

## Universidade do Estado do Rio De Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Geologia

Ingrid Alves Seifert

Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Formação Irati, poço FP-12-SP, Bacia do Paraná

Rio de Janeiro 2013 Ingrid Alves Seifert

## Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Formação Irati, poço FP-12-SP, Bacia do Paraná



Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro 2013

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

S459 Seifert, Ingrid Alves. Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Formação Irati, poço FP-12-SP, bacia do Paraná / Ingrid Alves Seifert. – 2013. 105 f. : il.
Orientador: René Rodrigues. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia. Bibliografia.
1. Geoquímica orgânica – Paraná, Rio, Bacia - Teses. 2. Geologia estratigráfica - Teses. 3. Diabásio – Teses. I. Rodrigues, René. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

## DEDICATÓRIA

Dedico este estudo aos meus pais (*in memoriam*), Eugenio e Rozângela; ao meu irmão(*in memoriam*), Gustavo; aos meus tios, Ricardo e Rosimeri; e às minhas amigas, Marcela e Ingrid.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter iluminado meu caminho durante essa etapa de minha vida.

Agradeço a minha família por me apoiarem em todos os momentos durante o Programa de Pós-Graduação em Análise em Bacias e Faixas Móveis e em principal nesta fase final, estando sempre ao meu lado e me incentivando quando preciso.

Agradeço a Marcela Lobato e ao Thiago de Paula por terem contribuído para a formulação deste trabalho.

Agradeço a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, através do Programa de Recursos Humanos (PRH-17) e do Instituto Nacional de Óleo e Gás – Jazidas não Convencionais (INOG) pelo subsidio e contribuição da base de dados para este relatório.

Agradeço a Banca examinadora por terem aceitado participar do processo de avaliação da etapa de apresentação deste projeto.

E por fim, agradeço ao meu Orientador René Rodrigues por ajudar na produção deste projeto, pelo meu desenvolvimento profissional na área de estratigrafia geoquímica que até o início do mestrado era apenas uma curiosidade e vontade de aprender, e por me conduzir durante o desenvolvimento do trabalho.

O que seria da geologia se não fosse o último dia. Geol. Aarne Iirai Munne. Ingrid Alves Seifert

## Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Formação Irati, poço FP-12-SP, Bacia do Paraná

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

Aprovada em 10 de abril de 2013. Banca Examinadora:

> Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador) Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi Faculdade de Geologia - UERJ

Prof.<sup>a</sup> Dra. Georgiana Feitosa da Cruz Universidade Estadual do Norte Fluminense

Rio de Janeiro 2013

#### RESUMO

SEIFERT, Ingrid Alves. *Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Formação Irati, poço FP-12-SP, Bacia do Paraná.* 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

O estudo visou à caracterização geoquímica orgânica detalhada (carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre, pirólise Rock-Eval e biomarcadores) da Formação Irati através do furo pioneiro FP-12-SP localizado próximo da região de Anhembi (SP), e à análise das alterações destes parâmetros devido ao efeito térmico de intrusões de diabásio. A partir destes dados definiu-se 8 (oito) unidades quimioestratigráficas, determinou -se o potencial gerador de cada unidade, o tipo de querogênio e a assinatura geoquímica através de parâmetros dos biomarcadores saturados e, por último, indicou-se as alterações causadas pelo efeito térmico de intrusivas nos sedimentos. O Membro Taquaral possui baixo teor de carbono orgânico total, querogênio tipo III/IV, com alta proporção de alcanos lineares e cicloalcanos, predominância dos esteranos C27aaa em relação ao C29aaa, com indicações de ambiente marinho com salinidade normal. O Membro Assistência é caracterizado por apresentar valores de carbono orgânico total relativamente alto com aumento para o topo, intercalação de níveis siliciclásticos com carbonáticos, potencial gerador que chega a excelente e índice de hidrogênio predominante para óleo e condensado, baixa proporção de n-alcanos em relação aos cicloalcanos e alcanos ramificados, aparecimento do gamacerano, indicando ambiente marinho hipersalino com afogamento para o topo. O efeito térmico é visto a partir de 3 metros abaixo e 10 metros acima da soleira com maturação da matéria orgânica nos 9,5m mais próximos da soleira. A propagação de calor acima da soleira foi maior do que abaixo devido à diferenca de condutividade térmica entre o carbonato e o folhelho, onde a máxima restrição com o aumento da salinidade na Unidade Quimioestratigráfica E, indicada pela presença de gamacerano, pode ter amplificado a passagem de calor para o topo.

Palavras-chave: Formação Irati. Folhelho oleígeno. Geoquímica orgânica. Estratigrafia geoquímica. Biomarcadores.

#### ABSTRACT

SEIFERT, Ingrid Alves. Organic geochemistry characterization and thermal effect of diabase intrusions on organic matter of the Irati Formation, Weel FP-12-SP, Paraná Basin. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The study aimed to detailed organic geochemistry characterization (total organic carbon, insoluble residue, sulfur, Rock-Eval pyrolysis and biomarkers) of the Irati Formation through pioneering well FP-12-SP located near the region of Anhembi (SP), and to analysis of changes in these parameters due to the thermal effect of diabase intrusions. From these data it was defined eight (8) chemostratigraphic units, as well as the potential generator of each unit, the type of kerogen and geochemical parameters through the saturated biomarkers, and, finally, it was indicated the changes caused by thermal effect of intrusives on sediments. The Taquaral Member has low content of total organic carbon, kerogen type III/IV, with a high proportion of linear alkanes and cycloalkanes, predominance of C27aaa steranes compared to C29aaa, with indications of marine environment with normal salinity. The Member Assistência is characterized by relatively high levels of total organic carbon increasing to the top, interleaving siliciclastic levels with carbonate, generation potential reaching excellent and hydrogen index predominant to oil and condensate, low proportion of n-alkanes relative to cycloalkanes and branched alkanes and gammacerane indicating hypersaline marine environment with drowning to the top. The thermal effect is seen from 3 meters below and 10 meters above the sill with maturation of the organic matter at 9.5 m from the nearest sill. The propagation of heat above the threshold was higher than below due to difference in thermal conductivity between the shale and carbonate, where the maximum constraint with increasing salinity in Chemostratigraphic Unit E, indicated by the presence of gammacerane, may have amplified the passage of heat to the top.

Keywords: Irati Formation. Oleaginous shale. Organic geochemistry. Geochemical stratigraphy. Biomarkers.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização do poço FP-12-SP, da Fazenda Betumita, e das cidades próximas16
Figura 2 - Bacia do Paraná dentro do território brasileiro18
Figura 3 - Localização da Bacia do Paraná no continente sul americano e sua extensão18
Figura 4 - Mapa da Bacia do Paraná mostrando o embasamento, a cobertura vulcanogênica e
os afloramentos de rocha sedimentares19
Figura 5 - Estrutura do embasamento20
Figura 6 - Lineamento estrutural da Bacia do Paraná
Figura 7 - Mapa da Bacia do Paraná mostrando as distribuições das seis sequências
deposicionais23
Figura 8 Carta estratigráfica da Bacia do Paraná. Fonte Milani, 2007
Figura 9 - Seção esquemática da Bacia do Paraná, mostrando as seis Supersequencia
deposicionais25
Figura 10 - Sequencia Rio Ivaí
Figura 11 - Sequência Gondwana II27
Figura 12 - Evolução das Supersequência Gondwana III e Bauru28
Figura 13 - Mapa de Afloramentos da formação Irati
Figura 14 - Mapa da Bacia do Paraná mostrando a possibilidade de maturação térmica,
amostras de óleo em poços e tar sands (arenito impregnado com óleo) próximo ao
FP-12-SP. Fonte: ANP, 10 <sup>a</sup> Rodada de Licitação
Figura 15 - Ciclo de Análise e exemplo do resultado de Pirólise "Rock-Eval"
Figura 16 - Variação da condutividade das principais litologias com a temperatura36
Figura 17 - Estrutura molecular de <i>n</i> C16
Figura 18 - Unidade isoprenica
Figura 19 - Estrutura molecular do Pristano e Fitano
Figura 20 - Estruturas moleculares dos compostos gamacerano e oleanano41
Figura 21 - Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos dos hopanos41
Figura 22 - Estrutura de esteranos de C27 a C30
Figura 23 - Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos dos esteranos44
Figura 24 - Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da
distribuição dos esteranos

Figura 25 - Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos dos diasterano
4
Figura 26 - Equipamento Rock Eval 64
Figura 27 - Fluxograma da metodologia aplicada à análise de Biomarcadores5
Figura 28 - Identificação das Formações Palermo, Irati (Membros Taquaral e Assistência)
Serra Alta, a partir de diferenças geoquímicas5
Figura 29 - Cromatograma de íons totais (TIC; A), e fragmentogramas $m/z$ 191 (B) e $m/z$ 21
(C) da amostra 320,7m em destaque nos gráficos de carbono orgânico total
resíduo insolúvel. A seta vermelha marca o contato entre a Formação Palermo con
a Formação Irati5
Figura 30 - Diagrama de Van Krevelen das amostras da Formação Palermo5
Figura 31 - Diagrama ternário de esteranos C27αααR,C28αααR, e C29αααR5
Figura 32 - Diagramas de Van Krevelen de amostras da Formação Palermo (A); e do Membr
Taquaral (B): unidades quimioestratigraficas A e B5
Figura 33 - Diagrama ternário de esteranos C27aaaR,C28aaaR, e C29aaaR para esta
unidades quimioestratigráficas5
Figura 34 - Cromatogramas íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos d
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 320,7m (Formação Palermo), 311,5
(Unidade Quimioestratigráfica A), e 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica B)5
Figura 35 - Fragmentogramas $m/z$ 191 das amostras 320,7m, 311,5m e 309,5m em destaqu
nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel5
Figura 36 - Fragmentogramas $m/z$ 217 das amostras 320,7m, 311,5m e 309,5m em destaqu
nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel6
Figura 37 - Cromatogramas íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos d
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfic
B- Membro Taquaral) e 2991m e 2979m (Unidade Ouimioestratigráfica (
D' Memoro Tuquara), e 299,111 e 297,911 (emaade Quinnoestrangranea e
Membro Assistência) da Formação Irati. A seta azul indica o aparecimento d
Membro Assistência) da Formação Irati. A seta azul indica o aparecimento d camada de calcário pela diminuição do resíduo insolúvel
<ul> <li>Membro Assistência) da Formação Irati. A seta azul indica o aparecimento d camada de calcário pela diminuição do resíduo insolúvel6</li> <li>Figura 38 - Diagrama de Van Krevelen (A) das amostras da Formação Palermo, Membro</li> </ul>

Figura 39 - Fragmentogramas m/z 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica

B- Membro Taquaral)., e 299,1m e 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C-
Membro Assistência) da Formação Irati64
Figura 40 - Fragmentogramas $m/z$ 217 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica
B- Membro Taquaral)., e 299,1m e 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C-
Membro Assistência) da Formação Irati65
Figura 41 - Diagrama de Van Krevelen das amostras da Formação Palermo, Membro
Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e da Unidade Quimioestratigráfica
D (B)
Figura 42 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos
de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade
Quimioestratigráfica C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação
Irati. (Membro Assistência)67
Figura 43 - Fragmentograma $m/z$ 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica
C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação Irati. (Membro
Assistência)68
Figura 44 - Fragmentograma $m/z$ 217 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica
C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação Irati. (Membro
Assistência)69
Figura 45 - Diagrama de Van Krevelen da amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral,
e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e da Unidades Quimioestratigráficas D e E
(B)70
Figura 46 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos
de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 295,5m (Unidade
Quimioestratigráfica D) e 289,8m (Unidade Quimioestratigráfica E) - Formação
Irati. (Membro Assistência)71
Figura 47 - Fragmentograma $m/z$ 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de
carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica
D) e 289,8m (Unidade Quimioestratigráfica E) - Formação Irati. (Membro
Assistência)72

- Figura 55 Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 275,4m (Unidade Quimioestratigráfica G), 273,6m e 273,3 (Unidade Quimioestratigráfica H) Formação Irati. (Membro Assistência).

- Figura 65 Gráficos de Carbono orgânico total (COT), e dos esteranos C29ααα e \*Ro (Equação de Sofer) com os fragmentogramas m/z191 das amostras 289,8m, 288,3m, 281,6m e 277,7m em vermelho......95

INTE	RODUÇÃO	15
1	CONTEXTO GEOLÓGICO	18
1.1	Localização	18
1.2	Apresentação	19
1.3	Embasamento	20
1.4	Arcabouço estrutural	21
1.5	Classificação da bacia	22
1.6	Evolução tectono-sedimentar	23
1.7	Formação Irati	28
2	GEOQUÍMICA ORGÂNICA	31
2.1	Carbono Orgânico Total (COT)	31
2.2	Resíduo Insolúvel e enxofre	32
2.3	Pirólise Rock-Eval	32
2.4	Efeito térmico da intrusiva	34
2.5	Biomarcadores	
2.5.1	Biomarcadores Acíclicos	37
2.5.2	Biomarcadores cíclicos	
3	METODOLOGIA APLICADA	47
3.1	As amostras	47
3.2	Pirólise Rock-Eval	48
3.3	Extração da fração solúvel de matéria orgânica	49
3.4	Cromatografia liquida	49
3.5	Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria d	e massas
(CG/	/EM)	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Unidades Quimioestratigráficas	52
4.1.1	Formação Palermo	52
4.1.2	Formação Irati - Membro Taquaral	56
4.1.3	Formação Irati - Membro Assistência	61
4.1.4	Formação Serra Alta	85

# SUMÁRIO

4.2	Evolução Térmica	<del>)</del> 0
5	CONCLUSÕES	97
REF	ERÊNCIAS	99

## INTRODUÇÃO

A Formação Irati possui espessura máxima de 70 m, com sua sedimentação datada por geocronologia de zircões entre 260 e 270 Ma (em cinzas vulcânicas) de idade neo-Artinskiano (SANTOS et al. 2006). A evolução geológica singular proporcionou condições para o desenvolvimento de carbonatos e evaporitos (porção norte) e folhelhos pirobetuminosos (porção sul), devido à restrição na circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa resultando em um ambiente hipersalino em seu interior.

Os folhelhos possuem um conteúdo orgânico que atinge níveis dos mais elevados registrados em depósitos sedimentares do planeta, possuindo um excelente potencial gerador.

Na Bacia do Paraná há diversos indícios de óleo em superfície e subsuperfície correlacionáveis com a assinatura geoquímica da matéria orgânica presente no Membro Assistência.

As rochas intrusivas de idades radiométricas baseadas em K-Ar e Ar-Ar entre 133 e 123 Ma (Eocretáceo) seriam as principais fontes de calor capazes de propiciar a maturação da matéria orgânica segundo um modelo não-convencional de geração de óleo e gás para a Bacia do Paraná.

#### Motivação

A Bacia do Paraná apresenta indícios de óleo em afloramentos e em poços, com algumas acumulações subcomerciais e campo de gás, Barra Bonita, com volume de gás *in place* da ordem de 500 milhões de m<sup>3</sup> (Fonte:ANP, 10<sup>a</sup> Rodada de Licitações).

A bacia consta de diversificados recursos não convencionais: areias impregnadas de óleo, metano em camadas de carvão e folhelhos e pirobetuminosos (reservas de 1,12 Bilhões de barris óleo) (Fonte:ANP, 10ª Rodada de Licitações).

O poço FP-12-SP é um dos poços mais próximos das ocorrências de óleo nos arenitos da Formação Piramboia, na área da Fazenda Betumita (Figura 1).

Este óleo teria sido originado devido ao efeito térmico das intrusões de diabásio na Formação Irati, tornando necessário conhecer em mais detalhe o nível ou níveis da Formação Irati em que o mesmo foi gerado.



Figura 1 - Localização do poço FP-12-SP, da Fazenda Betumita, e das cidades próximas. Fonte: GoogleEarth.

A Bacia do Paraná consta de uma carência de dados organogeoquimicos regionais da Formação Irati. Estudos em detalhe poderiam potencializar a possibilidade de descobertas mais significativas nesta e em outras áreas da bacia. Esta perspectiva seria um elemento indutor a mais para novos investimentos nesta bacia sedimentar.

#### Objetivos

O estudo aborda em detalhe aspectos da geoquímica orgânica (carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre, pirólise Rock-Eval e biomarcadores) relacionados à geração de óleo na Formação Irati, visando estabelecer o DNA dos diferentes níveis potencialmente geradores e analisar as alterações destes parâmetros devido ao efeito térmico de intrusões de diabásio.

Pretende-se:

- 1. Identificar as unidades quimioestratigráficas;
- 2. Determinar potencial gerador de cada unidade;

3. Definir o tipo de querogênio;

4. Analisar as frações dos hidrocarbonetos saturados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), utilizando as razões usuais de biomarcadores como parâmetros, indicando as diferenças entre as assinaturas das unidades quimioestratigrafica;

5. Identificar as alterações causadas pelo efeito térmico de intrusivas nos sedimentos.

#### Área de estudos

O poços FP-12-SP, perfurado pela CPRM, durante o Projeto "A borda leste da Bacia do Paraná, integração geológica e avaliação econômica" está localizado a 70 km ao oeste de Piracicaba e 20 km a nordeste de Botucatu (Figura 1).

#### Histórico de esforços exploratórios e dados da ANP

#### **Cronologia**

- 1979 até 1983: atuaram na bacia, por meio dos contratos de risco, a risco, a Paulipetro Paulipetro e a British British Petroleum Petroleum. Neste período foram . Neste período foram perfurados 33 poços e adquiridos dados sísmicos, resultando nas descobertas nas descobertas subcomerciais subcomerciais de gás de Cuiabá Paulista e de gás de Cuiabá Paulista e Chapéu do Sol;

-1986 a 1998: a Petrobras retomou a exploração na Bacia do Paraná. Aquisição de 18.000 km de linhas sísmicas eperfuração de sete poços exploratórios, trabalhos que culminaram com a descoberta do campo de gás de Barra Bonita (1996) com 2 poços produtores e a acumulação de Mato Rico; (1996) e a acumulação de Mato Rico;

- 1999 a 2001 1999 a 2001: Blocos ofertados nas rodadas de Licitações

#### Dados da ANP

- Gravimetria: ~ 60 % em área
- Magnetometria: ~ 85 % em área
- Sísmica 2D ~ 30.000 km
- Sísmica 3D ~ 171 km<sup>2</sup> (Mato Rico)

 Poços exploratórios: 124 (44 com suporte sísmico). A distribuição dos poços é irregular, concentrando-se principalmente na calha central da bacia. Do total perfurado, 22 poços com indícios de gás ou óleo, 10 acumulações subcomerciais,

# 1 CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 1.1 Localização

A Bacia do Paraná localiza-se no centro sul da América do Sul, abrangendo parte do Uruguai, Argentina e Paraguai. Distribui-se no Brasil nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, e partes de Minas Gerais e Goiás (Figura 2 e Figura 3). Sua extensão é de 1,5 milhões de km<sup>2</sup>, tem uma geometria alongada na direção norte nordeste - sul sudoeste (NNE–SSW) com cerca de 1.750 km de comprimento e 900 km de largura aproximadamente (Figura 3). Em superfície, dois terços da porção brasileira são cobertos por derrames de lavas basálticas que atingem até 1.700 metros de espessura (ZALÁN,1991) (FiguFigura 4).



território brasileiro. Fonte: ANP (Modificado da rodada BT-PR-4)



Figura 3 - Localização da Bacia do Paraná no continente sul americano e sua extensão. Fonte: MILANI, 2004

#### 1.2 Apresentação

A Bacia do Paraná é a maior bacia paleozoica do Brasil e teve inicio no período Meso-Ordoviciano. Ela é bordejada pelas faixas Dom Feliciano e Ribeira (de idade Brasiliana e direção NE–SW), núcleo cratônico Rio de La Plata/Luiz Alves (na margem Leste/Sudeste); faixa Uruaçu (de idade mesoproterozóica e direção NW-SE), por dois maciços arqueanos Guaxupé e Goiás (na margem Norte/Nordeste); e faixa de dobramentos Paraguai/Araguaia (ciclo Brasiliano, na margem Oeste/Noroeste).

Os limites são tectônicos e/ ou erosivos. Os limites erosivos são representados pelos sedimentos que afinam para as bordas sem interferência tectônica. E os limites tectônicos são os altos: arco do Alto Paranaíba (bordas nordeste), arco de Ponta Grossa (borda leste), arco do Rio Grande (borda sul), arco do Rio Grande e arco de Assunção (borda oeste), e arco de São Vicente (borda noroeste).



Figura 4 - Mapa da Bacia do Paraná mostrando o embasamento, a cobertura vulcanogênica e os afloramentos de rocha sedimentares. Fonte: ZALÁN,1991

#### 1.3 Embasamento

A Bacia do Paraná desenvolveu-se sobre uma área de escudo do continente Gondwana composta por vários núcleos cratônicos, rodeados por vários cinturões móveis e cobertos dispersamente por bacias molássicas, desenvolvidas no ciclo termo-tectônico Brasiliano (Neoproterozóico–Ordoviciano). A deformação decorrente deste ciclo teve início entre 700 Ma e 650 Ma, sendo que a maior parte das intrusões de granitos situou-se no limite entre o Proterozoico e o Paleozoico (ca. 570 Ma); enquanto que o resfriamento ocorreu entre 500–450 Ma, no Cambro-Ordoviciano (ZALÁN et al., 1987, 1991).

Milani e Ramos (1998) delinearam um arcabouço geotectônico mais complexo do embasamento da bacia para o domínio do "provável núcleo cratônico" de Zalán et al. (1987, 1991), subaflorante. Em lugar dele, expuseram quatro núcleos cratônicos (Rio Aporé, Triângulo Mineiro, Guaxupé e Rio Paranapanema) circundados por cinturões móveis do Brasiliano, igualmente subaflorantes (Figura 5).



#### 1.4 Arcabouço estrutural

A evolução estrutural da Bacia do Paraná foi controlada por zonas de fraqueza préexistentes, herdadas do embasamento, por onde falhas foram reativadas e teve como principal função o controle e distribuição de fácies sedimentares (ZALÁN et al. 1987, 1991).



Os lineamentos podem ser divididos em três grupos, de acordo com suas orientações: NW–SE, NE–SW e E–W (Figura 6). Os lineamentos NE–SW e NW–SE representam áreas de maior mobilidade tectônica, em comparação às áreas adjacentes, e controlariam a sedimentação durante a evolução da bacia (SOARES et al.,1982; apud ZALÁN et al., 1987).

- Os lineamentos NW–SE, de idade arqueana (DAVINO et al., 1982; apud ZALÁN et al., 1987) são estruturas presentes remanescentes nos terrenos transamazônicos do extremo sul

do país e da parte nordeste da bacia. Esse lineamento teve sua reativação no Cretáceo durante a fase rifte das bacias plataformais leste com intensa intrusão de diques de diabásio.

- Os lineamentos NE–SW, de caráter transcorrente, são derivados de dois cinturões móveis brasilianos presentes nas bordas Leste (faixa Ribeira) e Sul (faixa Tijucas) da bacia, da faixa Paraguai/Araguaia e de um lineamento da zona de falha do Transbrasiliano, na borda Noroeste da bacia. O soerguimento da serra do Mar (Neocretáceo) contribuiu para o soerguimento do lado Ocidental.

 Os lineamentos E–W, são pouco compreendidos, tiveram início a partir do Triássico e é paralelo às zonas de fratura oceânica, sugerindo uma ligação com o desenvolvimento do Atlântico Sul.

#### 1.5 Classificação da bacia

A Bacia do Paraná pode ser enquadrada no tipo de bacias de interior em áreas cratônicas pré-cambrianas (FIGUEIREDO e GABAGLIA, 1986; e KLEMME, 1980). Especula-se a existência de um rifte inicial com introdução de material mais denso na crosta, que criaria condições para o desenvolvimento de uma sinéclise no interior do cráton o que contribuiria para a classificação.

A identificação de um rifte durante a evolução paleozoica contribui para que Fúlfaro *et al.* (1982) classificassem-na como uma bacia de interior cratônico composta (tipo II-A, na classificação de Klemme, 1980), devido ao marcante controle de riftes abortados do tipo I (interior cratônico) e pela forte influência do processo do rifte do Gondwana em sua evolução no Meso-Cenozóico.

Outros, como Milani (1997) e Milani e Ramos (1998), classificam-na como uma bacia de sinéclise no interior de cráton, sugerindo-lhe um contexto de bacia cratônica marginal, sobre domínio flexural de crosta.

#### 1.6 Evolução tectono-sedimentar

A Bacia do Paraná é composta por 6 (seis) sequências separadas por discordâncias (Figura 7, 8 e 9). Compreende três fases principais de subsidência: siluriano-devoniana, permo-carbonífera e juro-cretácea. Essas fases de subsidência são separadas por períodos longos de erosão/não-deposição (Neodevoniano–Eocarbonífero), ou de baixas taxas de sedimentação (Triássico/Jurássico), entendida como produto final da superposição no tempo de três diferentes bacias, cujas geometrias e limites variaram consideravelmente de uma bacia para outra.



deposicionais. Fonte: Milani,2004.





A primeira fase de subsidência foi responsável pela sedimentação das sequências ordovíciano-siluriana e devoniana. A sequência mais antiga de idade Ordoviciano-Siluriano é denominda de Rio Ivaí, conjunto de três formações (Alto Garças, Iapo e Vila Maria). O ambiente deposicional consiste em plataforma rasa e fluvial-costeiro, glacial, e plataforma distal raseando para o topo. A sedimentação da base para o topo é composta por conglomerado, magmatismo três lagoas e siliciclásticos, controlados por subsidência transtensiva atuante (fase rifte, estágio golfo; Figura 8).

A sequência Paraná (de idade Devoniana) é composta por duas formações (Furnas e Ponta Grossa). O ambiente deposicional consiste em fluvial/costeiro, e plataforma distal raseando para o topo. A sedimentação da base para o topo é composta por conglomerado, e intercalação de arenitos (Fm. Furnas e Mb. Tibagi) com folhelhos (Fm. Ponta grossa e Mb. São domingos) finalizando com o diamictito glacial (Mb. Ortigueira), controlados por subsidência flexural regional (estágio golfo; Figura 88 e 10).

A transgressão devoniana ocupou, praticamente, a mesma área das sucessões inferiores (ordovíciano-siluriana). O soerguimento crustal associado a uma orogenia Eoherciniana determinou o fim da sedimentação, e provavelmente, o fim da primeira Bacia do Paraná (ZALÁN et al., 1987).



A Supersequência Gondwana I, de idade Penssilvaniano à Meso-Triássico, é composta por três grupos (Itararé, Guatá, e Passa Dois; Figura 8). Os ambientes deposicionais consistem em peri-glacial, costeiro, plataforma continentalisando para o topo, eólico. Sua sedimentação é composta por arenito, diamictito, argilito, folhelho, siltito, carbonato, controlados pela segunda fase de subsidência flexural regional (inicio da fase Sinéclise) que começou logo que o Gondwana deixou o paleopólo Sul e está relacionada à sobrecarga das geleiras continentais, seguida pelo peso dos sedimentos oriundos do ciclo transgressivo– regressivo. O soerguimento crustal generalizado associado a uma orogenia tardi-herciniana cessou a sedimentação, interrompendo assim a sedimentação na Bacia do Paraná.

A sedimentação recomeçou no Neotriássico com a Supersequencia Gondwana II que corresponde ao arenito e folhelho de origem flúvio-lacustre da Formação Santa Maria (Figura 8). A subsidência controladora é a distensiva localizada (grábens no RS e Uruguai).



A terceira fase de subsidência é correlacionável com a sedimentação da Supersequencia Gondwana III (de idade jurássica–eocretácea) composta pela Formação Botucatu (arenitos eólicos) e pela Formação Serra Geral (magmatismo fissural intracontinental; Figura 8). Os depósitos da Formação Botucatu representam um gigantesco deserto que recobriu a bacia e áreas adjacentes do embasamento. O resfriamento e o peso do magmatismo Serra Geral deram o inicio à subsidência por carga litostática e reajuste térmico (Figura 12).

A Supersequência Bauru (de idade Neocretácea) é composta por nove formações alúvio-fluvial-eólico que correspondem aos Grupos Bauru e Cauá (Figura 8).



#### 1.7 Formação Irati

Em território brasileiro, a Formação Irati aflora como uma delgada faixa com aproximadamente 1700 Km de extensão, que inicia-se no estado de São Paulo e prolonga-se até a fronteira do Brasil com Uruguai e Paraguai (Figura 13).

O termo Irati foi usado primeiramente por WHITE (1908), para designar a sequência de folhelhos com presença de fósseis do réptil *Mesosaurus*, que aflora na cidade homônima no Estado do Paraná. A correlação da paleofauna singular de vertebrados dos gêneros *Mesosaurus* e *Stereosternum* encontrados também na Formação *Whitehill* (na Africa do Sul) permitiu que Du Toit sugerisse a deriva continental como uma possibilidade científica em 1927 (MILANI et al., 2007).



Figura 13 - Mapa de Afloramentos da formação Irati. Fonte: Chaves et al,1988

A Formação Irati compõe a parte basal do Grupo Passa Dois dentro da Sequencia Gondwana I (MILANI, 2007) (Figura 9). Com aproximadamente 70 m de espessura máxima, e composta pelos Membros Taquaral (na base) e Assistência (no topo). Está situada estratigraficamente acima da Formação Palermo (Grupo Guatá) e abaixo da Formação Serra Alta (Grupo Passa Dois).

A passagem da Formação Palermo para a Formação Irati mostra normalmente contato transicional de um episódio regressivo para um episódio transgressivo, resultando condição marinho restrito. O contínuo processo regressivo atuante a partir da porção média do Membro Taquaral foi responsável pela diferenciação da deposição de siltito e folhelhos do Membro Taquaral, a carbonatos e evaporitos na parte setentrional da bacia e de folhelhos betuminosos

na parte meridional da bacia, com característica geoquímica de ambiente hipersalino correspondente ao Membro Assistência.



Figura 14 - Mapa da Bacia do Paraná mostrando a possibilidade de maturação térmica, amostras de óleo em poços e *tar sands* (arenito impregnado com óleo) próximo ao FP-12-SP. Fonte: ANP, 10<sup>a</sup> Rodada de Licitação

Os folhelhos e margas do Membro Assistência são ricos em matéria orgânica e propícia a geração de hidrocarbonetos. O grau de evolução térmica varia de baixo a elevado, na qual a baixa maturação térmica da Formação Irati ocorreu por processo de soterramento normal no depocentro da bacia (Figura 15), e a alta maturação térmica de forma local pelo calor proveniente de rochas intrusivas ígneas. O ponto em vermelho na figura 14 (areia impregnada de óleo) refere-se à exsudação de óleo no arenito da Formação Pirambóia, próximo do poço de estudo (FP-12-SP).

O Membro Assistência também concentra um dos maiores recursos mundial de folhelhos betuminosos. A Unidade de Operações de Industrialização do "Xisto" (PETROBRAS) localizada em São Matheus do Sul (PR) extrai dos folhelhos óleo, gás, nafta, enxofre (Fonte: Site PETROBRAS - Principais Operações).

# 2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

A geoquímica orgânica é uma ferramenta de alta resolução relativamente recente que utiliza os princípios da química em sedimentos antigos (rocha sedimentar) e recentes. Na geologia, utiliza-se a geoquímica para determinar quantidade e qualidade da matéria orgânica, teor de resíduo insolúvel, teor de enxofre presente em rochas sedimentares, auxiliando na interpretação dos paleoambientes, origem e evolução térmica da matéria orgânica, e na correlação rocha-óleo, óleo-óleo e em modelagem geoquímica. A geoquímica também é utilizada como ferramenta de apoio à resolução de problemas de contaminação e poluição ambientais.

A geoquímica orgânica pode ser dividida em geoquímica orgânica não-molecular e a molecular. A geoquímica orgânica não-molecular corresponde as análise de carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre e dados de pirólise *Rock-Eval* presente nas rochas sedimentares. A geoquímica orgânica molecular trabalha com dados de cromatografia e espectrometria de massas em óleos ou extratos orgânicos (betume).

#### 2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total (%COT) representa o resultado final da interação entre a quantidade de matéria orgânica depositada, taxa de deposição dos sedimentos, e o grau de preservação durante e posterior a deposição. O valor de COT é influenciado pela evolução térmica, ocorrendo perdas progressivas de carbono durante a transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos.

Os teores de COT fornecem dados que podem ser direcionados também para um estudo da viabilidade de exploração de determinadas bacias sedimentares. Nas bacias sedimentares brasileiras, as ocorrências de óleo ou gás normalmente estão associadas a intervalos cujos teores de carbono orgânico são superiores a 1,5 %, sendo que nas áreas mais prolíferas esse conteúdo orgânico médio é sensivelmente mais elevado que 2,0 %. Assim, uma vez constatada a presença de uma quantidade mínima de 1,0 % de carbono orgânico numa amostra, dá-se continuidade às análises visando à sua caracterização mais detalhada (RODRIGUES, 1995).

#### 2.2 Resíduo Insolúvel e enxofre

A retirada do resíduo insolúvel (carbonatos) é fundamental para análise de COT e nos fornece a quantidade de carbono inorgânico que saiu das amostras. O carbono não orgânico está presente em rochas carbonáticas solúveis em ácido clorídrico. Os altos teores de resíduo insolúvel indicam material essencialmente siliciclástico, enquanto os baixos valores de resíduo insolúvel representam as camadas carbonáticas.

Os teores de enxofre são adquiridos no mesmo equipamento que os teores de COT e podem auxiliar na caracterização das unidades. Considera-se que teores mais elevados de enxofre podem sugerir a deposição em ambiente marinho anóxido.

Os teores de resíduo insolúvel junto aos dados de carbono orgânico total foram os principais parâmetros para as subdivisões da Formação Irati em unidades quimioestratigráficas. Somente em uma unidade quimioestratigráfica a presença elevada de enxofre foi fundamental para a subdivisão em Unidade Quimioestratigráfica E.

#### 2.3 **Pirólise Rock-Eval**

Pirólise é um método físico-químico que simula o processo de geração na natureza através de aquecimento de amostras em uma atmosfera inerte em laboratório. Durante o processo de aquecimento, os gases liberados são registrados sob a forma de pirograma onde se observa os picos  $S_1$ ,  $S_2 e S_3$ .

O pico  $S_1$  equivale a quantidade (em mg HC/g Rocha) de hidrocarbonetos livres (betume), que podem ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. O pico  $S_2$ corresponde a quantidade (em mg HC/g Rocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio, sendo denominado de potencial gerador e correspondendo a quantidade de petró1eo que a rocha analisada teria condições de produzir caso submetida às condições de soterramento mais adequadas. O pico  $S_3$  representa a quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg CO<sub>2</sub>/g Rocha) (ESPITALIÉ et al., 1985 apud RODRIGUES 1995) (Figura 15).

A temperatura (em °C) em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio é denominada de  $T_{max}$ , sendo usado como um dos parâmetros de maturação térmica. Valores de  $T_{max}$  inferiores a 435-440°C são indicadores de rochas imaturas e valores entre 445-450°C indicam que a rocha atingiu o pico de geração de hidrocarboneto.



A relação dos picos  $S_2$  e  $S_3$  com os dados de COT permite calcular, respectivamente, os valores dos índices de hidrogênio (IH =  $S_2$ /COT x 100) e de oxigênio (IO =  $S_3$ /COT x 100). De acordo com a distribuição das amostras no diagrama tipo "Van Krevelen" em amostras termicamente pouco evoluídas, é possível diferenciar quatro tipos básicos de querogênio (ESPITALIÉ et al., 1977, BROOKS, 1980) (Quadro 1).

Tipo de querogênio	Descrição		
Querogênio Tipo I	Matéria orgânica rica em hidrogênio e pobre em oxigênio, excelente		
	para geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos,		
	Predomina cadeias alifáticas, com poucos núcleos aromáticos;		
Querogênio Tipo II	Matéria orgânica menos rica em hidrogênio que o tipo anterior, mas		
	ainda adequado à formação de grandes volumes de hidrocarbonetos,		
	Maior proporção de núcleos aromáticos, anéis naftênicos e grupos		
	funcionais oxigenados;		
Querogênio Tipo III	Matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, potencial		
	de geração inferior ao dos querogênios tipos I e II mais propício à		
	geração de hidrocarbonetos gasosos;		
	Predominantemente por núcleos aromáticos e funções oxigenadas,		
	como poucas cadeias alifáticas;		
Querogênio Tipo IV	Matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para		
	geração de óleo ou gás.		

Quadro 1. Descrição dos tipos de querogênio.

O aumento de maturação térmica produz um deslocamento dos pontos em direção ao vértice no diagrama de "Van Krevelen", dificultando a identificação do tipo de querogênio original, devido à perda de CO<sub>2</sub> e de HC.

A pirólise Rock-Eval não fornece diferenças entre os componentes dessa matéria orgânica e/ou origem dos mesmos. No entanto, é frequente a associação do querogênio tipo I com material orgânico derivado de lipídios algalicos em ambiente lacustre; do querogênio tipo II com ambiente marinho, e do querogênio tipo III com matéria orgânica terrestre depositada em ambiente marinho deltaico.

Os valores do pico S2 (mg HC/g Rocha) e de índice de hidrogênio (mg HC/g COT) permitem avaliar de forma semi-quantitativa o potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra. As escalas sugeridas para cada um dos casos são as seguintes (ESPITALIÉ et al., 1985) (Quadro 2 e 3).

Quadro 2. Potencial gerador de hidrocarbonetos segundo valores de S<sub>2</sub>.

Valores de $S_2$ (em mg HC/g Rocha)	Potencial gerador
< 2,0	Baixo
2,0 - 5,0	Moderado
5,0 - 10	Bom
> 10	Excelente

Quadro 3. Estado físico dos hidrocarbonetos a serem gerados segundo o índice de hidrogênio

Valores de IH (em mg HC/g COT)	Potencial gerador
< 200	Gás
200 - 300	Gás e condensado
>300	Óleo

#### 2.4 Efeito térmico da intrusiva

Na natureza a transformação térmica da matéria orgânica em petróleo se processa a baixa temperatura (geralmente menos que 150 °C) por um longo período do tempo geológico. O efeito térmico das intrusivas sobre o conteúdo orgânico das rochas poderia gerar o mesmo produto em um intervalo de tempo bem menor devido a temperaturas mais elevadas (TISSOT e WELTE,1978).

Em geral, acredita-se que o aumento da temperatura produzido pelas intrusivas provoca mudanças químicas até uma distância entre uma a duas vezes a espessura do corpo intrusivo (RODRIGUES et al., 1990 apud RODRIGUES, 1995).

Na geração de hidrocarbonetos influenciada pelo efeito térmico de intrusivas, os fatores referentes à litologia que interferem no processo são: composição mineralógica e orgânica, permeabilidade, porosidade e fluidos presentes. A profundidade e a evolução térmica das rochas encaixantes pré-intrusão também constituem fatores importantes a serem considerados.

Algumas definições:

- Calor: é a energia trocada entre dois corpos mantidos em diferentes temperaturas.

Energia térmica: é a energia associada ao comportamento microscópico da matéria.
 (Símbolo: U; Unidade: J ou J/kg).

- Taxa de calor: quantidade de energia térmica transferida por unidade de tempo. (Símbolo: q; Unidade: W).

- Fluxo de calor: é a quantidade de energia trocada por unidade de tempo e unidade área perpendicular à direção de troca de calor. (Símbolo: q´´; Unidade: W/m<sup>2</sup>).

- Condução térmica: transferência de calor em sólido ou fluido, em regime estacionário (gás ou líquido) através do movimento aleatório do seus átomos, moléculas ou elétrons (difusão).

- Lei de Fourier: determina que o fluxo de calor q em um ponto de um determinado meio é diretamente proporcional ao gradiente de temperaturas neste ponto. Em uma dimensão, a lei de Fourier tem a seguinte forma (TURCOTTE e SCHUBERT, 1982; INCROPERA e WITT, 1990):

$$q''_{x} = k \frac{dT}{dx} = k \frac{T_2 - T_1}{L}$$
(1)

onde a constante de proporcionalidade k é uma propriedade de transporte conhecida como condutividade térmica (W/m K) e y é a coordenada na direção onde ocorre a variação de temperatura.

A condutividade térmica k quantifica a habilidade dos materiais de conduzir calor, é uma característica específica de cada material, e depende fortemente da temperatura e da pureza dos materiais. Materiais com alta condutividade térmica conduzem calor de forma mais rápida que os materiais de baixa condutividade térmica.

Mello (1994) mostra a variação da condutividade térmica de algumas litologias com a temperatura, usando como referência os valores de condutividade térmica inicial presentes na Tabela 1 (Figura 16). Para o intervalo de temperatura de 0 a 500 °C a condutividade térmica do folhelho e do calcário se reduzem com o aumento da temperatura. Apesar de o valor de condutividade térmica inicial ser maior para o calcário este diminui mais rapidamente do que

o folhelho, mas ainda assim, se mantem maior do que este na faixa de temperatura considerada.

Logo, devido à diferença de comportamento da condutividade térmica dessas litologias, espera-se que o fluxo de calor ao longo de camadas carbonáticas seja maior do que ao longo de camadas de folhelhos, o que levaria o calor dissipado por uma fonte térmica a maiores distâncias.

Tabela 1 - Valores de condutividade térmica inicial, k<sub>0</sub>

Litologia	k <sub>0</sub> (W/m <sup>o</sup> C)
"Sal"	6,43
Arenito	5,57
Calcário	3,01
Basalto	2,2
Folhelho	1,94

Fonte: Modificado de MELLO, 1994



Por outro lado, materiais com valores de condutividade térmica inferior a 1 (um) são tratados como isolantes térmicos, é o caso da água (0,61W/m °C) e de outros fluidos que podem estar preenchendo os poros dentro das litologias, reduzindo a condutividade térmica da rocha.

#### 2.5 **Biomarcadores**

Biomarcadores, marcadores biológicos, fósseis geoquímicos ou indicadores geoquímicos moleculares são compostos orgânicos que ocorrem como misturas complexas em sedimentos e petróleos (RODRIGUES R, 2004).

As estruturas moleculares dos organismos incorporados aos sedimentos, sofrem pouca ou nenhuma modificação, mesmo quando ocorrem, as modificações são sistemáticas e sequenciais, permitindo correlacionar o precursor biológico com o composto geológico encontrado em rochas sedimentares e petróleos (PHILP,1985).

A distribuição, abundância relativa, variações na estereoquímica de determinados compostos em amostras de rocha ou sedimentos, funcionam como uma espécie de DNA que fornece informações sobre a origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, estágio de evolução térmica e de biodegradação. Por essas razões a análise de biomarcadores se tornou uma das ferramentas mais importantes para a avaliação de sistemas petrolíferos, permitindo a correlação entre óleo-óleo, óleo-rocha, tendências regionais de alteração de óleo entre outras funções (PETER e MOLDOWAN, 1993; PHILP,1985).

#### 2.5.1 Biomarcadores Acíclicos

#### - Alcanos lineares

Alcanos lineares ou n-alcanos são hidrocarbonetos que formam uma série homóloga conforme a formula geral  $C_nH_{2n+2}$ , sendo o metano (CH<sub>4</sub>) o primeiro da série. Exemplo de alcano linear de 16 átomos de carbono (Figura 17).



A análise do fragmentograma de *n*-alcanos (m/z 85) pode fornecer informações sobre evolução térmica das rochas geradoras, tipo de matéria orgânica e ambiente deposicional.

Ambientes deposicionais lacustres e marinho-deltaicos tendem a ter distribuições com predomínio dos componentes de cadeia longa (C22-C35) com preferência ímpar sobre par, indicando um maior aporte de lipídeos (em plantas superiores - ceras de folhas) e algas de água doce (*Botryococcus braunii*). Em contraste, em um ambiente marinho tende a

predominar n-alcanos ímpares e/ou pares de baixa massa molecular (ao redor de C17), refletindo um aporte de fitoplâncton marinho (Brassell *et al.*, 1978; Tissot e Welte, 1984).

O aumento da evolução térmica craqueia os hidrocarbonetos de alta massa molecular aumentando os *n*-alcanos entre a faixa de C15-C17, o que pode comprometer a interpretação ambiental.

No processo de biodegradação, os *n*-alcanos são os primeiros compostos a serem consumidos pelas bactérias.

#### - Isoprenóides Acíclicos

Este grupo de biomarcadores compreende uma ampla faixa de alcanos ramificados, sendo formado a partir de diferentes combinações de unidades de isopreno (C5) regular cabeça-cauda (*head-to-tail*; Figura 18) e irregulares cabeça-cabeça (*head-to-head*) e cauda-cauda (*tail-to-tail*). Dentre os isoprenóides encontrados, os mais abundantes são pristano e fitano com ligação do tipo cabeça-cabeça (Figura 19).



Os isoprenóides com menor número de átomos de carbono, incluindo o fitano e pristano, são derivados da cadeia lateral *phytyl* da clorofila, composto presente em organismos fototróficos (PETER e MOLDOWAN, 1993), embora outras fontes como os lipídios da *Archaebacteria* não possam ser descartadas (CHAPPE et al,1982; RODRIGUES R, 1995)

O pristano e o fitano são comumente utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica. Em condições anóxidas, a cadeia lateral é clivada, fornecendo o fitol, que é reduzido a dihidrofitol e posteriormente em fitano. Em condições oxidantes, o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e, então, reduzido a pristano. Assim, as baixas razões pristano/fitano (valores inferiores a 1) seriam um indicador de ambiente em condições anóxidas, enquanto as altas razões pristano/fitano (valores superiores a 1) indicariam um ambiente oxidante (PETER e MOLDOWAN, 1993).

A razão P/F maior que 1 sugere ambiente oxidante, P/F menor que 1 sugere ambiente redutor. O potencial redox do ambiente deve ser suportado por outros dados geoquímicos tais como aumento no teor de enxofre e índice de homohopanos. Esta razão pode ser determinada na cromatografia de íon total ou no fragmentograma m/z 85.

A diminuição da razão pristano/fitano pode ocorrer ainda devido ao aumento da salinidade (RODRIGUES e TAKAKI, 1987) e por contribuição de outros organismos. Desta forma, não se deve utilizar a razão pristano/fitano como parâmetro único de potencial redox ou de salinidade de ambiente de sedimentação.

#### 2.5.2 Biomarcadores cíclicos

#### - Terpanos tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são uma série homóloga com maior abundância na faixa de C19 a C26, ultrapassando a C45, com configuração predominantemente 13 $\beta$ (H), 14 $\alpha$ (H). A partir do C26 ocorre como uma mistura de isômeros, 22*R* e 22*S* (AQUINO NETO et al., 1982) e (MOLDOWAN et al., 1981 apud PETERS, WALTERS, e MOLDOWAN et al., 2005). Numa série de quarenta óleos estudados por Aquino Neto *et al.* (1981), estes compostos estavam presentes em todas as amostras, exceto naquelas derivadas de fonte terrestre, o que sugere que estes compostos devem ter origem microbiana ou de algas.

Os terpanos tricíclicos estendidos (>C24) estão associados a um grupo de algas planctônicas, abundante no Alaska e na Tasmânia durante o Permiano (SIMONEIT *et al.*, 1990, *apud* PETERS, WALTERS, e MOLDOWAN et al., 2005). Entretanto, esta associação não prova a origem algal destes compostos porque outros possíveis precursores biossintéticos têm sido identificados em algumas bactérias

Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica e à biodegradação do que as demais famílias de terpanos (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986). Por esse motivo, os tricíclicos são frequentemente usados na correlação entre óleos não-biodegradados e óleos biodegradados (ZUMBERGE, 1984, apud PETERS, WALTERS) (MOLDOWAN, 2005) e no estudo de maturação de óleos muito evoluídos termicamente.

Como proposto por Seifert e Moldowan (1981 apud PETERS, WALTERS) (MOLDOWAN, 2005), a razão entre terpanos tricíclicos e hopanos aumenta com a maturação térmica. Peter e Moldowan (1993) sugeriram que esta maturação térmica é mais representativa da abundância de terpanos tricíclicos do que do seu padrão de distribuição.

#### - Terpanos Tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos constituem uma série restrita em relação aos tricíclicos, sendo os componentes mais comuns correspondentes à faixa de C24 a C27. Estes compostos estão presentes em diferentes ambientes deposicionais, e sua origem tem sido sugerida como sendo provenientes da degradação termocatalítica e microbiana dos precursores hopanos e dos hopanos com abertura do anel aromático (PHILP, 1985). No entanto, ainda não está claro se existe uma única origem para o C24 tetracíclico, pois este ocorre associado à alginitas ou à matéria orgânica terrestre (WAPLES e MACHIHARA, 1991), embora uma origem bacteriana não possa ser descartada (BRASSELL et al., 1983).

Os terpanos tetracíclicos C25, C26 e C27 têm sido encontrados em rochas carbonáticas e evaporíticas e, provavelmente, não ocorreram em abundância em outros tipos de ambientes sedimentares (AQUINO NETO et al., 1983; WAPLES e MACHIHARA,1991)

#### - Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos constituem a classe de biomarcadores mais estudada e utilizada entre os biomarcadores cíclicos. A existência de um grande número de centros quirais em sua estrutura confere a estes compostos uma grande potencialidade para formação de derivados com diferentes estereoquímicas, cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como parâmetros indicativos de ambiente deposicional e/ou grau de evolução térmica e/ou nível de biodegradação (PETER e MOLDOWAN, 1993).

Nesta classe encontram-se os compostos hopanos e os não hopanos Entre os nãohopanos destacam-se o gamacerano e oleanano (Figura 20). O gamacerano (C30-triterpano) é um indicador de ambiente deposicional hipersalino marinho ou não-marinho (PETER e MOLDOWAN, 1993) ou com forte estratificação de corpo d'agua (DAMSTE et al., 1995). O oleanano tem ocorrência mais restrita, sendo encontrado principalmente com configuração 18α(H). É um marcador de angiospermas, vegetais superiores de idade cretácea ao recente.

O composto gamacerano pode ser encontrado em ambientes marinho carbonático e hipersalinos (MOLDOWAN et al., 1985; FU JIAMO et al., 1986), em ambientes marinhos evaporíticos da margem continental brasileira (MELLO et al., 1988) e quando há estratificação da coluna de água (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995, apud PETERS, WALTERS, e MOLDOWAN, 2005).

Os precursores dos hopanos são normalmente encontrados em bactérias e cianobactérias. Os hopanos contém, normalmente, de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos (PETERS,

WALTERS e MOLDOWAN, 2005). A estrutura básica e o sistema de numeração são mostrados na Figura 21.





A cadeia lateral na posição 21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos C30, os norhopanos (C27 a C29), e os hopanos estendidos, ou homohopanos, que variam de C31 a C35.

Os hopanos apresentam dois importantes íons de fragmentação que facilitam sua identificação. O íon m/z 191 é formado pela c1ivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula. O fragmento de íons m/z 148 + R, inclui os anéis D e E, e R se refere a massa da cadeia lateral (figura acima). Dessa forma, a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R.

O hopano (C30) e seus homólogos ocorrem com três diferentes estereoquímica em relação aos carbonos Cl7 e C21:

- (1)  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$  ou " $\beta\beta$ "
- (2)  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  ou " $\alpha\beta$ "
- (3)  $17\beta(H)$ ,  $2I\alpha(H)$  ou " $\beta\alpha$ " (moretanos).

A configuração biológica " $\beta\beta$ " é termicamente instável e convertida em " $\alpha\beta$ " e " $\beta\alpha$ " no processo de diagênese. Em óleo a configuração " $\beta\beta$ " só é encontrada quando existe alguma contaminação de matéria orgânica imatura. A configuração " $\beta\alpha$ " apresenta estabilidade intermediária e " $\alpha\beta$ " mais estável (PETER e MOLDOWAN, 1993).

A série dos homohopanos apresenta de 31 a 35 átomos de carbonos com configuração  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano e possui epímeros 22S e 22R para cada homólogo devido a seu centro assimétrico no C22. No fragmentograma de massas m/z 191 é possível observar um dublete para cada homohopano indicando os epímeros 22R e 22S (PETER et al., 1996). Com a maturação, a configuração biológica 22R é convertida em 22S, até atingir o equilíbrio térmica entre 0,57 e 0,60 antes do pico de geração de óleo (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). A isomerização no C31 ou C32 apresentam resultados mais confiáveis, uma vez que os homólogos superiores geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas (MACKENZIE, 1984)..

A maior proporção de C35 (17 $\alpha$ )-hopano em relação ao C34(17 $\alpha$ )-hopano pode sugerir um ambiente marinho muito redutor (PETER e MOLDOWAN,1991) ou ambientes de sedimentação associados a carbonatos marinhos ou evaporitos (RODRIGUES R, 1995).

Os compostos C27Ts [ $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano (Ts)] e C27Tm [ $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm)] são usados como indicadores das condições de sedimentação e do grau de evolução térmica. O  $18\alpha(H)$ -28,30-bisnorhopano é encontrado principalmente em matéria orgânica depositada em ambientes anóxicos, apesar de sua ausência não excluir a ocorrência destas condições durante a deposição (SEIFERT et al., 1978) e o  $17\alpha(H)$ -25norhopano é encontrado em óleo com alto grau de biodegradação (PETER e MOLDOWAN, 1993).

Em amostras de matéria orgânica de mesma origem trisnorneohopano (Ts) é termicamente mais resistente à degradação termal do que o trisnorhopano (Tm) (Seifert e Moldowan, 1978). Em amostras imaturas a razão Ts/Tm são menores que 1 em ambientes salinos, marinhos evaporíticos e marinho carbonático e maiores que 1 em ambientes lacustres de água doce, marinho deltaico e marinho siliciclástico (ALEXANDRE, M. R., 2010).

#### - Esteranos

Os esteranos são resultado do processo diagenético dos esteróis, compostos encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas raros em organismos procariontes.

Os esteróis são importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes (PETER e MOLDOWAN, 1993; WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Os esteranos (assim com os terpanos) constituem uma das mais importantes classes de biomarcadores utilizados principalmente como parâmetros de origem, migração e ambiente deposicional. Em óleos e sedimentos os maiores componentes deste grupo são C27(Colestano), C28(Ergostano), C29(Sitostano) e C30(24-*n*-propil-colestano) chamados de homólogos (com a adição de metileno CH<sub>2</sub> na molécula), embora possam ocorrer compostos desde C18 a C30 (MACKENZIE et al., 1981). São provenientes de organismos fotossintéticos (Figura 22).

A distribuição dos esteranos é influenciada pela origem da matéria orgânica e pela evolução térmica. A abundância do C27 esterano pode indicar influência de fitoplâncton característico de ambiente marinho, o C29 esterano sugere uma contribuição de vegetais terrestre, o C28 esterano é encontrado geralmente em menor quantidade relativa, quanto mais abundante poderia indicar contribuição de algas lacustres.



Assim como os hopanos, os esteranos também apresentam epímeros. A configuração biológica presente nos esteróis é 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 20*R*, durante a diagênese ocorre a isomerização para configurações mais estáveis até alcançar o equilíbrio na proporção de " $\alpha\alpha\alpha$ R", " $\alpha\alpha\alpha$ S", "a $\beta\beta$ R" e "a $\beta\beta$ S" em 1:1:3:3 (PETER e MOLDOWAN, 1993) (figura abaixo).

As estruturas moleculares dos esteranos e seus principais íons de fragmentação são mostrados nas Figura 22 e 23.



A razão 20S/(20S+20R) em esteranos é um parâmetro que pode ser utilizado na avaliação do estágio de maturação em fragmentograma m/z 217. Os esteranos sofrem isomerização no C-20, que passa de sua configuração biológica 20R para 20S. O composto mais usado é o esterano C29 $\alpha\alpha\alpha(5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H))$ , onde a razão 20S/(20S+20R) aumenta com a evolução térmica variando de 0 até a faixa de equilíbrio 052-0,55, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo.

Em análogo a razão 20S/(20S+20R) pode-se usar a equação de Sofer (Equação 2) que resulta em valores próximo a refletância da vitrinita (Quadro 4).

$$R_o = 0.5 [C_{29} \alpha \alpha \alpha (S/R)] + 0.35 \quad (2)$$

Índice de refletância da vitrinita	Evolução térmica
<0,6	Imaturo
0,6-1,35	Maturo
>1,35	Senil

Quadro4. Relação entre evolução térmica e índice de refletância da vitrinita

As distribuições relativas destes esteranos estão relacionadas a ambientes específicos fornecendo informações importantes de paleoambientes. O esterano C29 indicaria contribuição terrestre, C27 contribuição de fitoplâncton marinho e C28 quando em maior proporção indicaria contribuição de algas lacustres (HUANG e MEINSCHEIN,1979), sugerindo o uso de um diagrama ternário para representar as proporções relativas (WAPLES e MACHIHARA,1991) (Figura 24).



Esta relação em alguns trabalhos apresentou controvérsias (VOLKMAN, 1986,1988), e em estrato orgânico esta relação pode ser afetada pelo efeito térmico.

Esta razão utilizando os compostos C27[5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-colestano(20*S*+20*R*)] e hopano C30[17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)]-hopano reflete a contribuição de organismos procarióticos (bactéria) em relação aos organismos eucarióticos (algas e plantas terrestres; PETER et al., 2005).

 Altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esterano: indica deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos (algas);

 Baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esterano: indica deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (PETERS, WALTERS e MOLDOWAN, 2005).

Esta razão deve ser usada com cautela, pois é afetada pelo efeito térmico e processos de biodegradação (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978).

- Diasteranos

Os diasteranos, também chamados de esteranos rearranjados, são formados por meio da conversão de esteróis durante a diagênese. Os diasterenos são reduzidos a diasteranos apresentando maior abundância do isômero  $13\alpha$ , $17\beta$ (H) 20*S* e 20*R* em relação ao  $13\beta$ , $17\alpha$ (H) 20*S* e 20*R*, em reações catalisadas por argilas em ambientes ácidos. Os diasteranos mais comuns são C27, C28, C29 e C30 (PETER e MOLDOWAN, 1993).

Em ambientes carbonáticos anóxicos e pobres em argila, são encontradas baixas razões diasteranos/esteranos (PETER e MOLDOWAN, 1993), pois os íons de bicarbonato e amônia são produzidos por atividade bacteriana, resultando no aumento da alcalinidade da água, favorecendo uma maior preservação da matéria orgânica, que não propicia a formação de diasteranos.

Os diasteranos são mais estáveis que os esteranos, portanto são mais resistentes aos processos de biodegradação e ao craqueamento térmico. As estruturas moleculares dos diasteranos e seu principal íon de fragmentação são mostrados nas Figura 25.



## **3 METODOLOGIA APLICADA**

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados métodos e técnicas da geoquímica orgânica, envolvendo procedimentos variados tais como: análise de carbono orgânico total; resíduo insolúvel; enxofre; pirólise "Rock-Eval"; extração (orgânica); cromatografia líquida; cromatografia gasosa; cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado; isótopo de carbono e biomarcadores.

Todas as análises geoquímicas foram desenvolvidas no Laboratório Geológico de Preparação de Amostras (LGPA) e no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia/UERJ.

#### 3.1 As amostras

As amostras utilizadas foram retiradas de testemunhos do poço FP-12-SP, perfurado pela CPRM na Bacia do Paraná durante o Projeto "A borda leste da Bacia do Paraná, integração geológica e avaliação econômica".

As amostras para análise de carbono orgânico total (COT), resíduo insolúvel (RI) e enxofre (S) foram selecionadas após a identificação das Formações Palermo, Irati (Membros Taquaral e Assistência) e Serra Alta a partir de variações na litologia e estruturas sedimentares. Na Formação Irati até a transição entre o seu contato da Formação Serra Alta as amostras foram coletadas de 30 em 30 centímetros. Na Formação Palermo e a base da Formação Serra Alta as amostras foram coletadas de acada metro.

A base de seleção das amostras para análise de pirólise "Rock-Eval" foram retiradas da lista de 141 amostras contendo os dados de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre. A seleção foi realizada de forma qualitativa visando às amostras com mais altos teores de carbono orgânico total. No entanto, foram também selecionadas algumas com baixo teor de carbono orgânico total para fins comparativos, totalizando 79 amostras.

Para o processo de extração por solvente, cromatografia liquida, cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), foram selecionadas 62 amostras entre as amostras com dados de pirólise "Rock-Eval".

A tabela 2 mostra a quantidades de amostras utilizadas em cada procedimento (carbono orgânico total, resíduo insolúvel, enxofre, pirólise "Rock-Eval" e biomarcadores) separadas por unidade quimioestratigráfica:

Unidades	%COT, %RI, e %S <sup>*</sup>	Pirólise "Rock-Eval"	Biomarcadores
Quimioestratigráficas			
Fm. Serra Alta	16	6	4
Н	4	3	4
G	34	21	15
F	14	9	7
Е	9	7	5
D	12	10	7
С	23	15	12
В	6	4	4
А	6	2	2
Fm. Palermo	17	2	2
Total	141	79	62

Tabela 2. Quantidade de amostras analisadas por unidade quimioestratigráfica

\*COT= carbono orgânico total, RI= resíduo insolúvel, e S= enxofre.

#### 3.2 **Pirólise Rock-Eval**

Segue, como base, os procedimentos estabelecidos por Espitalié et al. (1977). Pesa-se de 10 a 100 mg de amostra pulverizada e peneirada (80 mesh) em cadinho de aço. Os cadinhos (contendo cada amostra) são colocados no aparelho Rock Eval 6 (Figura 26), onde cada amostra é aquecida a temperatura de 250 a 350 °C, utilizando nitrogênio como gás carreador.

Os gases provenientes do aquecimento são divididos em duas partes, uma parte passa por um detector de ionização de chama, enquanto a outra, por um detector de condutividade térmica. O detector de ionização de chama é responsável pela quantificação dos hidrocarbonetos gerados pela amostra. O primeiro pico é medido a temperatura de 300°C, recebe a denominação de S<sub>1</sub> e corresponde a fração de hidrocarbonetos livres na rocha, sendo expresso em mg HC/g Rocha. O segundo pico (S<sub>2</sub>) é formado pelos hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento do querogênio presente na amostra durante o aquecimento a temperatura entre 350 e 650°C; também determinado na unidade mg de HC/g Rocha.

A temperatura do pico  $S_2$ , em que houve a maior liberação de hidrocarbonetos, ou seja, sua altura máxima é denominada  $T_{max}$ . Já o CO<sub>2</sub> liberado durante o aquecimento é quantificado por um detector de condutividade térmica, correspondendo ao pico  $S_3$ , que representa a quantidade de oxigênio presente na amostra em mg CO<sub>2</sub>/g Rocha.



#### 3.3 Extração da fração solúvel de matéria orgânica

Pesou-se pesados com precisão cerca de 60 g de amostra pulverizada e peneirada (60 mesh) em cartucho de celulose. A amostra foi submetida a um sistema de extração de Soxhlet (250 ml) utilizando como solvente diclorometano P.A (DCM), durante 48 horas.

Após a extração, o betume obtido foi concentrado em rotaevaporador a 50°C. Nesta etapa pode ser necessário um processo adicional de remoção de enxofre elementar utilizando cobre granulado, caso este forme depósitos após a rotaevaporação. Em seguida é transferido para um frasco previamente tarado, deixando extrato secar por completo. Pesa-se o frasco novamente para a determinação do Extrato Orgânico (EO) da amostra (Equação 3).

$$\% EO = \frac{Peso \ do \ EO}{Peso \ inicial \ da \ amostra} x100 \quad (3)$$

#### 3.4 Cromatografia liquida

A cromatografia líquida separa o extrato orgânico em três frações: compostos orgânicos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO).

A coluna foi ativada com a adição de 5 ml de hexano puro. Para a primeira eluição adicionou-se hexano (3,5 ml/g de fase sólida), separando compostos saturados que foram recolhidos no respectivo frasco previamente pesado e identificado.

A segunda eluição consistiu na utilização de 1:1 de hexano/diclorometano (4 ml/g de fase sólida). Recolhe-se os compostos aromáticos no respectivo frasco previamente pesado e identificado. Não foram extraídas as frações de asfaltenos, que ficaram adsorvidas na fase sólida.

A fração dos alcanos foi concentrada por evaporação a temperatura ambiente na capela e retomada com 1,5 ml de hexano. Adotou-se o mesmo procedimento para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos, substituindo-se o hexano por uma mistura hexano/diclorometano(1:1), para a injeção no cromatógrafo de fase gasosa.

# 3.5 Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM)

As frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) em urn cromatógrafo gasoso da marca Agilent, modelo 6890 acoplado a um detector de massas da mesma marca, modelo 5973 *Network*. A coluna capilar utilizada foi a HP-5MS da JeW *Scientific* (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme de fase estacionária). A Composição da fase estacionária: 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar).

Foi injetado 1 µl da amostra no cromatógrafo no modo *splitless* e vaporizada no injetor à temperatura de 270 °C, envolvida pela coluna capilar por um fluxo de gás hélio. Na coluna cromatográfica a amostra foi submetida ao aumento de temperatura de 70 a 290°C, à taxa de 6 °C/min, mantida a temperatura final por 20 minutos.

No espectrômetro de massas, cada composto proveniente da amostra foi bombardeado por elétrons com energia de 70 eV, produzindo a fragmentação da molécula na forma de íons. Estes íons foram monitorados pela técnica de varredura do tipo "*full scan*" onde todos os íons produzidos com a relação massa/carga (m/z) na faixa de 50 a 570 são registrados. Concomitantemente, é realizada aquisição no modo SIM (*Selective Ion Monitoring*). A identificação dos compostos foi realizada com base em dados da literatura, cromatogramas e fragmentogramas de amostras conhecidas como referência, tempo de retenção relativo e espectro de massas.

O fluxograma mostra de forma resumida os processos pelo quais as amostras passaram para obter os dados de biomarcadores (Figura 27).



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 4.1 Unidades Quimioestratigráficas

As Formações Palermo, Irati (Membros Taquaral e Assistência) e Serra Alta são normalmente reconhecidas por variações na litologia e estruturas sedimentares. No entanto, esta diferenciação também pode ser realizada através da integração dos parâmetros geoquímicos: carbono orgânico total (COT), enxofre (S), resíduo insolúvel (RI), dados obtidos por pirólise "Rock-Eval", cromatogramas e fragmentogramas (Figura 28).

Estes dados permitiram a subdivisão mais detalhada em unidades quimioestratigráficas, bem como a caracterização da origem, ambiente de sedimentação e evolução térmica da matéria orgânica presente em cada intervalo estratigráfico.

#### 4.1.1 Formação Palermo

O intervalo mais superior da Formação Palermo registra teores de carbono orgânico total (COT) muito baixos, inferiores a 0,3%, e enxofre com teores inferiores a 0,45%, com exceção de duas amostras que apresentam teores de 0,702% e 2,15%. Os altos valores de resíduo insolúvel (RI) entre 93,5 e 96%, indicam que esse intervalo é essencialmente siliciclástico. O contato com a base da Formação Irati é bem marcado pelo enriquecimento relativo de carbono orgânico total (COT) (Figura 28; ver flecha vermelha na Figura 29).

Os valores de potencial gerador (S<sub>2</sub>), inferiores a 0,15 mg de HC/g de rocha, e o índice de hidrogênio (IH) inferior a 60 mg HC/g COT classificam a matéria orgânica como oxidada, querogênio tipo IV no diagrama tipo Van Krevelen (Figura 30). Essas amostras colocadas no diagrama ternário que relaciona os C27 $\alpha\alpha\alpha R$ , C28 $\alpha\alpha\alpha R$ , e C29 $\alpha\alpha\alpha R$  esteranos indicam um ambiente marinho (Figura 31).

Nos cromatogramas de íons total (TIC), a Formação Palermo exibe maior proporção de alcanos lineares em relação aos cicloalcanos e alcanos ramificados (fitano e pristano) (Figura 29a).

A alta proporção relativa dos compostos C27-trisnorhopano (Tm), C29-norhopano e moretanos (C29 $\beta\alpha$  e C30 $\beta\alpha$ ) sugere a presença de matéria orgânica terrestre (Figura 29b).

A baixa proporção de esteranos em relação aos terpanos (razão terpanos/esteranos ≡ 30) pode indicar uma maior influência de bactérias e vegetais terrestres na composição da matéria orgânica.









#### 4.1.2 Formação Irati - Membro Taquaral

O Membro Taquaral pode ser subdividido em duas unidades quimioestratigráfica, a parte inferior, denominada de A, e a parte superior de B. Estas duas unidades são separadas pelo rápido aumento dos teores de carbono orgânico total (COT), potencial gerador ( $S_2$ ) e do índice de hidrogênio (IH) na base da unidade B (ver na Figura 28).

O Membro Taquaral possui carbono orgânico total (COT) baixo, menor que 1%, resíduo insolúvel (RI) entre 94% e 83%, e enxofre (S) entre 0,17% e 0,96%, caracterizando um intervalo de composição essencialmente siliciclástica (Figura 28).

A Unidade quimioestratigráfica A, possui índice de hidrogênio (IH) máximo de 32,78 mg HC/g COT, enquanto que a unidade quimioestratigráfica B possui índice de hidrogênio (IH) entre 35 e 107,4 mg HC/g COT. Ambas as unidades quimioestratigráficas exibem baixo potencial gerador,  $S_2$  menor que 2 (Figura 28 e Figura 32).



A matéria orgânica do Membro Taquaral é terrestre parcialmente oxidada (índice de hidrogênio muito baixo), querogênio tipo III/IV segundo o diagrama de Van Krevelen (Figura 32). O diagrama ternário de esteranos (C27 $\alpha\alpha\alpha R$ ,C28 $\alpha\alpha\alpha R$ , e C29 $\alpha\alpha\alpha R$ ) mostra que aumenta a influência de matéria orgânica terrestres de A para B (Figura 33).



O Membro Taquaral se difere da Formação Palermo pelo aumento da proporção de cicloalcanos em relação aos n-alcanos e aos alcanos ramificados. Esta relação está visível no cromatogramas de íons totais (TIC) (Figura 34).

A Unidade Quimioestratigráfica B se distingue da Unidade Quimioestratigráfica A pelo aumento da proporção de n-alcanos em relação aos cicloalcanos (Figura 34), pelo aumento as razão C29 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ , e aumento das proporções dos hopanos C34 e C35 em relação C31 e C32 (Figura 35), indicando o inicio da restrição do ambiente marinho durante a sedimentação siliciclástica.

No gráfico de esteranos (m/z 217) o Membro Taquaral se difere da Formação Palermo pelo aumento de proporção do C9αααR em relação aos C27αααR, este aumento é marcante quando comparado a Unidade Quimioestratigráfica B em relação à Unidade Quimioestratigráfica A (Figura 36), indicando um maior influxo de matéria orgânica terrestre para o topo.

