-103). Estes dados, juntamente com a boa correlação entre os valores das razões C₂₀ $\beta\alpha$ /C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos e C₂₄ tetracíclico\C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclico versus os dados do resíduo insolúvel (Fig. 104), quando se considera as amostras mais e menos ricas em carbonatos, representadas por amostras dos poços 05-SM-PR e PL-13-SP, respectivamente, sugerem que o aumento da proporção relativa de C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclico e C₂₄, C₂₅ e C₂₆ tetracíclicos estejam relacionados ao aumento dos teores de carbonatos. A maior proporção relativa de C₂₄ a C₂₆ tetracíclicos está de acordo com o observado em seções carbonáticas, entre outros, por Connan et al. (1986). No entanto, a associação do aumento relativo de C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclico com o maior conteúdo de carbonatos nunca foi anteriormente constatada. Figura 96 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 97 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 98 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20βα= C_{20} βα tricíclicos; 21βα= C_{21} βα tricíclicos; 23βα= C_{23} βα tricíclicos; 24βα= C_{24} βα tricíclicos; 25βα= C_{25} βα tricíclicos; 24βα tricíclicos; 25βα= C_{25} βα tricíclicos; 24βα tricíclicos; 20βα= C_{20} βα tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 99 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP. 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C21 $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C23 $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C24 $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C25 $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha$ = C24 tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C20 $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 100 – Dados de COT, RI e das razões $C_{20}\beta\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{21}\beta\alpha/C_{23}\beta\alpha$, $C_{24}\beta\alpha/C_{23}\beta\alpha$ tricíclicos e C_{24} tetracíclico/ $C_{23}\beta\alpha$ tricíclico de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 101 - Dados de COT, RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα, C24βα/C23βα tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βα tricíclico de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 102 - Dados de COT, RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα, C24βα/C23βα tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βα tricíclico de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 103 - Dados de COT, RI e das razões C20βα/C21βα, C21βα/C23βα, C24βα/C23βα tricíclicos e C24 tetracíclico/C23βα tricíclico de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 104 - Relação entre os valores das razões $C20\beta\alpha/C21\beta\alpha$ tricíclicos (A) e C24 tetracíclico/C23 $\beta\alpha$ tricíclico (B) e os valores de RI para amostras da Unidade Quimioestratigráfica D do Membro assistência da Formação Irati nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

5.6.2.2 - Unidade Quimioestratigráfica E

Na Unidade E, composta por folhelhos normais na base e betuminosos no topo, verifica-se um aumento dos valores das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ terpanos tricíclicos em direção ao topo (Figs. 105-108 e Tab. 7), que acompanham o aumentando dos teores de carbono orgânico e valores do índice de hidrogênio (Figs. 109-112), sugerindo que a abundância relativa dos compostos $\alpha\alpha$ esteja relacionada às condições redutoras do ambiente deposicional. Esta tendência só é observada nos poços HV-31-RS, SC-20-RS e PL-13-SP (Figs. 109, 110 e 112), termicamente menos evoluídos, em função dos compostos $\alpha\alpha$ serem termicamente menos estáveis. No caso do poço 05-SM-PR onde a seção está levemente mais evoluída termicamente, predomina, como esperado, o isômero $\beta\alpha$ em toda a unidade (Fig. 111). Assim, a relação entre estes ($\alpha\alpha$ sobre $\beta\alpha$), passa a ser uma importante característica de diferenciação da Unidade E das demais unidades quimioestratigráficas definidas, principalmente, no setor sul da bacia (poços HV-31-RS e SC-20-RS), onde o folhelho betuminoso inferior (Unidade E) é o mais

rico em matéria orgânica (Fig. 113). A associação das condições redutoras com o aumento relativo dos terpanos tricíclicos αα nunca foi anteriormente relatada.

Figura 105 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 106 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 107 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 108 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica E do Membro Assistência da Formação Irati no poço PL-13-SP. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.



Figura 109 - Dados de COT, RI, IH e das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ tricíclicos de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço HV-31-RS.

Fonte: A autora, 2017.

Figura 110 - Dados de COT, RI, IH e das razões C21αα/C21βα, C23αα/C23βα e C24αα/C24βα tricíclicos de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.



Figura 111 - Dados de COT, RI, IH e das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ tricíclicos de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço 05-SM-PR.

Fonte: A autora, 2017.

Figura 112 - Dados de COT, RI, IH e das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ tricíclicos de amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati no poço PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 113 - Relação entre os valores das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$ (A), $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ (B) e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ (C) tricíclicos e os teores de COT para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.





Fonte: A autora, 2017.

Ainda na Unidade E, constata-se o aumento dos valores da razão $C_{24}\beta\alpha\backslash C_{23}\beta\alpha$ terpanos tricíclicos, também em direção ao topo (Figs. 105-108 e Tab. 7), acompanhando o aumentando dos teores de carbono orgânico e valores do índice de hidrogênio (Figs. 100-103), sugerindo que a abundância relativa do $C_{24}\beta\alpha$ terpano tricíclico esteja relacionada ao aumento de anoxia do ambiente de sedimentação. Os valores da razão $C_{24}\beta\alpha\backslash C_{23}\beta\alpha$ tricíclicos diminuem dos poços HV-31-RS, SC-20-RS e 05-SM-PR, localizados mais ao sul, para o poço PL-13-SP, localizado mais ao norte, onde as condições de sedimentação ocorreram em condições menos redutoras (Fig. 114).

Figura 114 – Relação entre os valores da razão $C_{24}\beta\alpha/C_{23}\beta\alpha$ tricíclicos e os teores de COT para amostras das unidades quimioestratigráficas da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Na Unidade F, com baixos valores de carbono orgânico e do índice de hidrogênio, as razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ terpanos tricíclicos são normalmente baixas (Figs. 115-117), ao contrário do observado no topo da Unidade E, com altos valores de carbono orgânico e do índice de hidrogênio (Figs. 109-112 e Tab. 7). Isto reforça as evidências de que as variações das razões acima mencionadas estão ligadas a concentração relativa de oxigênio, descartando, nesse caso, o aumento da proporção do isômero termicamente mais estável ($\beta\alpha$) como sendo devido ao efeito da evolução térmica, como considerado por alguns autores (e.g. AQUINO NETO et al,1986).

Com relação à distribuição dos valores da razão dos tricíclicos C24βα/C23βα na Unidade F, eles são também acentuadamente mais baixos do que na Unidade E, mas decrescentes para o topo acompanhando a diminuição dos teores de carbono orgânico e do índice de hidrogênio (Figs. 109-112). Este comportamento sugere que os valores desta razão são sensíveis as variações a abundância relativa de oxigênio do ambiente deposicional. Os valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclico são geralmente inferiores a 1,5 nos poços HV-31-RS, SC-20-RS e PL-13-SP, em áreas com menores valores do IH e maiores valores da razão hopanos/esteranos (Fig. 118). Já no poço 05-SM-PR, com valores um pouco maiores do IH e menores valores da razão hopanos/esteranos, os valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclico são superiores a 2 (Fig. 118). Estes dados sugerem que para os folhelhos não betuminosos depositados em ambiente com salinidade normal do Membro Assistência, o aumento dos valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclicos não está relacionado a maior influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica, conforme também observado no Membro Taguaral, depositado em condições ambientais semelhantes.

Figura 115 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da unidade Quimioestratigráfica F do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha$ = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 116 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da unidade Quimioestratigráfica F do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 117 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica F do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 118 - Relação entre os valores da razão C24 tetracíclico/C23βα tricíclico com os valores de IH (A) e da razão Hopanos/Esteranos (B), para amostras da Unidade Quimioestratigráficas F da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 201.7

A Unidade G, composta por calcários e margas, têm como principais características a predominância do $C_{20}\beta\alpha$ tricíclico em relação ao $C_{21}\beta\alpha$ tricíclico e do C_{24} tetracíclico sobre o $C_{23}\beta\alpha$ tricíclico, o que a diferencia da Unidade F, constituída por folhelhos (Figs. 119-122 e Tab. 7). Estes dados, também observados na Unidade D e, parcialmente (tetracíclicos), por Connan et al. (1986) em outra bacia sedimentar, reforçam as evidências de que as altas proporções relativas simultaneamente dos compostos $C_{20}\beta\alpha$ tricíclico e do C_{24} tetracíclico estão associadas à presença de carbonatos.

Figura 119 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas F, G e H do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 0.24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017

Figura 120 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas F, G e H do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 0.24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 121 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas F, G e H do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 0.24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 122 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas F, G e H do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 0.24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.
Na Unidade H, que engloba o intervalo de folhelhos betuminosos superior, ocorre a predominância ou a alta proporção relativa de $C_{21}\beta\alpha$ entre os tricíclicos (Figs. 123-126) em contraposição a Unidade E (intervalo de folhelhos betuminosos superior) onde predomina o $C_{24}\beta\alpha$ entre os tricíclicos (Figs. 127e 128 e Tab. 7). Ainda em relação a Unidade E, observa-se na Unidade H valores menores das razões entre os isômeros αα e βα, principalmente nos poços da área sul (poços HV-31-RS e SC-20-RS) (Figs. 127 e 128), onde os folhelhos betuminosos da Unidade H foram depositados em condições menos redutoras (para maiores detalhes ver item 8.2.2). Outra característica que diferencia os folhelhos betuminosos da Unidade H dos da Unidade E, são os valores maiores da razão C₂₄ tetracíclico/C₂₃βα tricíclico, principalmente nos poços das regiões do Paraná e São Paulo (poços 05-SM-PR e PL-13-SP, respectivamente) (Figs. 127 e 128), onde os folhelhos da Unidade H foram depositados em ambiente com maior salinidade (ver item 5.3.5). Assim, as características acima mencionadas passam a ser importantes indicadores de diferenciação de óleos gerados por estes dois intervalos de folhelhos betuminosos, como será observado no ítem 9.

Comparadas entre si, as amostras da Unidade H mostram variação nos valores da razão C₂₄ tetracíclico/C₂₃βα tricíclico. Pelas figuras 129 e 130, observa-se que os maiores valores desta razão ocorrem nas amostras da área norte (PL-13-SP), com menor proporção de matéria orgânica terrestre (Fig. 129A e B), maiores valores de IH (Fig. 129B) e das razões gamacerano/C₃₀αβ hopano e iC₂₅/nC₂₂ (Fig. 130A e B), sugerindo que o composto C₂₄ tetracíclico tem sua origem ligada a um organismo que viveu em ambiente redutor e hipersalino. A maior proporção relativa de C₂₄ terpano tetracíclico está de acordo com o observado em seções hipersalinas, entre outros por Connan et al. (1986), mas a associação deste composto com ambientes redutores nunca foi anteriormente constatada.

Figura 123 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati no poço HV-31-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 124 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati no poço SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; \Box 24 = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 125 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha$ = C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 126 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati no poço 05-SM-PR. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 127 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos do topo das unidades quimioestratigráficas E e H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS e SC-20-RS. 20 $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos



Fonte: A autora, 2017.

Figura 128 - Terpanos tricíclicos e tetracíclicos (íon m/z 191) de extratos orgânicos do topo das unidades quimioestratigráficas E e H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços 05-SM-PR e PL-13-SP. 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; 21 $\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; 23 $\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; 24 $\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; 25 $\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; \Box 24= C₂₄ tetracíclico; 20 $\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 129 – Dados de amostras da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços SC-20-RS e PL-13-SP (A) Relação entre os valores da razão C_{24} tetracíclico/ $C_{23}\beta\alpha$ tricíclico e a proporção relativa de matéria orgânica terrestre. (B) Relação entre os valores do índice de hidrogênio (IH) e a proporção relativa da matéria orgânica terrestre.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 130 – Dados de amostras da Unidade Quimioestratigráfica H do Membro Assistência da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP (A) Relação entre os valores das razões C₂₄ tetracíclico/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclico e iC₂₅/nC₂₂ e (B) Relação entre os valores das razões C₂₄ tetracíclico/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclico e gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano.



Fonte: A autora, 2017.

5.7 – Correlação dos indícios de óleo dos estados de Santa Catarina e São Paulo com os extratos orgânicos das unidades quimioestratigráficas E e H

5.7.1 – Indício de óleo de Santa Catarina

A correlação geoquímica (terpanos tricíclicos e tetracíclicos) dos extratos orgânicos representativos da matéria orgânica rica em hidrogênio das unidades E e H com o indício de óleo recuperado na região de Criciúma no estado de Santa Catarina permite estabelecer o seguinte: 1 – o extrato orgânico da Unidade H apresenta dados de terpanos tricíclicos e tetracíclicos diferentes dos observados no indício de óleo de Criciúma. No extrato orgânico, $C_{24}\beta\alpha < C_{23}\beta\alpha$ tricíclicos e o C_{24} tetracíclico> $C_{23}\beta\alpha$ tricíclico, ao contrário do observado no indício de óleo (Fig. 131), indicam que a sua composição é diferente à da matéria orgânica que deu origem aos hidrocarbonetos líquidos de Criciúma; 2- Já o extrato orgânico da Unidade E, mostra dados de terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanos semelhantes aos observados no indício de óleo de Criciúma (Fig. 131), indicando que ambos foram formados a partir de uma matéria orgânica de mesma composição. As características semelhantes dos terpanos pentacíclicos (Fig. 131) também reforçam as evidências de que os hidrocarbonetos líquidos de Criciúma foram gerados a partir dos folhelhos betuminosos da Unidade E.

5.7.2 – Indício de óleo de São Paulo

O indício de óleo recuperado na região da fazenda Betumita, no estado de São Paulo, é caracterizado por $C_{24}\beta\alpha < C_{23}\beta\alpha$ tricíclicos e C_{24} tetracíclico> $C_{23}\beta\alpha$ tricíclico (Fig. 131). Estas características dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos foram encontradas somente nos extratos orgânicos da Unidade H (Fig. 131) o que leva a interpretação de que os hidrocarbonetos líquidos da região da fazenda Betumita foram gerados pela matéria orgânica dos folhelhos betuminosos desta unidade. Como a Unidade H é mais carbonática na área de São Paulo, o indício de óleo da fazenda Betumita mostra maiores valores das razões $C_{20}/C_{21}\beta\alpha$ tricíclicos, C_{24} terpano tetracíclico/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclico e C₂₉/C₃₀ $\alpha\beta$ hopanos e menor valor da razão C₂₇Ts/C₂₇Tm $\alpha\beta$ hopanos do que os extratos orgânicos da Unidade H no poço PVD-359 (Fig. 131), localizado na região de Forquilhinha no Estado de Santa Catarina (SC).

Figura 131 - Terpanos (íon m/z 191) de extratos orgânicos dos folhelhos betuminosos das unidades E e H do Membro Assistência da Formação Irati no poço PVD-359, cuja a matéria orgânica sofreu evolução térmica pela influência de intrusões ígneas e amostras de indícios de óleo das regiões de Santa Catarina e São Paulo. $20\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos; $21\beta\alpha$ = C₂₁ $\beta\alpha$ tricíclicos; $23\beta\alpha$ = C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos; $24\beta\alpha$ = C₂₄ $\beta\alpha$ tricíclicos; $25\beta\alpha$ = C₂₅ $\beta\alpha$ tricíclicos; $\Box 24$ = C₂₄ tetracíclico; $20\beta\alpha$ = C₂₀ $\beta\alpha$ tricíclicos Ts=C₂₇Ts $\alpha\beta$ hopano; Tm= C₂₇Tm $\alpha\beta$ hopano; 17β =C₂₇17 $\beta\alpha$ hopano; $29\alpha\beta$ = C₂₉ $\alpha\beta$ hopano; G= C₃₀ gamacerano; $31\alpha\beta$ = C₃₁ $\alpha\beta$ hopanos; $32\alpha\beta$ = C₃₂ $\alpha\beta$ hopanos; $33\alpha\beta$ = C₃₃ $\alpha\beta$ hopanos; $34\alpha\beta$ = C₃₄ $\alpha\beta$ hopanos;



Fonte: A autora, 2017

5.8 – Compostos Insaturados

5.8.1 <u>Distribuição dos Biomarcadores Insaturados da Série Hop-17(21)-eno (íon m/z</u> <u>367).</u>

Com o objetivo de se entender a distribuição dos hopenos na Formação Irati foram selecionados os poços SC-20-RS, no Estado do Rio Grande do Sul, perfurado no extremo sul da Bacia do Paraná, onde se posicionaria a conexão desta bacia com o pretérito oceano aberto (Pantalassa), e o PL-13-SP, cujo a perfuração foi efetuada na parte norte da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo, em situação acentuadamente mais interior (Faure e Cole, 1999).

Membro Taquaral

Nas unidades com baixos valores de COT, IH e a predominância de matéria orgânica oxidada (todas do poço SC-20-RS e A e C do poço PL-13-SP) observa-se em geral $C_{31}>C_{30}$ e $C_{32}<C_{31}$ hopenos (Fig. 132 e Tab. 7), sugerindo uma maior influência de bactérias heterotróficas na composição da matéria orgânica. Enquanto na Unidade B do poço PL-13-SP, com altos valores de COT, IH e maior proporção relativa de matéria orgânica amorfa não oxidada, observa-se $C_{31}=C_{30}$ e $C_{32}>C_{31}$ hopenos (Fig. 132 e Tab. 7), sugerindo uma maior contribuição de bactérias autotróficas na composição orgânica. Associação de C_{31} hopanos com as bactérias heterotróficas já foi anteriormente sugerida por Mendonça Filho et al. (2013).

Na amostra da Unidade C do poço SC-20-RS, com maior valor da razão G/C30 $\alpha\beta$, ocorre a predominância dos C₃₄ sobre os C₃₃ hopenos (Fig. 132), enquanto que nas demais amostras, com valores menores dessa razão nota-se os C₃₄<C₃₃ hopenos (Fig. 132), sugerindo que o predomínio dos C₃₄ sobre os C₃₃ hopenos esteja associado ao aumento de salinidade no ambiente de sedimentação. Esta mesma tendência também foi observada para os hopanos como mesmo número de átomos de carbono em outras bacias sedimentares por p. exe. Fu Jiamo et al. (1986).

Nas amostras do poço PL-13-SP, com menores valores da razão C₂₇αααR/ C₂₉αααR esteranos, visualiza-se C₃₅>C₃₄ hopenos (Fig. 132) sugerindo uma maior contribuição de cianobactérias na composição da matéria orgânica, conforme também observado entre outros por Boon et al. (1983). Já nas amostras do poço SC-20-RS, com maiores valores da razão

 $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos, observa-se C_{35}
C $_{34}$ hopenos (Fig. 132), indicando uma maior influência de algas vermelhas na composição orgânica, de acordo com Kodner et al. (2008).

Figura 132 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos do Membro Taquaral (unidades quimioestratigráficas A-C) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano (G/ $C_{30}\alpha\beta$), $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos ($C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C_{30} a C_{35} hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

Tabela 7 - Dados de hopenos (íon m/z 367), teores de enxofre total (S) e palinofácies para amostras da Formação Irati nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. $31/30 = razão C_{31}/C_{30}$ hopenos; $32/31 = razão C_{32}/C_{31}$ hopenos; $34/33 = razão C_{34}/C_{33}$ hopenos; $35/34 = razão C_{35}/C_{34}$ hopenos; M. O. = Matéria Orgânica; NA = Não Analisado.

Unidade	Poço	Prof. (m)	31/30	32/31	34/33	35/34	S(%)	M. O.
								dominant
		125 10	_ 1	<u> </u>	<u> </u>	- 1	2.60	e Amorfa
н	PI -13-	123,10	_ 1	< 1	> 1	< 1	2,00	Amorfa
	SP	134.20	<u> </u>	_ 1	>1	< 1	2.00	Amorfa
	SC-20-	7 10	- 1	- 1	- 1	< 1	2,00	Torrestro
	RS	7,10					0,13	+ Oxidada
G	PL-13- SP	138,15	= 1	= 1	> 1	< 1	0,21	Amorfa
	SC-20- RS	13,20	< 1	< 1	> 1	< 1	0,21	Oxidada
F	PL-13- SP	140,15	Ausente s	Ausentes	Ausentes	Ausent es	0,43	Estéril
	SC-20-	21,70	< 1	< 1	< 1	< 1	0,14	Oxidada
	RS	24,30	> 1	< 1	< 1	< 1	0,18	Oxidada
E	PL-13- SP	140,70	< 1	= 1	> 1	> 1	4,10	Amorfa
		26,80	< 1	< 1	< 1	< 1	4,07	Amorfa
	SC-20- RS	29,50	> 1	> 1	> 1	< 1	2,27	Amorfa + Oxidada
D	PL-13- SP	148,60	> 1	> 1	> 1	> 1	0,40	NA
		148,80	= 1	> 1	> 1	< 1	0,61	Amorfa + Oxidada
	SC-20- RS	34,70	> 1	< 1	> 1	> 1	0,86	Amorfa + Oxidada
C	PL-13- SP	149,40	> 1	> 1	< 1	> 1	0,63	Oxidada
	SC-20- RS	35,90	= 1	< 1	> 1	< 1	0,33	Oxidada
В	PL-13- SP	153,90	= 1	> 1	< 1	> 1	0,75	Amorfa + Oxidada
	SC-20- RS	40,10	> 1	< 1	< 1	< 1	0,25	Oxidada
Α	PL-13- SP	155,70	> 1	< 1	< 1	> 1	0,14	Oxidada
	SC-20- RS	47,00	> 1	< 1	> 1	< 1	0,01	Oxidada

Fonte: A autora,

Membro Assistência

Unidade Quimioestratigráfica D

Quando são comparadas as unidades D e C no poço SC-20-RS, observa-se que estas podem ser diferenciadas por $C_{35}>C_{34}$ hopenos e $C_{27} \alpha\alpha\alpha R < C_{29} \alpha\alpha\alpha R$ esteranos na Unidade D e $C_{35}< C_{34}$ hopenos e $C_{27} \alpha\alpha\alpha R = C_{29} \alpha\alpha\alpha R$ esteranos na

Unidade C (Fig. 133), sugerido uma maior influência de cianobactérias na composição orgânica da Unidade D e maior contribuição de algas vermelhas na Unidade C. A associação do C₃₅ hopenos e do C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos as cianobactérias já foi anteriormente proposta por Boon et al. (1983) e a predominância de C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R entre os C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R - C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos foi previamente relacionada a algas vermelhas por Kodner et al. (2008).

Já no poço PL-13-SP, as unidades D e C se distinguem pelos hopenes C31=C30, C34>C33 e C35<C34 na Unidade D e C31>C30, C34<C33 e C35>C34 na Unidade C (Fig. 133), indicando que a Unidade D foi depositada em um ambiente com maior salinidade e que a matéria orgânica da Unidade C teve uma maior influência de bactérias heterotróficas. A maior salinidade do ambiente durante a deposição da Unidade D está refletida pelo maior valor da razão G/C₃₀αβ hopano. Já a maior contribuição de bactérias heterotróficas na composição orgânica da Unidade C está expressa pelos menores valores de COT e IH e pela maior proporção relativa de matéria orgânica oxidada (Fig. 133 e Tab. 7). Como observado no Membro Taquaral, as maiores concentrações relativas de C₃₁ hopenes parecem estar associadas a ambientes mais ricos em oxigênio, com a ocorrência massiva de bactérias heterotróficas que retrabalham os diferentes tipos de matéria orgânica (MENDONÇA FILHO et al., 2013). Já as maiores proporções relativas de C₃₄ hopenos parecem estar ligadas a ambientes com maior salinidade. Estas mesmas tendências, a associação do C₃₁ hopenos com bactérias heterotróficas e C₃₄ hopenos com a hipersalinidade do ambiente, já foram anteriormente observadas nos hopanos de amostras de outras bacias sedimentares, respectivamente por Mendonça Filho et al. (2013) e Fu Jiamo et al. (1986).

Figura 133 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos dos membros Taquaral e Assistência (unidades quimioestratigráficas C e D, respectivamente) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (G/ C₃₀ $\alpha\beta$), C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/ C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos (C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/ C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C₃₀ a C₃₅ hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

Unidade Quimioestratigráfica E

O C₃₁ predomina na base, mas gradativamente o C₃₀ aumenta para o topo onde passa a predominar no intervalo com teores de carbono orgânico total superiores a 6%, teores de enxofre total acima de 4% e valores do índice de hidrogênio superiores a 400 mgHC/gCOT assim como maior proporção de matéria orgânica fluorescente (Fig.134 e Tab. 7). Aparentemente este comportamento poderia estar relacionado a uma menor influência de bactérias heterotróficas e maior influência de bactérias anaeróbicas sulfato-redutoras no topo da Unidade E. A associação da predominância do C₃₀ hopeno com a influência de bactérias anaeróbicas foi sugerida, p. ex. por Franco et al. (2016).

Comparada com a Unidade D, a Unidade E mostra menor proporção de C₃₄ em relação a C₃₃ hopenos e valores menores da razão gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano, principalmente em direção ao topo, (Fig.134), o que reforça as evidências de que o topo da Unidade E tenha sido depositada em ambiente de menor salinidade, bem como a proporção relativa de C₃₄ hopenos esteja relacionada as variações de salinidade do ambiente, como sugerido para os C₃₄ hopanos por outros autores em diferentes bacias sedimentares (p. exe. FU JIAMO et al, 1986).

Figura 134 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas D e E) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (G/C₃₀ $\alpha\beta$), C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos (C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C₃₀ a C₃₅ hopenos.





Unidade Quimioestratigráfica F

Nesta unidade, no poço PL-13-SP, não foram detectados os hopenos (Fig. 135), o que pode estar relacionada a ausência dos organismos precursores destes compostos na matéria orgânica.

No poço SC-20-RS, esta unidade é separada do topo da Unidade E, pelo aumento da proporção relativa dos C₃₁ hopenos. (Fig. 135). Esta tendência, juntamente com os muito baixos valores do carbono orgânico total e do índice hidrogênio e a predominância de matéria orgânica oxidada (Fig. 135 e Tab. 7), são características de uma maior influência de bactérias heterotróficas e menor influência de bactérias sulfato-redutoras na composição orgânica, da Unidade F. Esta mesma característica dos hopenos também foi observada nas amostras das unidades A, B e C no poço SC-20-RS e na Unidade A do poço PL-13-SP, igualmente depositadas em condições óxicas, o que reforça a ideia de que a ocorrência de bactérias heterotróficas seja a responsável pelas altas proporções relativas de C₃₁ hopenos, como sugerido por Mendonça Filho et al. (2013) em outra bacia sedimentar. Figura 135 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas E e F) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano (G/ $C_{30}\alpha\beta$), $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos ($C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C_{30} a C_{35} hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

Unidade Quimioestratigráfica G

A característica principal desta unidade, quando comparada com a Unidade F, é predominância dos C₃₄ sobre os C₃₃ hopenos (Fig. 136). A coincidência do aumento das proporções relativas de C₃₄ hopenos e gamacerano (Fig. 136) indicam que Unidade G foi depositada em um ambiente com maior salinidade do que a Unidade F, bem como corrobora a proposta de que as maiores proporções relativas de C₃₄ hopenos parecem estar ligadas a ambientes com maior salinidade, como o caso da Unidade D. Embora seja uma sequência hipersalina como a Unidade D, a composição de sua matéria orgânica tem possivelmente menor influência de cianobactérias, o que explicaria a mudança de predominância do C₃₅ para o C₃₄ hopenos (comparar figs. 134 e 136).

À semelhança da Unidade F, no poço SC-20-RS, os compostos C₃₁ hopenos ocorrem em abundância relativamente alta o que está possivelmente associado a grande influência de bactérias heterotróficas (Mendonça Filho et al., 2013), refletindo os igualmente baixos valores de COT, IH e a falta de fluorescência da matéria orgânica (Fig. 136 e Tab. 7).

Figura 136 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas F e G) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano (G/ $C_{30}\alpha\beta$), $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos ($C_{27}\alpha\alpha\alpha R/ C_{29}\alpha\alpha\alpha R$) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C_{30} a C_{35} hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

Unidade Quimioestratigráfica H

No poço SC-20-RS, a Unidade H é distinguida da Unidade G pelas menores quantidades dos C₃₄ em relação ao C₃₃ hopenos (Fig. 137). Esta configuração acompanhada pela diminuição da proporção relativa do gamacerano reforça as evidências de que a Unidade H tenha sido depositada em um ambiente menos salino.

Apesar da Unidade H, no poço PL-13-SP ser caracterizada por uma sedimentação mista, nas amostras mais argilosas como é o caso da amostra apresentada na figura 137, não é notada nenhuma diferença da distribuição dos hopenes em relação a amostra de calcário da Unidade G, eliminando assim, o fator litológico para a predominância dos C₃₄ hopenos. Esta predominância se deve possivelmente a elevada salinidade do ambiente, como sugere a alta proporção relativa do gamacerano em ambas as unidades (Fig. 137). Autores como Fu Jiamo et al (1986), observaram altas proporções relativas de C₃₄ hopanos juntamente com altas quantidades relativas de gamacerano em ambientes hipersalinos, o que reforça a interpretação acima mencionada.

Da base para o topo da Unidade H observa-se uma diminuição da proporção dos C₃₂ e C₃₅ hopenos em relação ao C₃₀ e um aumento dos valores de carbono orgânico total, teores de enxofre total e da razão hopanos/esteranos (Fig. 138 e Tab. 7) o que sugere um aumento da concentração de matéria orgânica de origem bacteriana, especificamente do tipo anaeróbicas sulfato redutoras (FRANCO et al. 2016), e uma diminuição de matéria orgânica algálica e cianobactérias. Isto poderia explicar os altos valores do índice de hidrogênio e a predominância de matéria orgânica amorfa fluorescente, tanto na base quanto no topo da unidade. Figura 137 - Hopenos (íon m/z 367) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas G e H) nos poços SC-20-RS e PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano (G/C₃₀ $\alpha\beta$), C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos (C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ R/C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C₃₀ a C₃₅ hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 138 - Hopenos (ion m/z 367) de extratos orgânicos dos Membro Assistência (Unidade quimioestratigráfica H) no poço PL-13-SP. Também estão ilustrados os dados de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI), índice de hidrogênio (IH) e das razões gamacerano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano (G/ $C_{30}\alpha\beta$), $C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos ($C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$) e hopanos/esteranos (Hop/Est). De 30 a 35 = C_{30} a C_{35} hopenos.



Fonte: A autora, 2017.

5.8.2 – <u>Distribuição dos Biomarcadores Insaturados da Série neohop-13(18)-enos</u> (m/z 191)

A razão entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17α 21β hopanos (C₂₇, C₂₉ e C₃₀) mostram sua maior abundância relativa nos intervalos onde os teores de carbono orgânico e os valores do índice de hidrogênio são mais elevados, como sejam a unidade B no Membro Taguaral (Fig. 139), e as unidades E e H no caso do Membro Assistência (Figs. 140-143). No caso específico do Membro Assistência, no entanto, os maiores valores destas razões são observados no folhelho betuminoso superior (Figs. 140-143), o que pode sugerir um maior relacionamento com um ambiente um pouco menos redutor, provavelmente disóxico. Esta distribuição dos hopenes somente foi observada nos estados do Rio Grande do Sul (poços SC-20-RS e HV-31-RS Figs. 144 e 145) e São Paulo (poço PL-13-SP, Fig. 146) com matéria orgânica termicamente muito pouco evoluída, o que pode ser confirmado pelos valores mais altos das razões C210a/C21Ba, C23aa/C23Ba e $C_{24}\alpha\alpha/C_{24}\beta\alpha$ terpanos tricíclicos, maiores proporções relativas de C_{27} (17 β), $C_{29}\beta\alpha$, $C_{30}\beta\alpha$ e $C_{31}\beta\alpha$ hopanos, valores da razão $C_{31}\alpha\beta$ (22S/22R) homohopanos <<1.0 bem como valores muito baixos da razão C₂₉ααα (20S/20R) esteranos (Figs. 147 e148). Já no poço 05-SM-PR, localizado no estado do Paraná, não foi detectada a presença de hopenes (Fig. 149), o que é atribuído ao maior efeito térmico nesta área conforme sugerido pelos valores mais baixos das razões $C_{21}\alpha\alpha/C_{21}\beta\alpha$, $C_{23}\alpha\alpha/C_{23}\beta\alpha$ e C₂₄ $\alpha\alpha$ /C₂₄ $\beta\alpha$ terpanos tricíclicos, menores proporções relativas de C₂₇ (17 β), C₂₉ $\beta\alpha$, $C_{30}\beta\alpha \in C_{31}\beta\alpha$ hopanos, valores da razão $C_{31}\alpha\beta$ (22S/22R) homohopanos >1,0 bem como valores maiores da razão C₂₉ααα (20S/20R) esteranos (Figs. 147 e 148). Este fato, juntamente com a aparente ausência de intrusões (gneas (CPRM, 1986), sugere um maior soterramento da Formação Irati nesta área, quando comparada com aquelas estudadas nos setores sul e norte da Bacia do Paraná.

Figura 139 – Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Taquaral (unidades quimioestratigráficas A-C) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 140 - Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas D e E) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 141 - - Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas E e F) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 142 - Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas F e G) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 143 - Hopanos e Hopenos, em azul, (íon m/z 191) de extratos orgânicos do Membro Assistência (unidades quimioestratigráficas G e H) nos poços SC-20-RS e PI-13-SP. São destacados os valores de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e índice de hidrogênio (IH) para cada uma das amostras. G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 144 – Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17 α 21 β hopanos (C₂₇, C₂₉ e C₃₀) para amostras da Formação Irati no poço HV-31-RS.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 145 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos $17\alpha 21\beta$ hopanos (C₂₇, C₂₉ e C₃₀) para amostras da Formação Irati no poço SC-20-RS.



Fonte: A autora, 2017.



Figura 146 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17 α 21 β hopanos (C₂₇, C₂₉ e C₃₀) para amostras da Formação Irati no poço PL-13-SP.

Fonte: A autora, 2017.

Figura 147 – Terpanos tricíclicos e tetracíclicos, hopanos, hopenos, em azul, (ion m/z 191) e esteranos (ion m/ 217) de extratos orgânicos do Membro Assistência (Unidade quimioestratigráfica E) nos poços 05-SM-PR e SC-20-RS. 368 = C₂₇ hopeno; 396= C₂₉ hopeno; 410= C₃₀ hopeno; G= C₃₀ gamacerano.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 148 – Relação entre os valores das razões neohop-13(18)-enos (C₂₇; C₂₉ e C₃₀)/ (C₂₇Tm; C₂₉ e C₃₀) αβ hopanos e C₃₁ αβ (S/R) hopanos para os extratos orgânicos da Formação Irati nos poços HV-31-RS, SC-20-RS, 05-SM-PR e PL-13-SP.



Fonte: A autora, 2017.

Figura 149 - Dados de carbono orgânico total (COT), índice de hidrogênio (IH), resíduo insolúvel (RI) e das razões entre os neohop 13(18)-enos e os respectivos 17 α 21 β hopanos (C₂₇, C₂₉ e C₃₀) para amostras da Formação Irati no poço 05-SM-PR.



Fonte: A autora, 2017.
CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estratigrafia química

Foram estabelecidos novos parâmetros geoquímicos para correlações regionais de detalhe da Fm. Irati e revisitação dos ambientes sedimentares inferidos.

Na Fm. Irati foram identificadas oito unidades quimioestratigráficas. Cada uma delas apresenta características geoquímicas próprias, refletindo modificações na concentração e composição da matéria orgânica, oriundas das variações químicas e físicas ocorridas no meio deposicional.

A sedimentação das unidades A, C e F teve lugar em um ambiente marinho raso com salinidade normal, predominantemente óxico, inadequado a preservação da matéria orgânica.

As unidades B e E caracterizam inundações marinhas com melhoria na estratificação da coluna d'água, o que possibilitou uma maior concentração e preservação de matéria orgânica rica em hidrogênio. Os dados de biomarcadores e de palinofácies indicam uma forte contribuição de microplâncton marinho na composição da matéria orgânica.

A restrição do meio deposicional aumentou a taxa de evaporação e, em decorrência, ainda uma diminuição de profundidade e aumento da salinidade. Os dados de biomarcadores e os sedimentológicos indicam um ambiente hipersalino para as unidades D e G.

Uma nova restrição do ambiente deposicional, em um contexto semiárido, com períodos secos e húmidos, causou o aumento da salinidade e, temporariamente nos períodos mais húmidos, a estratificação da coluna d'água. O aumento da anoxia provocou a extinção dos organismos saprófagos, possibilitando uma maior preservação da matéria orgânica rica em hidrogênio, principalmente bactérias (Unidade H).

Rochas geradoras

Neste estudo, verificou-se que o enriquecimento de matéria orgânica com potencial gerador significativo ocorre em diferentes intervalos da Fm. Irati analisada, dependendo de sua ocorrência geográfica. No Estado do Rio Grande do Sul (poços HV-31-RS e SC-20-RS), altas concentrações de matéria orgânica de boa qualidade para a geração de hidrocarbonetos líquidos foram identificadas apenas nos folhelhos betuminosos da Unidade quimioestratigráfica E. Já nos estados do Paraná (poço 05-SM-PR) e São Paulo (poço PL-13-SP), os níveis com concentração de matéria orgânica rica em hidrogênio correspondem aos folhelhos betuminosos das unidades quimioestratigráficas E e H. A evolução térmica da matéria orgânica destes intervalos de folhelhos betuminosos, sem considerar o efeito térmico das intrusões de diabásio, apenas alcançou o nível correspondente a 0,4% de refletância de vitrinita equivalente nos estados do Rio Grande do Sul e São Paulo, e 0,5% de refletância de vitrinita equivalente

Indícios de óleo

Foram reconhecidos com precisão os intervalos geradores da Fm. Irati que deram origem aos indícios de óleos estudados. Os indícios de óleo do Estado de Santa Catarina (região de Criciúma) possivelmente foram gerados a partir da matéria contida nos folhelhos betuminosos da Unidade quimioestratigráfica E, enquanto a matéria orgânica contida nos folhelhos betuminosos da Unidade quimioestratigráfica H é considerada a rocha geradora dos hidrocarbonetos líquidos do Estado de São Paulo (região da fazeda Betumita).

Estratigrafia de sequências

Foi possível reconhecer três sequências de 4^a ordem, cujos limites são estabelecidos por rebaixamentos do nível do mar e a inversão da tendência transgressiva para a regressiva marcada por superfícies de inundação máxima. Cada sequência assim marcada tem dois tratos de sistema: um inferior, transgressivo, e outro superior, de nível de mar alto. Semelhantes àquelas definidas por Araújo (2001), no

entanto com diferença de posicionamento da superfície de inundação máxima da primeira sequência.

Terpanos tricíclicos e tetracíclicos e hopenos

Foram propostas razões de biomarcadores tricíclicos, tetracíclicos e hopenos para correlações estratigráficas de maior detalhe.

Os valores maiores da razão $C_{20}/C_{21}\beta\alpha$ tricíclicos foram constatados nas amostras de carbonatos (unidades quimioestratigráficas D e G).

Os folhelhos betuminosos com maiores teores de enxofre (Unidade quimioestratigráfica E) apresentaram os maiores valores das razões entre os isômeros $\alpha\alpha e \beta\alpha$ tricíclicos e C₂₄/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos.

Os valores das razões C₂₄ tetracíclico/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos e C₃₄/C₃₃ hopenos são mais elevados nos ambientes hipersalinos (unidades quimiestratigráficas D, G e H, esta última apenas no estado de São Paulo).

Nas amostras com valores das razões C₂₇ $\alpha\alpha\alpha R/C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha R$ esteranos e hopanos/esteranos inferiores a 1, características que podem indicar a influência de cianobactérias (unidades quimiestratigráficas A, B, C, D e E, apenas no poço PL-13-SP, no Estado de São Paulo), observaram-se altos valores das razões C₂₄ tetracíclico/C₂₃ $\beta\alpha$ tricíclicos, C₃₂/C₃₁ e C₃₅/C₃₄ hopenos.

A alta concentração de oxigênio parece ser a responsável pelos mais elevados valores da razão C₃₁/C₃₀ hopenos (unidades quimioestratigráficas A, B, C, D, F, G e H). As unidades B, D, G e H apenas no Rio Grande do Sul, onde foram observados menores valores de carbono orgânico total e índice de hidrogênio.

Os mais elevados valores das razões C₂₇ hopeno/ C₂₇ $\alpha\beta$ hopano, C₂₉ hopeno/ C₃₀ $\alpha\beta$ hopano foram verificados nos folhelhos betuminosos com menores teores de enxofre (Unidade quimioestratigráfica H).

As unidades quimioestratigráficas apresentaram contrastes marcantes na distribuição dos compostos tri e tetracíclicos, o que auxiliou no reconhecimento da influência de mudanças ambientais no comportamento destes compostos. Estas constatações, foram úteis para a identificação da rocha geradora dos indícios de óleo das regiões de Criciúma e da Fazenda Betumita e poderão ser utilizadas em futuros

estudos de correlação óleo-rocha geradora e óleo-óleo. A vantagem de utilização dos terpanos tri e tetracíclicos está relacionada, principalmente, a sua maior resistência a biodegradação e ao efeito térmico, quando comparados aos terpanos pentacíclicos.

O estudo dos hopenos e dos isômeros menos resistentes a evolução térmica poderá ser empregue em estratigrafia química, em intervalos termicamente pouco evoluídos. Nestes casos, podem permitir sua utilização em estudos quimioestratigráficos de alta resolução e não apenas o seu comportamento relacionado a evolução térmica, mas sim às fácies em que se encontram.

Trabalhos Futuros

Para maior acurácia do trabalho realizado sugere-se as seguintes etapas: a análise de δ^{13} C dos biomarcadores saturados e insaturados para corroborar as hipóteses sugeridas; o estudo dos biomarcadores aromáticos para maior entendimento da variação destes compostos com as mudanças paleoambientais e a correlação de um maior número de poços, em áreas ainda não estudadas com o objetivo de verificar se o comportamento dos biomarcadores e da palinofácies se mantém ao longo da bacia.

REFERÊNCIAS

- ADE, M.V.B. 1999. Petrologia Orgânica de carvões e pelitos gonduânicos na borda nordeste da Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul-Brasil. Porto Alegre. 128 p.
 Tese de doutoramento em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ALLARD B., RAGER M.-N., TEMPLIER J. (2002) Occurrence of high molecular weight lipids (C80+) in the trilaminar outer cell walls of some freshwater microalgae. A reappraisal of algaenan structure. *Org. Geochem.* 33, 789–801.
- ALEXANDER, R., KAGI, R. AND WOODHOUSE, G. W. (1981) Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 235–50.
- ALFERES, C.L.F. A geoquímica orgânica da Formação Irati na área de São Mateus do Sul, Paraná. 2007. 99 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ALFERES, C.L.F., RODRIGUES, R., PEREIRA, E., 2011. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. Geoquímica Brasiliensis 25, 47-54.
- AL-AMERI T.K., AL-NAJAR T.K., BATTEN D.J., 2001. Palynostratigraphy and palynofacies indications of depositional environments and source potential for hydrocarbons: the mid Cretaceous Nahr Umr and lower Mauddud formations Iraq. *Cretaceous Research*, **22**(6):735-742.
- AMARAL, S.E. (1967). Contribuição ao conhecimento geológico, petrográfico e sedimentológico da Formação Irati, no Estado de São Paulo. São Paulo. 136 p.
 Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de Sao Paulo.
- AMARAL S.E. 1971. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim Instituto de Geociências e Astronomia*, **2**:8–81.

- ANDRADE, S.M. & SOARES P.C. 1971. Geologia de semidetalhe do centro leste do estado de São Paulo. Ponta Grossa: Petrobras/DESUL, 407 p. (Relatório Interno).
- AQUINO NETO F. R., RESTLE A.. CONNAN J., ALBRECHT P. and OURISON, G. (1982) Novel tricyclic terpanes (Clpl C& in sediments and petroleums. *Tetrahedron Let!*. 23,202?-.2030.
- AQUINO NETO F. R., TRENDEL J. M., RESTLE A,, ALBRECHT P. and CONNAN J. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In *Advances in Organic Geochemisrrl, 1981 teds.* M, BJOR~Y *et al.),* pp. 659-667. Wiley.
- AQUINO NETO F. R. (1986) Preferred fragmentation induced by degree of substitution and stereochemical effects on the mass spectra of tricyclic terpanes. In *Advances in Mass Spectrometj (ed.* J. F. D. TEDD): Part B. Proc. 10th Intl. Mass Snect. Conf. Chi-Chester, pp. 1349-1350: J. Wiley & Sons, 1986.
- AQUINO NETO F. R., TRIGFIIS J., AZCVEDO D. A., RODRIGUES R. AND SIMONEIT
 B. R. T. (1989) Organic geochemistry of geographically unrelated tasmanites.
 Paper presented at *the 14th International Meeting on Organic Geochemistry,* Paris, France.
- ARTHUR M.A., Sageman B.B. 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22:499-551.
- ARAÚJO, L. M.; TRIGÜIS, J. A. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas nas rochas geradoras da Formação Irati/Membro Assistência. Curitiba: Petrobras. E&P. NEXPAR.GEINT, 1996. 2 v. il. Relatório técnico.
- ARAÚJO, L.M., TRIGÜIS, J.A., CERQUEIRA, J.R., DA S. FREITAS, L.C., 2000. The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil, In: Mello, M.R., Katz, B.J. (eds.), Petroleum systems of South Atlantic margins. AAPG Memoir 73, pp. 377-402.
- ARAÚJO, L.M. 2001. Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Deposicionais do Irati. Tese

de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 307 p.

- ARAÚJO, L.M, RODRIGUES, R. E., SCHERER, C.M.S., 2001. Sequências Deposicionais Irati: Arcabouço Químio-Estratigráfico E Inferências Paleoambientais. Correlação de Sequências Paleozoicas Sul-Américas (J. H. G. Melo & G. J. S. TERRA, eds.) CIÊNCIA-TÉCNICA-PETRÓLEO. Seção Exploração de Petróleo, n°20, nov. 2001.
- BARBOSA, O. & ALMEIDA, F. F. M. 1948. Nota Sobre a Estratigrafia da Série Tubarão no Estado de São Paulo. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, 21, n. 1, p. 65-68.
- BARBOSA, O. & GOMES, F. A. 1958. Pesquisa de Petróleo na Bacia de Corumbataí,
 Estado de São Paulo. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia DNPM, n.
 171, 40 p.
- BATTEN D.J. 1996. Palynofacies and palaeoenvironmental interpretation. *in:* JansoniusJ. & McGregor D.C. (eds.) *Palynology: principles and applications* volume 3, p. 1011-1064.
- BATTEN D.J. 1982A. Palynofacies and salinity in the Purbeck and Wealden of southern England. *in*: Banner F.T. & lord A.R. (eds.) *Aspects of Micropalaeontology*, p. 278-308.
- BAUDIN F., TRIBOVILLARD N., LAGGOUN-DÉFARGE F., LICHTFOUSE E., MONOD
 O., GARDIN S. 1999. Depositional environment of a Kimmeridgian carbonate
 `black band' (Akkuyu Formation, south-western Turkey). *sedimentology*, **46**:589-602.
- BEURLEN, K. (1953). Estratigrafia e paleogeografia das formações gonduânicas no sul do Brasil. Notas Preliminares em Estratigrafia, DNPM, DGM, v.59, 10 p.
- BECKER JR. Crude oil waxes, emulsions and asphaltenes. PennWell books, Tulsa, 1997.
- BIGARELLA, J.J. 1971. Geologia da Formação Irati. In: Simpósio sobre ciência e tecnologia do xisto, Curitiba, 1971. Conferência da Academia brasileira de ciências, Rio de Janeiro79 p.

- BOULTER, M.C., RIDDICK, A., 1986. Classification and analysis of palyno debris from the Palaeocene sediments of the Forties Field. Sedimentology 33, 871–886.
- BOON J. J., HINES H., BURLINGAME A. L., KLOK J., RIJPSTRA W. I. C., DE LEEUW
 J. W., EDMUNDS K. E. AND EGLINTON G. (1983) Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjor~y M. *et al.)*, pp. 207 227. Wiley, Chichester.
- BRAY, E. E. AND EVANS, E. D. (1961) Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2–15.
- BRASSELL, S. C., WARDROPER, A. M. K., THOMPSON, I. D., MAXWELL, J. R. AND EGLINTON, G. (1981) Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, 290, 693–6.
- BURJACK, M.I.A. 1984. Caracterização da matéria orgânica dispersa nos sedimentos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná. Porto Alegre. 209 p.
 Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BURLINGAME, A. L., HAUG, P., BELSKY, T. AND CALVIN, M. (1965) Occurrence of biogenic steranes and pentacyclic triterpanes in an Eocene shale (52 million years) and in an early Precambrian shale (2.7 billion years): a preliminary report. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 54, 1406–12.
- BROOKS, J. D., GOULD, K. AND SMITH, J. W. (1969) Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, 222, 257–9.
- BROOKS, J. Organic maturation of sedimentary organic matter and petroleum exploration: a review. Separata de: BROOKS, J. (Ed.). Organic maturation studies and fossil fuel exploration. San Francisco: Academic Press, 1981. p. 1-37.
- BURNS, S.J.; MACKENZIE, J.A.; VASCONCELOS, C. 2000. Dolomite Formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic. Sedimentology, v. 47p.49-61.
- CARDOSO T.R.M. 2010. Registro marinho no Membro Taquaral (Formação Irati), Permiano Superior da Bacia do Paraná, Brasil. *In*: Simpósio Brasileiro de Paleobotânica e Palinologia, 13., 2010. Salvador. *Resumos*, p. 143

- CASSANI, F.; GALLANGO, O.; TALUKDAR, S.; VALLEJOS, C.; EHRMANN, U. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. Org. Geochem. 1988, 13, 73–80.
- CAORSI, J. H. E GONI, J. (1958), Geologia Vruguaya: Inst. Geol. dei Vruguay, Bol. 37, Montivideo.
- CAETANO C. M. Estratigrafia Química na Formação Palermo, Borda Leste da Bacia do Paraná, Estado do Paraná. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- CALVIN, M. 1969. Chemical Evolution. Clarendon Press (Oxford, UK): 88.
- CALVERT S.E., Pedersen T.F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1-2):67-88.
- CALARGE, L.M., MEUNIER, A., FORMOSO, M.L.L. 2003 A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite. Journal of South American Earth Sciences, 16:187–198.
- CANFELD D.E. 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114(3-4):315-329.
- CARROLL A.R., Bohacs K.M. 2001. Lake-type controls on petroleum source rock potential in nonmarine basins. *AAPG Bulletin*, 85(6):1033-1053.
- CARDOSO T.R.M. 2010. Registro marinho no Membro Taquaral (Formação Irati), Permiano Superior da Bacia do Paraná, Brasil. *In*: Simpósio Brasileiro de Paleobotânica e Palinologia, 13., 2010. Salvador. *Resumos*, p. 143
- CERQUEIRA, J.R., Santos Neto, E.V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: 3° Congresso Brasileiro do Petróleo, Rio de Janeiro, p. TT-73.
- CERQUEIRA, J.R., Santos Neto, E.V., 1990. Caracterização geoquímica das rochas geradoras de petróleo da Formação Irati e dos óleos a ela relacionados, Bacia do Paraná. In: 2º Congresso Latinoamericano de Geoquímica Orgânica, Venezuela, p. 26.

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

COMBAZ, A. Les palynofaciès. *Revue de Micropaléontologie*, v. 7, p. 205-218, 1964.

- CONNAN, J., BOUROULLEC, J., DESSORT, D., ALBRECHT, P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sab- kha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. Org. Geochem. 10, 29±50.
- CONNAN, J. AND D. DESSORT, 1987, Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32-C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments Organic Geochemistry, v. 11, p. 103-113.
- CORNFORD C., RÜLLKÖTTER J., WELTE D. 1980. A synthesis of organic petrographic and geochemical results from DSDP sites in the eastern central North Atlantic. *Phys. Chem. Earth*, **12**:445-453.
- CORRÉA, L.M.S.A., Pereira, E, 2005. Estudo da distribuição das intrusões mesozoicas e sua relação com os sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. In: Simposio de Vulcanismo e Ambientes Associados, 3, Cabo Frio. *Anais* ..., Cabo Frio: [s.n.].v. 1, p.21-26.
- COUTINHO, J.M.V., Rodrigues, E.P., Shiguemitsu, A., de Oliveira, M.C.B., 1982. "Ash fall" Permeano na Bacia do Paraná. Congreso Latinoamericano de Geologia, Buenos Aires: Resumenes, p. 127.
- COUTINHO, J.M.V., Hachiro, J., Coimbra, A.M., dos Santos, P.R., 1991. Ash fallderived vitroclastic tuffaceous sediments in the Permian of the Paraná Basin and their provenance. In: Ulbrich, H., Rocha-Campos, A.C. (Eds.), 7th International Gondwana Symposium, São Paulo: Proceedings, pp. 147–160.
- COUTINHO, J.M.V., Hachiro, J., 2005. Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of Permian ash-carrying deposits in the Paraná Basin. Revista do Instituto de Geociências 5, 29–39.
- CHAVES, H.A.F.; REZENDE, J. & PORTO ALEGRE, H. K. (1988). Geoestatística aplicada à pesquisa do xisto, Formação Irati, São Mateus do Sul, Paraná.
 Boletim Técnico da Petrobras, 2(2/4): 209-215.

- CHICARELLI, M. I.; Aquino Neto, F. R.; Albrecht, P. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 1988, 52, 1955-1959.
- CHIARADIA, C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. Química Nova, v. 31, p. 623-636, 2008.
- CHOWDHURY, A.H. & NOBLE, J.P.A., Organic Carbon and Pyrite Sulphur Relationships As Evidences of Bottom Water Conditions of Sedimentation, Albert Formation Fine-Grained Lacustrine Sediments, New Brunswick, Canada, Marine and Petroleum Geology, 13, pp. 79-90, 1996.
- CPRM, 1986. Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná: Integração geológica e Avaliação Econômica. Relatório Final de Pesquisa. CPRM internal report.
- DA SILVA, Z.C.C. & CORNFORD, C. (1985). The Kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. Organic Geochemistry, v.8, n. 6, p.399-411.
- DAMAZIO, S.J. Goquimica Orgânica da Formação Irati, na área Norte de São Mateus do Sul, PR, 2002, 60p. Trabalho de Conclusão de curso. Graduação em Geologia) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- DAEMON, R.F & Quadros L.P. 1979. Bioestratigrafia do Neopaleozoico da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 24, Brasileiro, 1970.
 Anais...Brasileiros: SBG, p. 359-412.
- DEMAISON G.J., Moore G.T. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. AAPG Bulletin, 64(8):1179-1209.
- DETTMANN, M. E. Upper Mesozoic microfloras from southeastern Australia. *Proceedings of the Royal Society of Victoria*, N.S. Melbourne, v. 77, n. 1, p. 1-148, 1963.
- DELLA FÁVERA, J. C; ROSSET, E. L.; GUZZO, J.; MATSUDA, N.; SOARES, U.M.;
 HASHIMOTO, A.T.; ALVES, D.B., CASTRO, J.C.; AZMBUJA, N.C.;
 RODRIGUES, R. 1992. Estratigrafia de Sequências da Formação Pendência,
 Bacia de Potiguar.

DELLA FÁVERA, J.C. Fundamento de Estratigrafia Moderna – EdUERJ, 263p. (2001).

- DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSELL S.C., EGLINTON G. 1978. *nature*, **272**:216-222.
- DU TOIT, A. L. A geological comparison of South America with South Africa. Washington: Carnegie Institution, 1927. 157 p. (Carnegie Institution of Washington publication, 381).
- DURAND B. 2003. A History of Organic Geochemistry. Rev. iFP.- Oil & Gas science and Technology, 58(2):203-231.
- DUARTE L. A. Dados de Carbono Orgânico Total e de Pirólise na Formação Irati, área de São Sepé (RS), poço SS-03-RS. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- EKWEOZOR, C. M.; Strausz, O. P. Tricyclic terpanes in theAthabasca oil sands: Their geochemistry. In Advances in OrganicGeochemistry 1981: International Conference Proceedings; Bjorøy, M.,Albrecht, P., Cornford, C., de Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E.,Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkötter, J., Speers, G., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 1983; pp 746–766.
- EGLINTON, G., AND R. J. HAMILTON. 1963. The distribution of alkanes. *Chemical Plant Taxonomy,* Academic Press (London): 187–217.
- EGLINTON, G., AND R. J. HAMILTON. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science 156:1322–1335.
- EGLINTON, G. AND CALVIN, M. (1967) Chemical fossils. *Scientific American*, 216, 32–43.
- ENSMINGER, A., ALBRECHT, P., OURISSON,G., TISSOT, B., 1977. "Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris basin)". In Campos, R. and Goni, J. eds, *Advances in Organic Geochemistry* 1975, Enadimsa, Madri, pp. 45-52.
- ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., AND PAULET, J., 1977, Méthode rapide de caractérization dês roches mères, de leur potenciel pétrolier et de leur degree d'évolution, *Rev. Inst. Français Pétrol.* 32: 23-43.

- ESPITALIÉ, J. 1984. Geochemical Logging, in K. J. Voorhees, ed., Analytical Pyrolysis-Techniques and applications: Boston Butterworth, p. 276-304.
- ETGETON, V.R. 1997. Aplicação de conceitos da estratigrafia de sequências ao intervalo permiano-eotriássico da Bacia do Paraná, na região do nordeste do Rio do Sul – Brasil. Porto Alegre, 137 p. Dissertação de mestrado em geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- EUZEBIO, R. S. Caracterização Geoquímica dos Folhelhos da Formação Irati no Poço SP-60-PR, Sapopema, PR, 2016.
- FISCHER W. W., SUMMONS R. E. AND PEARSON A. (2005) Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe. *Geobiology* **3**, 33-40.
- FAURE, K. & COLE, D. (1999). Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Fakiand Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v.152, p.189-213.
- FABRIS de Matos, S.L., 1999. História deposicional e idade do intervalo portador de carvão da Formação Rio Bonito, Permiano da Bacia do Paraná no depósito de carvão Candiota, RS. Ph.D. Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 158 pp.
- FABRIS de Matos, S.L., Yamamoto, J.K., Hachiro, J., Coimbra, A.M., 2000. Tonsteins da Formação Rio Bonito no depósito de carvão Candiota, RS. Revista Brasileira de Geociências 30, 679–684.
- FABRIS de Matos, S.L., Yamamoto, J.K., Riccomini, C., Hachiro, J., Tassinari, C.C.J.,
 2001. Absolute dating of Permian ash fall in the Rio Bonito Formation, Paraná
 Basin, Brazil. Gondwana Research 4, 421–426.
- FELICISSIMO JR., J. (1940). Xistos pirobetuminosos e arenitos asfálticos no Estado de São Paulo. Boletim do Instituto de Geografia e Geologia, São Paulo, v.27, p.255-280.

- FERREIRA, J.C.; CERQUEIRA, J.R; FROTA, E.S.T. 1994. Processo não convencional de geração e migração de petróleo e suas implicações exploratórias. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/CEGEQ, 66 P. (Relatório Interno).
- FERREIRA, J. T. S.; SILVA H. P.; KELLNER, A. W. 2006. Saúde e Ambiente em Revista, Duque de Caxias, v.1, n.1, p.01-07, jan-jun 2006.
- FIGUEIREDO FILHO P.M. 1971. A faciologia do Grupo Passa Dois no Estado do Rio Grande do Sul. Ver. Bras. De Geoc., São Paulo. SBG. 2(4): 216-235.
- FU JIAMO, SHENG GUOYING, PENG PINGAN, S.C. BRASSELL, G. EGLINTON, AND JIANG JIGANG, 1986, Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China, *in* D. Leythaeuser and J. Rullkotter, eds., Advances in Organic Geochemistry 1985: Oxford, Pergamon Press, p. 119-126.
- FRANÇA, A. B. POTTER P. E. Estratigrafia, Ambiente Deposicional e Análise de Reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (parte 1) Boletim de Geociências da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 2 (2/4): 147-191, abr./dez. 1988.
- FRANCO, N.; MENDONÇA FILHO, J.G.; SILVA, T.F.; STOJANOVIĆ, K.; FONTANA, L.F.; CARVALHAL-GOMES, S.B.V.; SILVA, F.S.; FURUKAWA, G.G. Geochemical characterization of the hydrous pyrolysis products from a recent cyanobacteria-dominated microbial mat. Geologica Acta, Vol.14, N^o 4, December 2016, 385-401.
- FÚLFARO, V. J; GAMA JR., E. G., SOARES, P. C., 1980, *Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná*, São Paulo. Paulipetro. p.155 (Relatório BP 008/80).
- GAMA, JR.; PERINOTTO, J.A.J. 1992. Considerações Sobre a Evolução
 Paleogeografia do Permo-Carbonífero da Bacia do Paraná. In: Congresso
 Brasileiro de Geologia, 37. Resumos...v. 2, sessões temáticas, p. 518-519.
- GAMA, R.M. A. A Geoquímica Orgânica da Formação Irati na área de São Mateus do
 Sul, Paraná. 2011. Dissertação (Mestrado em Análise de Bacias e Faixas
 Móveis) Universidade do Estado do Rio de Janeiro).
- GAMA, R.M.A., RODRIGUES, R., 2011. Caracterização dos horizontes geradores da Formação Irati através do uso dos biomarcadores na região de Herval (RS),

Bacia do Paraná. In: 6° Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás – 6º PDPETRO.

- GARCIA, M. A., RIBEIRO, S. H. J. P. SOUZA, E. S. TRIGUIS, J. A., 2011. Correlação Entre A Faciológia E A Geoquímica Orgânica dos Tar Sands da Formação Pirambóia, Triássico da Bacia do Paraná, Fazenda Betumita, No Estado de São Paulo. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 30, n. 3, p. 357-369, 2011.
- GANESHRAM R.S., CALVERT S.E., PEDERSEN T.F., COWIE G.L. 1999. Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: implications for hydrocarbon preservation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11/12):1723-1734.
- GELPI, V., SCHNEIDER, H., MANN, J. AND OR'O, J. (1970) Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603–12.
- GORIN G.E. & STEFFEN D. 1991. Organic facies as a tool for recording eustatic variations in marine fie-grained carbonates - example of the Berriasian stratotype at Berrias (Ardrche, Southeast France). *Palaeogeogr.Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 85:303-320
- GOLDBERG, K.; HUMAYUN, M. Indicadores geoquímicos das condições paleoredox em folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Brazilian Journal of Geology, 46(3): 377-393, September 2016.
- GUERRA-SOMMER, M., SANTOS, J.O.S., CAZZULO-KLEPZIG, M., HARTMAN, L.A., MENEGAT, R., MCNAUGHTON, N.J., 2006. The geochronological significance of tonstein in coalbearing strata from the Southern Paraná Basin, Brazil. V South American Symposium on Isotope Geology, Punta del Este: Short Papers, pp. 254–257.
- GUERRA-SOMMER, M., CAZZULO-KLEPZIG, M., FORMOSO, M.L.L., MENEGAT, R., MENDONÇA FILHO, J.G., 2008A. U–Pb dating of tonstein layers from a coal succession of southern Paraná Basin (Brazil): a new geological approach. Gondwana Research 14, 474–482.
- GUERRA-SOMMER, M., CAZZULO-KLEPZIG, M., MENEGAT, R., FORMOSO, M.L.L., BASEI, M.A.S., BARBOSA, E.G., SIMAS, M.W., 2008b. Geochronological data

from Faxinal coal succession in southern Brazil. Preliminary approach combining radiometric U/Pb age and palynostratigraphy. Journal of South American Earth Sciences 25, 246–256.

- GUERRA-SOMMER, M., CAZZULO-KLEPZIG, M., SANTOS, J.O.S., HARTMANN, L.A., KETZER, J.F., FORMOSO, M.L.L., 2008c. Radiometric age determination of tonsteins and stratigraphic constraints for the Lower Permian coal succession in southern Paraná Basin, Brazil. International Journal of Coal Geology 74, 13–27.
- HACHIRO, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no estado de São Paulo. São Paulo, 175 p. Dissertação de mestrado em geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- HACHIRO, J., COIMBRA, A.M., 1991. Sucessões sedimentares e ciclos transgressivoregressivos da Formação Irati no Estado de São Paulo. In: Simpósio de Geologia do Sudeste, 2, São Paulo. Atas... São Paulo: SBG-NSP/NRJ, p. 45-52.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.F. 1993. O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1, Rio Claro, 1993. Resumos...Rio Claro: IG-UNESP, p. 62-63.
- HACHIRO, J., 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná (Dr.Sc. Thesis) Universidade de São Paulo, Brazil.
- HAQ. B.U.;HARDENBOL, J.; VAIL, P.R. 1988. Mesozoic and Cenozoic chronoestratigraphy and cicles of sea changes. In: Wilgus, C. K.; Hastings, B.S.; Kendall, C.G.ST.C.; Posamentier, H.W.; Ross, C.A.; Van Wagoner, J.C.(eds.). Sea level changes: an integrated approach. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and mineralogists, p. 71-108. (SEPM Special Publication, 42)
- HENZ, G.I.; RODRIGUES, R. & FORMOSO, M.L.L. 1987. Organo-geoquímica dos carvões da jazida do Faxinal, Município Arroio dos Ratos, Rio Grande do Sul. Geochimica Brasiliensis, 1(2): 161-175.
- HOLBA, A. G., DZOU, L. I., WOOD, G. D., *ET AL.* (2003) Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34, 441–69.

- HOLZ, M. 1995. O Intervalo Gondwânico basal (Eo-Permiano) da Bacia do Paraná na região nordeste do Rio Grande do Sul um exercício de estratigrafia. Porto Alegre, 2 v. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Instituto de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul.
- HOLZ, M. 1998. The Eopermian coal seams of the Paraná Basin im southernmost Brazil: an analisys of the depositional conditions using sequence stratigraphy concepts. International Journal of Coal Geology, v. 36, p. 141-163.
- HOLZ, M. e DIAZ, M.E. 1998. Taphonomy of palynological records in a sequence stratigraphic framework: an example from the Early Permain Paraná Basin of sourthern Brazil. Review of Paleobotany and Palynology, v. 99, p. 217-233.
- HOLZ M., ADE M.B., KALKREUTH W. 1999. Coal seam petrology analyzed within a sequence stratigraphy framework: preliminary results from the Early Permian Rio Bonito Formation of southernmost Brazilian Gondwanaland. In: Sousa.M.L. de, Marques M.M., Fernandes J.P. eds. 1999. *Proceedings and papers of the 2nd. Symposium on Gondwana Coals,* Porto, 1998. p. 23-34.
- HUANG, W.Y., MEINSCHEIN, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 739-745.
- HUANG, Y.; COLLISTER, J. W.; CHESTER, R.; EGLINTON, G.; 16th International Meeting on Org. Geochem; Kjell,Ø., ed.; Stavanger: Noruega, 1993.
- HUGHES, W. B.; HOLBA, A. G.; Dzou, L. I. P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 17, pp. 3581-3598, 1995.
- HUNT, J.M. 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. San Francisco: Freeman, 617 p.
- HUNT, J. M. (1996) Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman, New York.
- ISAKSEN, G. H., POTTORF, R. J. AND JENSSEN, A. I. (1998) Correlation of fluid inclusions and reservoired oils to infer trap fill history in the South Viking Graben, North Sea. *Petroleum Geoscience*, 4, 41–55.

- JACOBSON S.R. 1991. Petroleum source rocks and organic facies. *in*: Merril R.K. (ed.) source and Migration Processes and Evaluation techniques. Treatise of Petroleum Geology, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, p. 3-11.
- JONES, M.J., TRUSWELL, E.M., 1992. Late Carboniferous and Early Permian palynostratigraphy of the Joe Group, southern Galilee Basin, Queensland, and implications for Gondwanan stratigraphy. BMR J. Aust. Geol. Geophys. 13, 143– 185
- JONES, P.J. AND R.P. PHILP, 1990, Oils and source rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A., Applied Geochemistry, v. 5, p. 429-448.
- JONES, R.W., 1987. ORGANIC FACIES. IN: BROOKS, J., WELTE, D. (eds.), Advances in Petroleum Geochemistry. Academic Press 2, pp. 1-90.
- JONES R.W. & DEMAISON G.J. 1982. Organic facies stratigraphic concept and exploration tool. *In:* Salvidar-Sali A. (ed.) *Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition*, p. 51-68.
- JONES R.W. & DEMAISON G.J. 1980. Organic Facies-Stratigraphic Concept and Exploration Tool. *AAPG Bulletin*, **64**(5):729.
- JONES, C. E. R.; CRAMERS, C. A., editors. 1977. Analytical Pyrolysis. Amsterdam: Elsevier.
- KAUFMAN R. L.; AHMED A. S.; ELSINGER R. J. Em Gas Chromatography as a development and production tool for figerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico; Schumaker D.; Perkins B. F., eds.; Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists: New Orleans, 1990, p. 263.
- KAY, S.M.; RAMOS, V.A.; MPODOZIS, C.; SRUOGA, P. 1989. Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwanaland margin: analogy to the Middle Proterozoic in North America? *Geology*, 17(4):324-328.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. Introduction to organic geochemistry. 2. ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2005.
- KLEEMANN, G., PORALLA, K., ENGLERT, G., *ET AL.* (1990) Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodopseudomonas palustris*: first report of a

gammacerane triterpane from a prokaryote. *Journal of General Microbiology*, 136, 2551–3.

- KODNER, R. B.; PEARSON, A.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H.; (2008). Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes Geobiology 6, 411–420.
- KOOPMANS, M. P., RIJPSTRA, W. I. C., KLAPWIJK, M. M., *et al.* (1999). A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 30, 1089–104.
- LAVINA, E. L., 1991. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (Intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná. Tese de Doutoramento, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 333p.
- LEIPNITZ, B. (1981). Estudo palinológico da Formação Palermo, Estado de Santa Catarina, Permiano, Bacia do Paraná, Brasil. Porto Alegre, 151 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LEVENTHAL, J.S. 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. Geochemica et Cosmochemica Acta, v. 133-137.
- LEITE M. S. Pirólise Rock-Eval em Folhelhos da Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) -Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- LIMA R. A. Caracterização geoquímica e avaliação do potencial petrolífero do Permo-Carbonífero da Bacia do Chaco-Paraná. 2004. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- LOPES, R.C. 1995. Arcabouçõ Aloestratigráfico do Intervalo "Rio Bonito-Palermo" (Eopermiano da Bacia do Paraná), entre Butiá e São Sepé; Rio Grande do Sul. São Leopoldo. 254 p. Dissertação Mestrado em Geociências, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

- LOUTFI, I.S., Pereira, E., Rodrigues, R., Cardozo, C.L., 2010. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. Boletim de Geociências da Petrobras 18, 271-290.
- MACKENZIE, A.S.; PATIENCE, R.L.; MAXWELL, J.R.; VANDENBROUCKE, M. & DURAND, B. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcien Shales, Paris Basin, France. I: changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1709-1721.
- MACKENZIE, A. S., BRASSELL, S. C., EGLINTON, G. AND MAXWELL, J. R. (1982) Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, 217, 491–504.
- MACKENZIE, A. S., LI, R.-W., MAXWELL, J. R., MOLDOWAN, J. M. AND SEIFERT, W.
 K. (1983) Molecular measurements of thermal maturation of Cretaceous shales from the Overthrust Belt, Wyoming, USA. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.* eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 496–503.
- MACKENZIE. A.S. 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry. *In Advances in petroleum geochemistry* (BROOKS, J. & WELTE, D. - eds.), 1: 115-214. Academic Press, New York.
- MCKIRDY, D.M., A.K. ALDRIDGE, AND P.J.M. YPMA, 1983, A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks, *in* M. Bjoray et al., eds., Advances in Organic Geochemistry 1981: Chichester, John Wiley, p. 99-107.
- MANN, A.L., N.S. GOODWIN, AND S. LOWE, 1987, 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, Volume 1: Jakarta, Indonesian Petroleum Association, p. 241-258.
- MARQUES-TOIGO, M. (1988). Palinologia, bioestratigrafia e paleoecologia do Neopaletjzóico da Bacia do Paraná nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, Brasil. Porto Alegre, 241 p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- MARINS N. M. Geoquímica Orgânica dos folhelhos da Formação Irati do Poço SP-21 da Bacia do Paraná. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Agência Nacional de Petróleo. Orientador: René Rodrigues.
- MARCELINO, S. F. M. Caracterização Geoquímica da Formação Irati, na área de São Mateus do Sul, PR. 2001. Trabalho de Conclucsão de Curso. (Graduação em Geologia) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- MARINHO G. ESTRATIGRAFIA QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DO INTERVALO APTIANOCONIACIANO DE TRÊS POÇOS DA SUBBACIA DE SERGIPE, 2015.
- MAYNARD, J.B. CHOCYK, J.M.; GAINES, R.R.; KREKELER, M.P.; PROKOPENKO,
 M.; SUMMERS, A.M.; HUFF, W.D. 1996. Bentonites in the late Permian (Tatarian) Irati of Formation of Brazil: Geochemistry and potential of stratigraphic correlation. In: Geological Society of America 28th Annual meeting, Denver, 1996. Abstracts...Colorado: GSA, P. 280.
- MCCAIN JR. W.D. The properties of Petroleum Fluids. PennWell books, 2^a edição, Tulsa, 1990.
- MELLO, M.R.; ESTRELLA, G.O. A geoquímica orgânica na exploração do petróleo. Rio de Janeiro: CENPES, 1984. Apostila Geoquímica do Petróleo.
- MELLO, M. R. TELNAES, N.; GAGLIANONE, P. C.; CHICARELLI, M. I.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. Advances in Organic Geochemistry 19ff7. Org. Geochem. Vol. 13, Nos I-3, pp. 31-45, 1988. Printed in Great Britain.
- MELLO, M.R. & KATZ, B.J., 1993. Petroleum System of South Atlantic Margins. AAPG Memoir 73.
- MENDONÇA FILHO, J.G. 1994. Estudo Petrográfico e Organo-Geoquímica de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia d Paraná, no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 153 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MENDONÇA FILHO, J. G. Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozoico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. 1999. 2 volumes, 338

f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1999.

MENDONÇA FILHO, J.G.; CARVALHO, M.A. & MENEZES, T.R. 2002. Palinofácies. In: T.L. Dutra (org.) *Técnicas e procedimentos de trabalho com fósseis e formas*

modernas comparativas, Editora Unisinos, p. 20-2.

- MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES T.R.; MENDONÇA, J.O.; OLIVEIRA, A.D.; CARVALHO, M.A.; SANT'ANNA A.J.; SOUZA J.T. Palinofácies. In: Carvalho, I.S., (Eds). Paleontologia. Rio de Janeiro: Interciência; 2010. v. 2, p. 379-413.
- MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R.; MENDONCA, J. O.; OLIVEIRA, A. D.; SOUZA, J. T.; Santos; ARIENTI, L. M. Aplicação da faciologia orgânica no modelo sedimentológico-estratigráfico do Oligo-Mioceno e Mioceno da Bacia de Campos. Boletim de Geociências da PETROBRAS (Impresso), v. 18, p. 9-34, 2012.
- MENDONÇA FILHO J.G.; SILVA1, T.F.; SILVA, R.L.; DUARTE, L.V.; RIBEIRO, N. P. Distribuição dos biomarcadores hopanóides e sua relação com a matéria orgânica nas séries jurássicas de S. Pedro de Moel, Bacia Lusitânica (Portugal). Comunicações Geológicas (2013) 100, Especial I, 101-105.
- MENEZES, J.R.C. 1994. Estratigrafia de Sequencias em dados de sondagem: aplicação ao Permiano da Bacia do Paraná na região de Candiota (RS). Porto Alegre, 124 p. Dissertação de mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MENEZES, R. T., MENDONÇA FILHO, J. G., ARAUJO, C. V., ALVES, I. V. F. S.; MENDONÇA, J. O. Fácies Orgânica: Conceitos, Métodos E Estudos de casos na indústria do Petróleo. Revista Brasileira de Geociências. 38(2 - suplemento): 80-96, junho de 2008.
- MENDES, J.C., FULFARO, V.J., AMARAL, S.E. E LANDIM, P.M.B. (1966) A
 Formação Irati (Permiano) e Fácies associadas. Bol. Soc. Bras. Geol., v. 15, n.
 3, p. 23-43, 9 figs., São Paulo.
- MENDES, J.C. 1967. The Passa Dois Group. In: International Symposium on the Gondwana Stratigraphy and Paleontology, Curitiba, 1967. Problems in Brazilian Gondwana Geology, Curitiba, p. 119-166.
- MEZZALIRA, S. (1971). Contribuição ao connecimento da geologia de subsuperficie e da paleontologia da Formação Irati, no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO DE PALEONTOLOGIA, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ABC, v.43, p.273-336.

- MILANI, E.J. 1997. Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e o seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul-Ocidental.
 Porto Alegre, 255 p. Tese de doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MILANI, E.J. & RAMOS, V.A. 1998. Orogenias Paleozoicas no domínio Sul-Ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Ciências, v. 28. N. 4 p. 473-484.
- MILANI, E.J.; ZALÁN, P.V. (1999) An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, v. 22, no. 3, p.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; MEDEIROS, R.A. (in memoriam). 2007a. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. Roteiros Geológicos, Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 1, p. 135-162.
- MILANI, E. J. MELO, J. H. G.; SOUZA P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. 2007b. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 2, p. 265-287.
- MISUSAKI, A.M.P., FORMOSO, M.L.L., ALVES, D.B., 1999. Tephra layers in the southern portion of the South American continent. Anais da Academia Brasileira de Ciências 71, 828–829.
- MOLDOWAN, J.M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock. AAPG Bulletin: Tulsa, v. 69, p. 1255-1268, 1985.
- MOLDOWAN, R.M., ALBRECHT, P., PHILP, R.P., 1992. Biological Markers in Sediments and Petroleum, Prentice-Hall, USA, 411p.
- MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K., GALLEGOS, E. J., Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum: Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1531 (1983).
- MOLDOWAN, J.M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock. AAPG Bulletin: Tulsa, v. 69, p. 1255-1268, 1985.
- MOLDOWAN, R.M., ALBRECHT, P., PHILP, R.P., 1992. Biological Markers in Sediments and Petroleum, Prentice-Hall, USA, 411p

- NASCIMENTO C. A. Estudo Geoquímico (Carbono Orgânico e Pirólise) da Formação Irati no Poço HV-39-RS. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- NAVALE, V. (1994) Comparative study of low and high temperature hydrous pyrolysis products of monoglyceryl diether lipid from archaebacteria. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29, 33–43.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. Trends Biochem. Sci. 1982, 7, 236–239.
- OBOH, F.E., YEPES, O., 1996. Palynofacies signatures of lithostratigraphic units at Site 959, ODP Leg 159 (Côte d'Ivoire-Ghana Transform Margin). Palynology 20, 250.
- OBOH-IKUENOBE, F.E., YEPES, O., ODP LEG 159 Scientific Party, 1997. Palynofacies analysis of sediments from the Cotê d'Ivoire-Ghana transform margin: preliminary correlation with some regional events in the Equatorial Atlantic. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 129, 291–314.
- OBOH-IKUENOBE F.E., OBI C.G., JARAMILLO C.A. 2005. lithofacies, palynofacies, and sequence stratigraphy of Palaeogene strata in Southeastern Nigeria. *Journal of African Earth sciences*, **41**:79-101.
- OBERMAJER, M.; FOWLER, L.R.; SNOWDON, L.R.; GAGNON, L.A., 1998. "A Geochemical Characterization and biomaker re-appraisal of oil families from sothwestern Ontario, Canada", Bulletin of Canadias Petroleum Geology. v. 46, n°3 (september), p. 350-378.
- OLIVEIRA, E. P., 1929. Lamelibrânquios triássicos do Estado do Paraná. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 3:131-136.
- OLIVEIRA, A.D. 2003. Reconstrução paleoambiental com base nas assembléias de dinoflagelados presentes nos sedimentos do Holoceno e Pleistoceno do Talude Continental Brasileiro da Bacia de Campos, RJ Brasil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Geologia, Dissertação de Mestrado, 198 p.

- OLIVEIRA, A.D.; MENDONÇA FILHO, J.G.;CARVALHO, M.A.; MENEZES, T.R.; LANA, .C. & BRENNER, W.W. 2004. Novo método de preparação palinológica para aumentar a recuperação de Dinoflagelados. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 7(2): 169-175.
- OLIVEIRA, A.D.; Mendonça Filho, J.G.; Sant'anna, A.J.; Souza, J.T.; Freitas, A.G. & Menezes, T.R. 2006. Inovação no processamento químico para isolamento da Matéria Orgânica Sedimentar. *In:* Congresso Brasileiro de Geologia, 43^a Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia-Sergipe Aracaju, SE. Anais..., p. 324.
- OLIVEIRA, E. B. Geração não Convencional de Hidrocarbonetos da Região Carbonífera de Santa Catarina. 2009. Dissertação (Mestrado em Análise de Bacias e Faixas Móveis) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- OPPENHEIN, V. (1934), Rochas gondwânicas e geologia do petróleo do Brasil Meridional: Servo Fom. Prod. Min., Bol. 5, Rio de Janeiro.
- PALACAS, J.G., 1984. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, AAPG Studies in Geology, No. 18. American Association of Petroleum Geologists, USA, 208p
- PADULA, V.T., 1969. Oil Shale of Permian Irati Formation, Brazil. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin 53, 591-602.
- PASLEY M.A. 1991. Organic matter variation within depositional sequences stratigraphic signifiance of implication to petroleum source rock prediction. The lousiana State,University and agricultural and Mechanical Col. lousiana (USA). PhD. Thesis, 150p.
- PEAKMAN, T.L., H.L. TEN HAVEN, J.R. RECHKA, J.W. DE LEEUW, AND J.R. MAXWELL, 1989, Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$ and $\Delta^{8(14)}5\alpha$ (H)-sterenes and the origin of 5α (H),14 β (H),17 β (H)-steranes in an immature sediment, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 2001-2009.
- PERINOTTO, J.A.J. 1992. Análise Estratigráfica da Formação Palermo (P) na Bacia do Paraná, Brasil. Rio Claro, 2v. Tese de doutoramento em geologia recional, Instituto de Geociências, Universidade Estadual Paulista.

- PETRI. S. & COIMBRA, A.M. (1982). Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 5, Buenos Aires. Actas... Buenos Aires: SGN, v.2, p.353-371.
- PETERS, K. E. WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. (2005) The biomarker Guide Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Second Edition. V.1. Printed in the United Kingdom at the University Press, Cambridge.
- PETERS, K. E. AND CASSA, M. R. (1994) Applied source rock geochemistry. In: *The Petroleum System – From Source to Trap* (L. B. Magoon and W. G. Dow, eds.), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 93–117.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, J. M. (1993), The biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, New Jersey.
- PETERS, K.E. AND J.M. MOLDOWAN, 1991, Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, Organic Geochemistry, v. 17, p. 47-61.
- PETERS K.E., ROHRBACK B.G., KAPLAN I.R. 1981. Geochemistry of artifiially heated humic and sapropelic sediments 1: protokerogen. *AAPG Bulletin*, **65**:688-705.
- PHIPPS, D.; PLAYFORD, G. Laboratory techniques for extraction of palynomorphs from sediments. *Papers of Department of Geology*, University of Queensland, v. 11, p. 1 -23, 1984.
- PHILP, R.P. (Ed.), 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Methods in Geochemistry and Geophysics, vol. 23. Elsevier, New York, 294pp.
- PHILP, R.P. AND T.D. GILBERT, 1986, Biomarker distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material, *in* D. Leythaeuser and J. Rullkotter, eds., Advances in Organic Geochemistry 1985: Oxford, Pergamon Press, p. 73-84.
- POWELL, T. G. AND MCKIRDY, D. M. (1973) Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, 243, 37–9.

- POWELL T.G. 1987. Depositional controls on source rocks character and crude oil composition. *in*: World Petroleum Congress, 12th, Houston, 2, *Proccedings*, p.31-42.
- PREMAOR, E., FISCHER, V., SOUZA, A. P.2006, Palinologia da Formação Irati (Permiano Inferior da Bacia do Paraná), em Monividiu, Goiás, Brasil. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales, n.s. 8(2): 221-230, 2006.
- QUADROS L. P. 1975. Organopalinologia na prospecção de petróleo. *Boletim Técnico da Petrobras.*, **18**(1):3-11.
- RAMOS M. N. Caracterização Geoquímica Orgânica da Formação Irati, Poço SP-32-PR, Bacia do Paraná. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Agência Nacional de Petróleo. Orientador: René Rodrigues. RAMOS M. N. Caracterização Geoquímica Orgânica da Formação Irati, Poço SP-32-PR, Bacia do Paraná. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) -Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Agência Nacional de Petróleo. Orientador: René Rodrigues.
- RAISWELL, R. & BERNER, R.A. 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. American Journal of science, v. 285, p. 24-710.
- REED, W. E. 1977. Molecular composition of wathered petroleum and comparison with its possible source. *Geochem. Cosmochem. Acta* 41, 237-247.
- REQUEJO, A. G., ALLAN, J., CREANEY, S., GRAY, N. R. AND COLE, K. S. (1992) Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston basins. *Organic Geochemistry*, 19, 245–64.
- ŘEZANKA T., SIRISTOVA L., MELZOCH K. AND SIGLER K. (2010) Hopanoids in bacteria and cyanobacteria their role in cellular biochemistry and physiology, analysis and occurrence. *Mini-Rev. Org. Chem.***7**, 300-313.
- REIS, D.E.S., RODRIGUES, R., 2014. Alkanes Biomarkers Stratigraphy of Irati Formation in the southern portion of Paraná Basin. In: Abstracts XIV Latino American Congress on Organic Geochemistry, pp. 158-160.

- ŘEZANKA T., SIRISTOVA L., MELZOCH K. AND SIGLER K. (2010). Hopanoids in bacteria and cyanobacteria - their role in cellular biochemistry and physiology, analysis and occurrence. *Mini-Rev. Org. Chem.* 7, 300-313.
- RICHELOT, C.; STREEL, M. Transport et sédimentation du pollen par les courants aériens, fluviatiles et marins a Calvi (Corse). *Pollen et Spores*, v. 24, n. 3–4, p. 349–364, 1985.
- RISATTI, J.B.; ROWLAND, S.J.; YAN, D.A. & MAXWELL, J.R. 1984. Sterochemical studies of acyclic isoprenoids. XII. lipids of metanonogenic bacteria and possible contributors to sediment. Organic Geochem., 6: 93-104.
- RICHELOT, C.; STREEL, M. Transport et sédimentation du pollen par les courants aériens, fluviatiles et marins a Calvi (Corse). *Pollen et Spores*, v. 24, n. 3–4, p. 349–364, 1985.
- ROCHA, J.F. e SCORZA, E.P. 1940. Estratigrafia do Carvão em Santa Catarina. Boletim da Divisão de Geologia e Mineração, v. p. 1-162.
- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A., NUTMAN, A.P., KLEIMAN, L.E., VARELA, R., LLAMBIAS, E., CANILE, F.M., DA ROSA, O. DE C.R., 2011. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence. Gondwaa Research 19, 509-523.
- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A.S., DA ROSA, O. DE. C.R., CANILE, F.M., FERNANDES, M.T., 2004. Calibração cronoestratigráfica da seqüência Permo-Carbonífera da Bacia do Paraná: problemas e perspectivas. Simpósio 40 anos de Geocronologia no Brasil, Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo: Boletim de Resumos, p. 8.
- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A.S., NUTMAN, A.P., DOS SANTOS, P.R., 2006.
 SHRIMP U–Pb zircon geochrological calibration of the late Paleozoic Supersequence, Paraná Basin, Brazil. V South American Symposium on Isotope Geology, Punta del Este: Short Papers, pp. 298–301.
- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A.S., NUTMAN, A., DOS SANTOS, P.R., 2007. SHRIMP U–Pb ages of the late Paleozoic sedimentary sequence, Paraná Basin, Brazil. 40 Simpósio sobre cronestratigrafia da Bacia do Paraná, XX Congresso

Brasileiro de Paleontologia, Sociedade Brasileira de Paleontologia, Búzios: Boletim de Resumos, vol. 33.

- ROCHA-CAMPOS, A.C., BASEI, M.A., NUTMAN, A.P., KLEIMAN, L.E., VARELA, R., LLAMBIAS, E., CANILE, F.M., DA ROSA, O. DE C.R., 2011. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence. Gondwaa Research 19, 509-523
- RODRIGUES, R. E QUADROS, L.P. 1976. Mineralogia das Argilas e teor de boro das formações paleozoicas do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto, 1976. Anais...Ouro Preto: SBG, v. 2, p.351-379.
- RODRIGUES, R. A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba. 1995. 225 p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- RODRIGUES, R. FÓSSEIS QUÍMICOS. IN: ISMAR DE SOUZA CARVALHO. (Org.). Paleontologia. 3ed.Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2010a, v. 1, p. 275-286.
- RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMASCHI, S. CHAVES, H.; ALFERES, C. L. F.;
 Organic Geochemistry of Irati Formation, lower permiano of Paraná Basin. In:
 South Americans Symposium on Isotopy Geology, 7., 2010, Brasilia.
 Anais...Brasília; Instituto de Óleo e Gás, 2010b.
- ROGERS M.A. 1980. Application of organic facies conceptsto hydrocarbon source-rockevaluation. *in:* World Petroleum Congress, 10, *Proceedings*, **10**:23-30.
- ROHMER, M. & OURISSON, G. (1976) Structure des bacteriohopanetktrols d'Acetobacter xylinum. Tetrahedron Letters 3633-3636.
- ROHMER, M.; BOUVIER, P.; OURISSON, G. (1979). Molecular evolution of biomembranes: structural equivalents and phylogenetic precursors of sterols. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 16, 847-851.
- ROWLAND, S. J. AND ROBSON, J. N. (1990) The widespread occurrence of highly branched acyclic C₂₀, C₂₅, and C₃₀ hydrocarbons in recent sediments and biota. A review. *Marine Environmental Research*, 30, 191–216.

- RULLKOTTER, J., Z. AIZENSHTAT, AND B. SPIRO, 1984, Biological markers in bitumens and pyrolysates of upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel), Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 48, p. 151-157.
- RULLKOTTER, J. AND R. MARZI, 1988, Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany, *in* L. Mattavelli and L. Novelli, eds., Advances in Organic Geochemistry 1987: Oxford, Pergamon Press, p. 639-645.
- SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R.; MELO, M.R. A geoquímica e sua implicação na potencialidade na Bacia do Paraná, Brasil. 1992. In:37° Congresso Brasileiro de Geologia. São Paulo. 536 p.
- SIMONEIT B, R. T., LEIF R. N., AQUINO NETO F. R., AZEVEDO D. A. AND PINTO A. C. (1990) On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in Permian tasmanite algae. Naturwissenschaften 77, 380-383.
- SANTOS NETO, E.V. 1993. Caracterização Geoquímica e Paleoambiente deposicional da sequência carbonato-pelitica superior do Membro Assistência, Formação Irati no estado de São Paulo, Baciado Paraná. Rio de Janeiro, 203 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SANTOS NETO, E.V., CERQUEIRA, J.R. 1993. Aplicação da Geoquímica Orgânica na cronoestratigrafia e paleogeografia da Formação Irati. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1, Rio Claro. Anais...Rio Claro: UNESP, v. 1, p. 71.
- SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L., ALVARENGA, C.J.S. BEDRAN, F., REIS, W., GUIMARÃES, E.M., OLIVEIRA, C.G. ; MARQUES-TOIGO, M. MENDONÇA FILHO, J.G.; REIS, C.W.D. E MEDEIROS, C.R., 2003. Geochemical and termal effects of basic intrusive rocks in sediments from the Irati Formation – Northwestern Paraná Basin. In: South American Symposium on Isotop Geology,4, Salvador.Short Papers, p.776-779.
- SANTOS, R.V.; SOUZA, P.A; ALVARENGA, C. J. S.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, L.M. OLIVEIRA, C.G.; ARAÚJO, L.M, 2006. Shrimp U-Pb Zircon dating and

palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. Gondwana Research 9, 456-463.

- SANTOS, R. O. REIS, A Geoquímica Orgânica na Formação Irati, com Ênfase na Influência de Intrusões de Diabásio na Geração de Óleo e Gás: Área de Forquilhinha (SC). Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 166 p.
- SAGEMAN B.B., MURPHY A.E., WERNE J.P., STRAETEN, C.A.V., HOLLANDER D.J., LYONS T.W. 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian Basin. *Chemical Geology*, 195(1-4):229-273.
- SEIFERT, W. K. & MOLDOWAN, J.M. 1980. The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry. Physics and Chemistry of the Earth, 12: 229-237.
- SEIFERT, I.A. Estudo detalhado da Formação Iratí na área de Anhembi (Poço FP-12-SP) e sua correlação com ocorrências de arenito asfáltico da Fazenda Betumita. 2013. Dissertação (Mestrado em Análise de Bacias e Faixas Móveis)-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Agência Nacional de Petróleo.
- SEIFERT, W. K. AND MOLDOWAN, J. M. (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics* Vol. 24 (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 261–90.
- SILVA E. C. A influência da Intrusão de Diabásio no Poço FP-09-PR, Formação Irati, Bacia do Paraná. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- SINNINGHE D. J.S. DUIN A. C. T. V.; HOLLANDER D.; KOHNEN M. E. L,; LEEUW J.W. D.
- SOARES, P.C. 1991. Tectônica Sinsedimentar cíclica da Bacia do Paraná- controles. Curitiba, 131 p. Tese para concurso ao cargo de professor titular. Departamento de Geociências.
- SOFER, Z., REGAN, D.R., MULLER, D.S. 1993. "Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen basin,

Argentina", In: XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas I, pp. 407-411.

- SOUZA, S.F.M. Estratigrafia Química e Potencial Petrolífero da Formação Irati na Borda leste da Bacia do Paraná. 2004, 84p. Dissertação – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Agência Nacional do Petróleo.
- SOUZA, M.S.P. A Aplicação da Geoquimica Orgânica do DevonianonMédio/Superior da Borda Norte da Bacia do Paraná. 2006, Teses (Doutorado em Análise de Baccias e Faixas Móveis) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Fundação Carlos CHagasFilho de Amparo à pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.
- SCHIØLER P., Crampton J.S., laird M.G. 2002. Palynofacies and sea-level changes in the Middle Coniacian-late Campanian (late Cretaceous) of the East Coast Basin, New Zealand. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **188**:101-125.
- SCHNEIDER, R.L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R. A.; Daemon, R.F.; Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigrafica da Bacia do Paraná. In: COngresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, 1974. Anais...Porto Alegre: SBG, v.1, p. 41-65.
- SHI, J., WANG, B., ZHANG, L., HONG, Z., 1988. Study on diagenesis of organic matter in immature rocks. Org.Geochem. 13, 869±874.
- SLADEN C.P. 1994. Key elements during the search for hydrocarbon in lake systems. : Gierlowski-Kordesch E., Kelts K. (eds.) Global geological record of lake basins , Cambridge, Cambridge University Press, p. 3-17.
- STEFFEN, D., GORIN, G., 1993a. Palynofacies of the upper TithonianBerriasian deepsea carbonates in the Vocotian Trough (SE France). Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine 17, 235–247.
- STEFFEN, D., GORIN, G., 1993b. Sedimentology of organic matter in upper Tithonian-Berriasian deep-sea carbonates of southeast France: evidence of eustatic control. In: Katz, B., Prott, L. (Eds.), Source Rocks in Sequence Stratigraphic FrameworkAmerAmerican Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology, vol. 37, pp. 49–65.

- STASIUK L.D. 1999. Microscopic studies of sedimentary organic matter: key to understanding organic-rich strata, with Paleozoic examples from Western Canada. *Geoscience Canada*, **26**:149-172.
- SINNINGHE DAMSTÉ J. S., RIJPSTRA W. I. C., SCHOUTEN S., FUERST J. A., JETTEN M. S. M. AND STROUS M. (2004) The occurrence of hopanoids in planctomycetes: Implications for the sedimentar biomarker record. Org. Geochem. 35, 561-566.
- TALBOT H. M., SUMMONS R. E., JAHNKE L. L., COCKELL C. S., ROHMER M. AND FARRIMOND P. (2008) Cyanobacterial bacteriohopanepolyol signatures from cultures and natural environmental settings. *Org. Geochem.* **39**, 232-263.
- TRENDEL, J.M. RESTLE, A. CONNAN, J. ALBRECHT, P. Identification of a Novel Series of Tetracyclic Terpene Hydrocarbons (C24--C27) in Sediments and Petroleums. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications., 1982, p. 304-306.
- TEN HAVEN, H.L.; De LEEUW, J.W.; PEAKMAN, T.M. & MAXWELL, J.R. 1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 853-855.
- TEN HAVEN, H.L., J.W. DE LEEUW, J. RULLKOTTER, AND J.S. SINNINGHE-DAMSTE, 1987, Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator, Nature, v. 330, p. 641-643.
- TEN HAVEN, H.L.; De LEEUW, J.W.; SINNINGHE DAMTTE, J.S.; SCHENCK, P.A.; PALMER, S.E. & ZUMBERGE, J.E. 1988. Application of biological markers in the recognition of paleo hypersaline environments. *In Lacustrine petroleum source rocks* (KELTS, K.; FLEET, A. & TALBOT, M. - eds.), Geol Soc. Amer. Spec. Publ. 40, pp. 123-130.
- TEIXEIRA A. F. L. Estratigrafia química de detalhe da formação Irati, com base nos dados de geoquímica orgância e geologia sedimentar: borda leste da Bacia do Paraná. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) -Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.

- TISSOT, B. P., DEROO, G. and HOOD, A. (1978) Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River Formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 1469–85.
- TISSOT B.P. AND WELTE D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, NewYork, 699 p.
- TIMM, L.L. (1996). Estudo paleo-histológico acerca da paquiostose em mesossauros. Porto Alegre, 181 p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- TRAVERSE, A. 1994. Sedimentation of Organic Paticles. Cambridge University Press, 647 p.
- TRIGUIS, J.A. ARAÚJO, L.M.; FRANÇA A. B.; WINTER W. R. 1996. Depositional Environment and sequence stratigraphy of the Irati Formatio, (Late-Permian) Paraná-Basin Brazil. In: latin American congress on organic geochemistry, 5, Cancun, 1996. Poster Session...Cancun: Alago, p. 219.
- TURNAU E. & RACKI G. 1999. Givetian palynostratigraphy and palynofacies: new data from the Bodzentyn Syncline (Holy Cross Mountains, central Poland). Review of Palaeobotany and Palynology, 106:237-27.
- TYSON, R.V. Palynofacies analysis. Separata de: JENKINS, D.J. (Ed.). *Applied Micropalaeontology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 153-191.
- TYSON, R. V. (1995) Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies. Chapman and Hall, New York.
- VAN KREVELEN D. W. (1961) Coal. Typology-Chemistry Physics-Constitution, 514 pp. Elsevier, Amsterdam.
- VAN BERGEN, P., JANSSEN, N., ALFERINK, J., KERP, J., 1990. Recognition of organic matter types in standard palynological slides. In: Fermont, W.J.J., Weegink, J.W. (Eds.), Proceedings of the International Symposium on Organic Petrology January 1990. Mededelingen-Rijks Geologische Dienst, vol. 45, pp. 9–2.
- VAN DER ZWAN, C.J., 1990. Palynostratigraphy and palynofacies reconstruction of the upper Jurassic to lowermost Cretaceous of

the Draugen Field, offshore mid Norway. Review of Palaeobotany and Palynology 62, 157–186.

- 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 of hydrocarbon exploration. Tulsa, Okla. American Association of Petroleum Geologists, 1977. p. 205-212. (AAPG. Memoir, 26).
- VÉKEY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. Journal of Chromatography A, v. 921, n. 2, p. 227-236, 2001.
- VALENTE R. T. Estudo geoquímico do poço FP-06-PR. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Orientador: René Rodrigues.
- VILLAR, H. J., PUTTMANN, W. and Wolf, M. (1988) Organic[®] geochemistry and petrography of Tertiary coals and carbonaceous shales from Argentina. *Organic Geochemistry*, 13, 1011–21.
- VITAL I. G. C. Avaliação da intensidade de biodegradação nos arenitos impregnados com óleo, Formação Pirambóia, Bacia do Paraná. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso.
- VOLKMAN, J.K., 1986, A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter, Organic Geochemistry, v. 9, p. 83-99.
- VOLKMAN, J.K., 1988, Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, *in* A.J. Fleet, K. Kelts, and M.R. Talbot, eds., Lacustrine Petroleum Source Rocks: Oxford, Blackwell, p. 103-122.
- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., BLACKBURN, S. I., *ET AL.* (1998) Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29, 1163–79.
- VOLKMAN, J.K. 2003. Sterols in microorganisms. Applied Microbiology and Biotechnology 60, 495–506.
- WAPLES, D. W. & MACHIHARA, T. 1991. Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG Methods in Exploration Series, No. 9. xi + 91 pp. Tulsa: The American

Association of Petroleum Geologists. May be ordered from: AAPG Bookstore, P.O. Box 979, Tulsa, Oklahoma 74101-0979, USA. Price US \$18 (US \$12 for AAPG Members), plus postage and handling; soft covers. ISBN 0 89181 659 3.

- WATSON, J.T. E SPARKMAN. Book: Introdution to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation. 4ta. Edition, 2007.
- WASHBURNE, C.W. (1930) Petroleum Geology of the State of São Paulo, Brazil. Comm. Geograf. Geolog. Est. São Paulo, Bol. n. 22, 282 p., figs., mapa.
- WHITE, D. 1908. Flora Fóssil das Coal Measures do Brasil. In: I. C. White (ed) Relatório da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, 1 de julho de 1904 a 31 de maio de 1906, DNPM, Parte III, pp.:337-617.
- WINTERS, J. C. AND WILLIAMS, J. A. (1969) Microbiological alteration of crude oil in the reservoir. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, New York Meeting Preprints, 14, E22–31.
- WIELENS, J.B.W., H. VON DER DICK, M.G. FOWLER, P.W. BROOKS, AND F. MONNIER, 1990, Geochemical comparison of a Cambrian alginite potential source rock, and hydrocarbons from the Colville/Tweed Lake area, Northwest Territories, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 38, p. 236-245.
- WOOD, G. D.; GABRIEL, A. M.; LAWSON, J. C. Palynological techiniques processing and microscopy. Separata de: JANSONIUS, J.; MCGREGOR, D. C. (Eds.).
 "Palalynology: principles and applications". Dallas, Texas: American of Stratigraphic Palynologists Foundation, 1996. v.1, p. 29-50.
- ZAVATTIERI A.M., ROSENFELD U., VOLKHEIMER W. 2008. Palynofacies analysis and sedimentary environment of Early Jurassic coastal sediments at the southern border of the Neuquén Basin, Argentina. *Journal of south American Earth sciences*, **25**:227-245.
- ZALÁN, P.V., WOLFF, S., ASTOLFI, M.A.M., VIEIRA, I.S., CONCEIÇÃO, J.C.J., APPI,
 V.T., SANTOS NETO, E.V., CERQUEIRA, J.R., MARQUES, A., 1990. The
 Paraná Basin, Brazil, In: Leighton, M.W., Kolata, D.R., Oltz, D.F., Eidel, J.J.
 (eds.), Interior cratonic basins. AAPG Memoir 51, pp. 681-708.
- ZUMBERGE, J.E., 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils, organic Geochemistry, v. 11, p. 479-496.