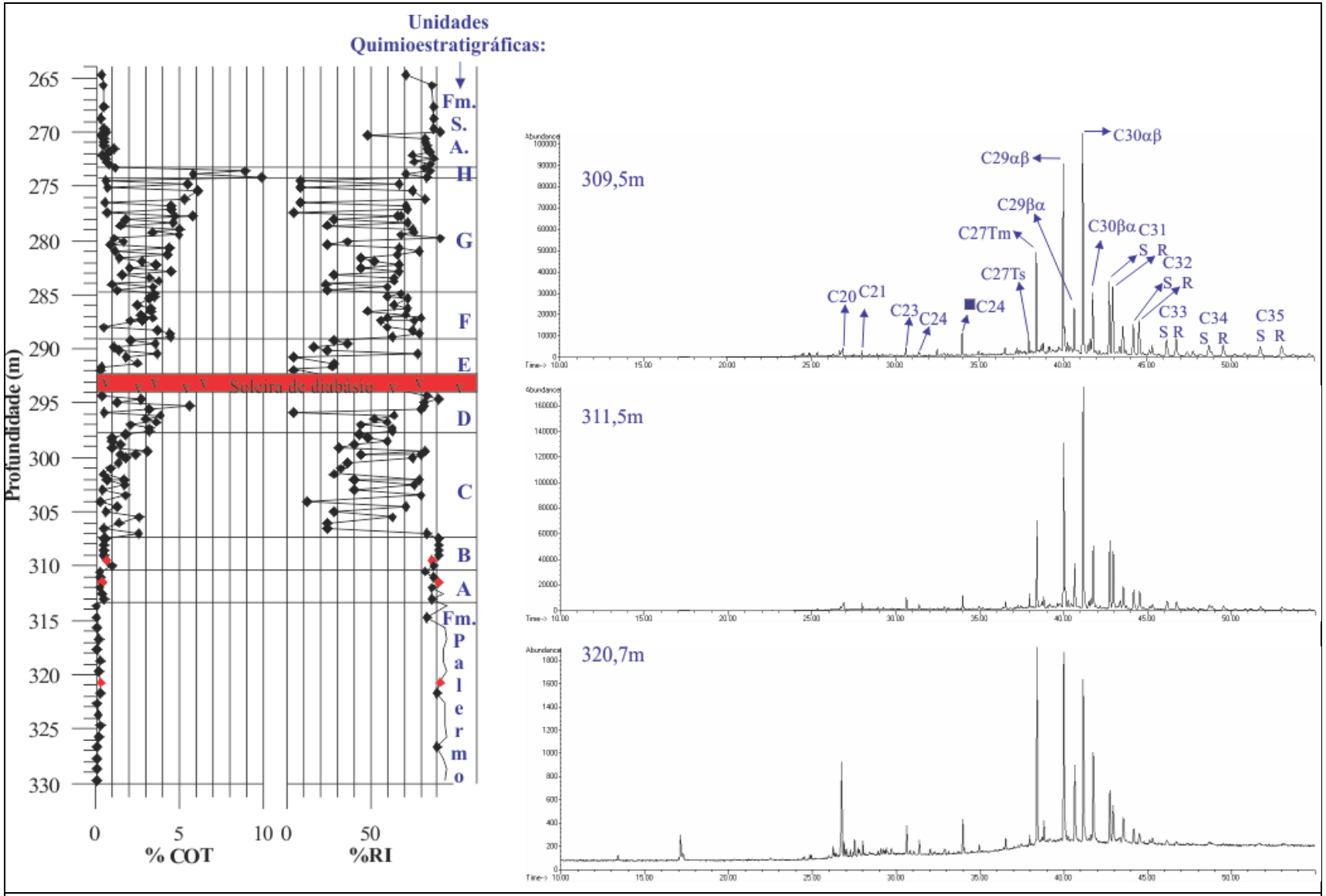

Figura 35 - Fragmentogramas *m/z* 191 das amostras 320,7m, 311,5m e 309,5m em destaque nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel.

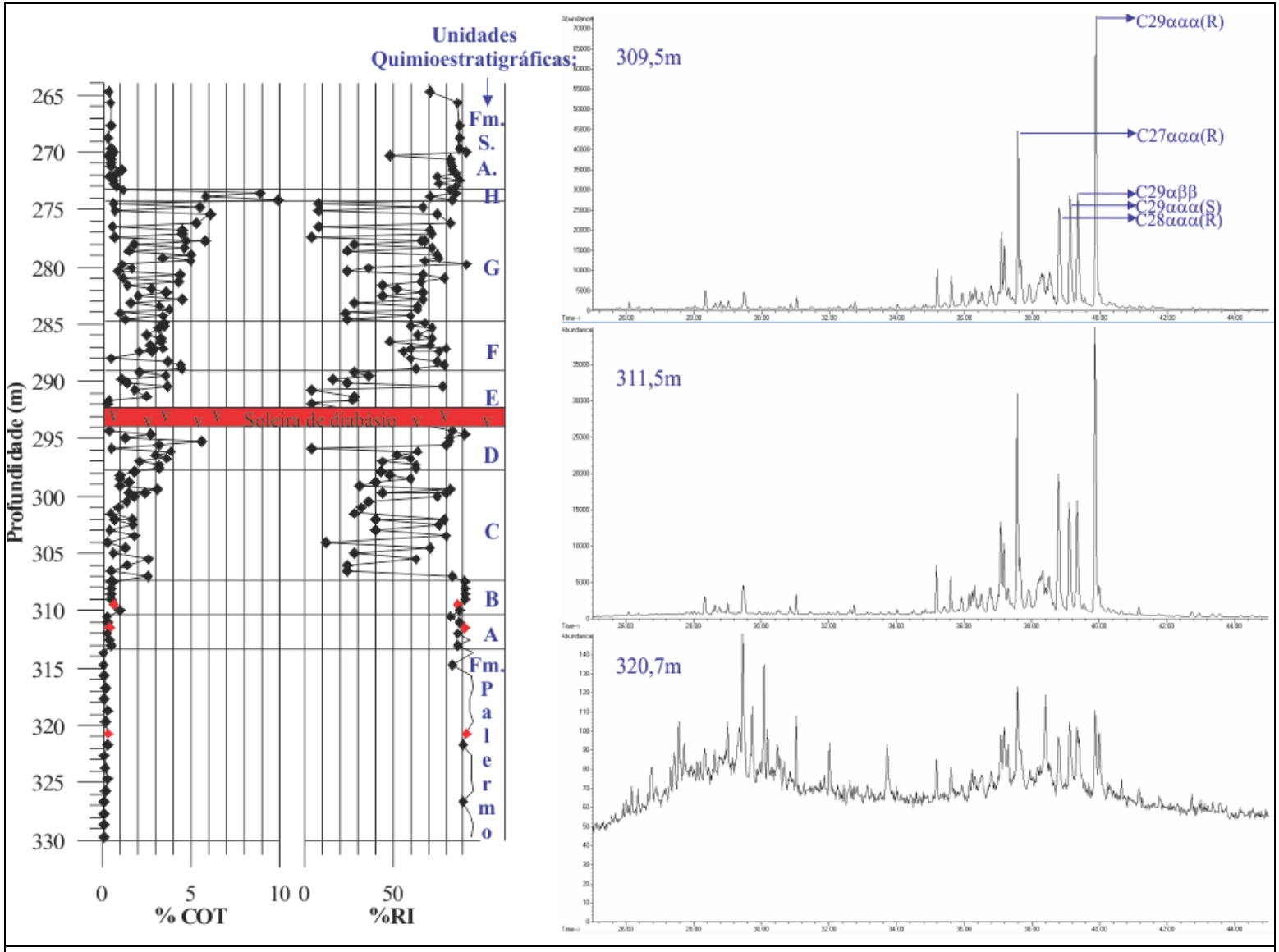

Figura 36 - Fragmentogramas *m/z* 217 das amostras 320,7m, 311,5m e 309,5m em destaque nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel.

4.1.3 Formação Irati - Membro Assistência

A base do Membro Assistência é marcada pelo aparecimento da primeira camada de calcário. Pode ser dividido em 6 (seis) unidades quimioestratigráficas identificadas por letras em ordem alfabética de C a H (Figura 28).

4.1.3.1 Caracterização da unidade quimioestratigráfica C

A Unidade Quimioestratigráfica C é marcada pelo aparecimento de camadas de calcário, intercalados com margas e folhelhos, conforme mostrado pela diminuição dos valores do resíduo insolúvel (Figura28, Ver seta vermelha na Figura 37). Em relação às unidades quimioestratigráficas anteriores, ocorre também o aumento dos teores de carbono orgânico total (COT), potencial gerador (S_2) e índice de hidrogênio (IH), e diminuição do Índice de Oxigênio (IO) (Figura 28).

Este intervalo possui um bom potencial gerador (valores S_2 predominando entre 5 e 10 mg HC/g Rocha) para óleo (valores de IH maiores que 300 mg HC/gCOT). Segundo o gráfico tipo Van Krevelen, a matéria orgânica da Unidade Quimioestratigráfica C pode ser classificada como querogênio tipo II/III (Figura 38).

Nos cromatogramas de íons totais (TIC), observa-se que predominam os alcanos ramificados (Pristano e Fitano), praticamente desaparecendo os n-alcanos e cicloalcanos, o que permite diferenciar esta unidade da unidade anterior (Unidade Quimioestratigráfica B, Mb. Taquaral) (Figura 37; Pristano:P; Fitano:F).

Entre os terpanos, a principal característica desta unidade é o aparecimento do gamacerano (G), que sugere maior restrição do ambiente marinho e aumento de salinidade (Figura 39). O banco carbonático é mostrado pelo aumento dos hopanos C34 e C35 em relação aos hopanos C33. Outras características da Unidade Quimioestratigráfica C são o aumento dos compostos C27Tm e C30αβ e a diminuição do C29αβ, com a razão C27Tm/C29αβ maior que 1 (Figura 39).

O aumento na proporção de C27αα*αR* em relação a C9αα*αR* pode estar indicando o menor influxo de matéria orgânica terrestre em um ambiente marinho restrito que proporcionou a formação de carbonatos (Figura 40).

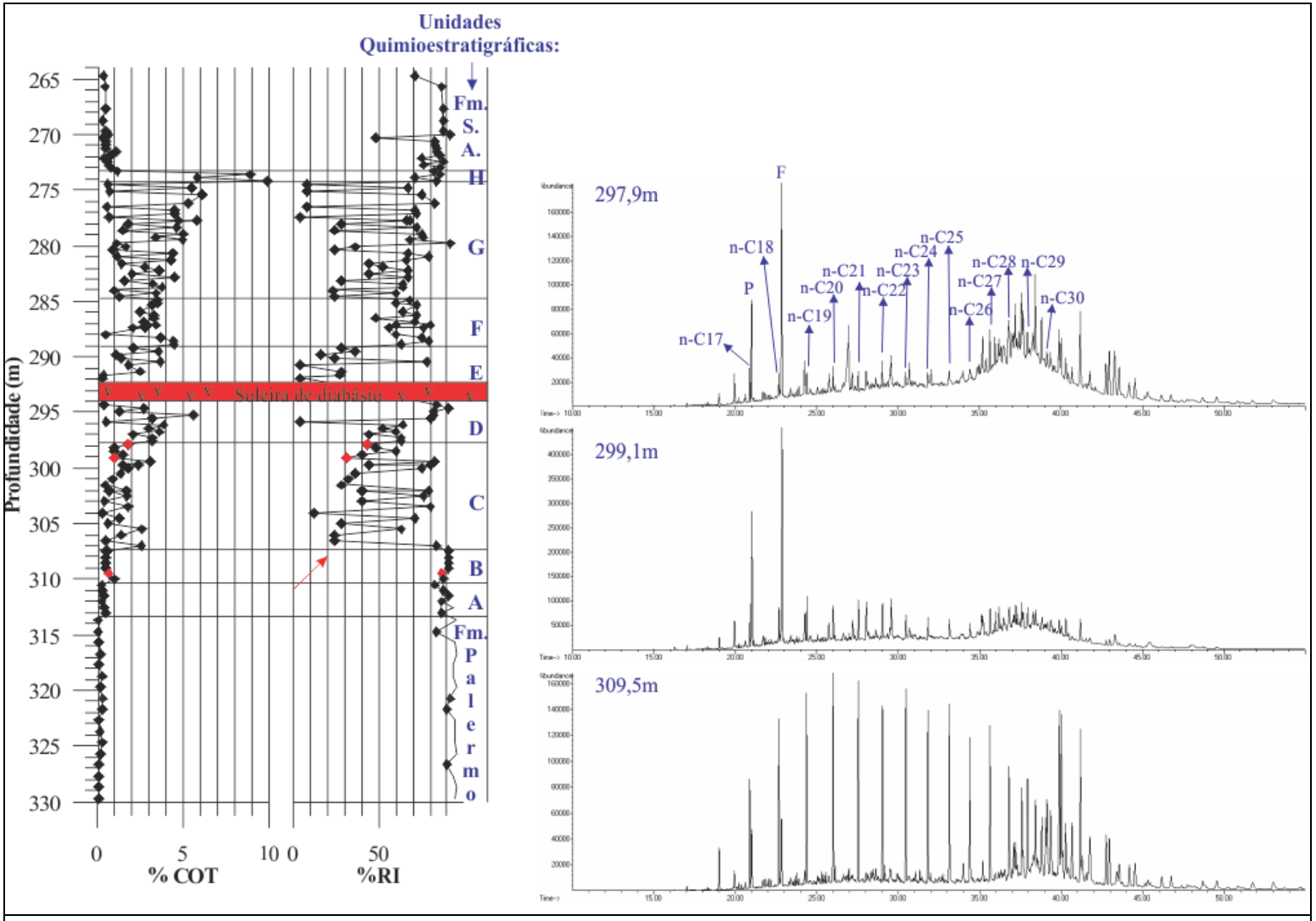

Figura 37 - Cromatogramas íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica B- Membro Taquaral)., e 299,1m e 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C-Membro Assistência) da Formação Irati. A seta azul indica o aparecimento da camada de calcário pela diminuição do resíduo insolúvel.

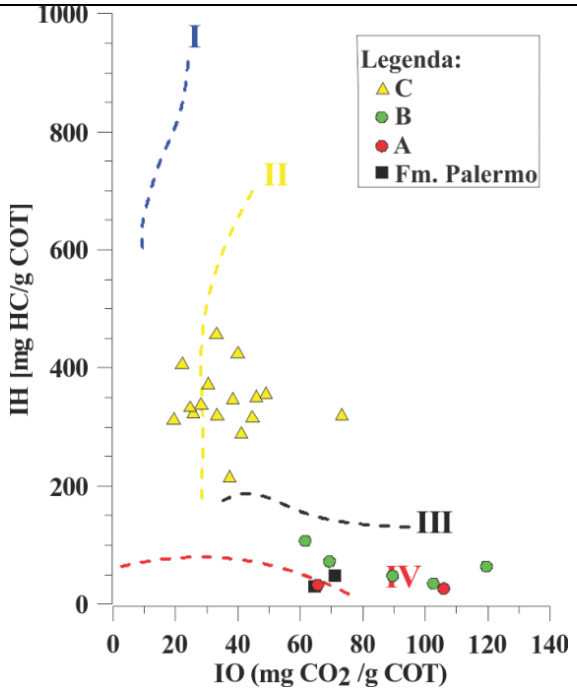

Figura 38 - Diagrama de Van Krevelen (A) das amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e da Unidade Quimioestratigráfica C – Membro Assistência.

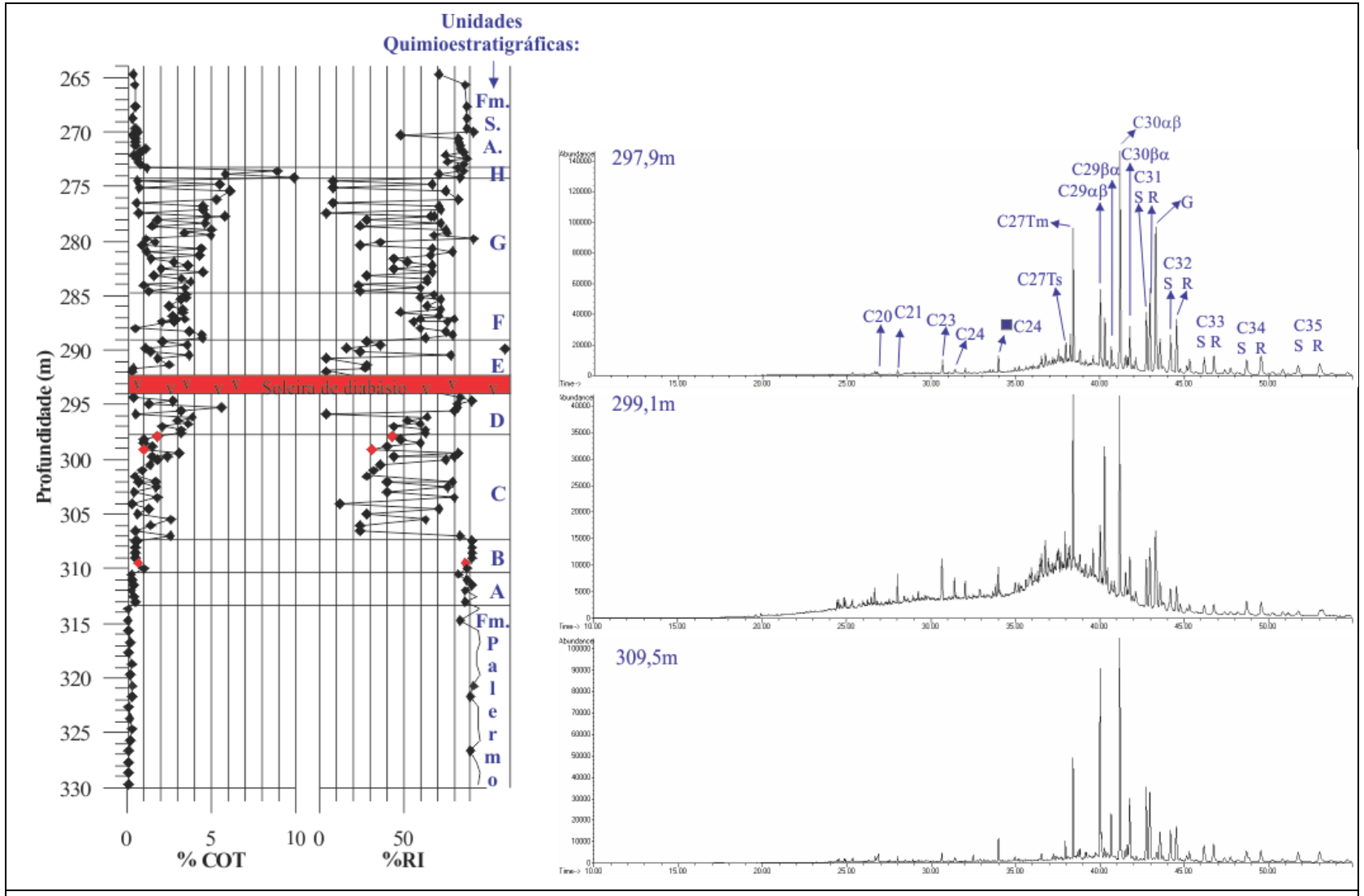

Figura 39 - Fragmentogramas *m/z* 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica B- Membro Taquaral)., e 299,1m e 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C- Membro Assistência) da Formação Irati.

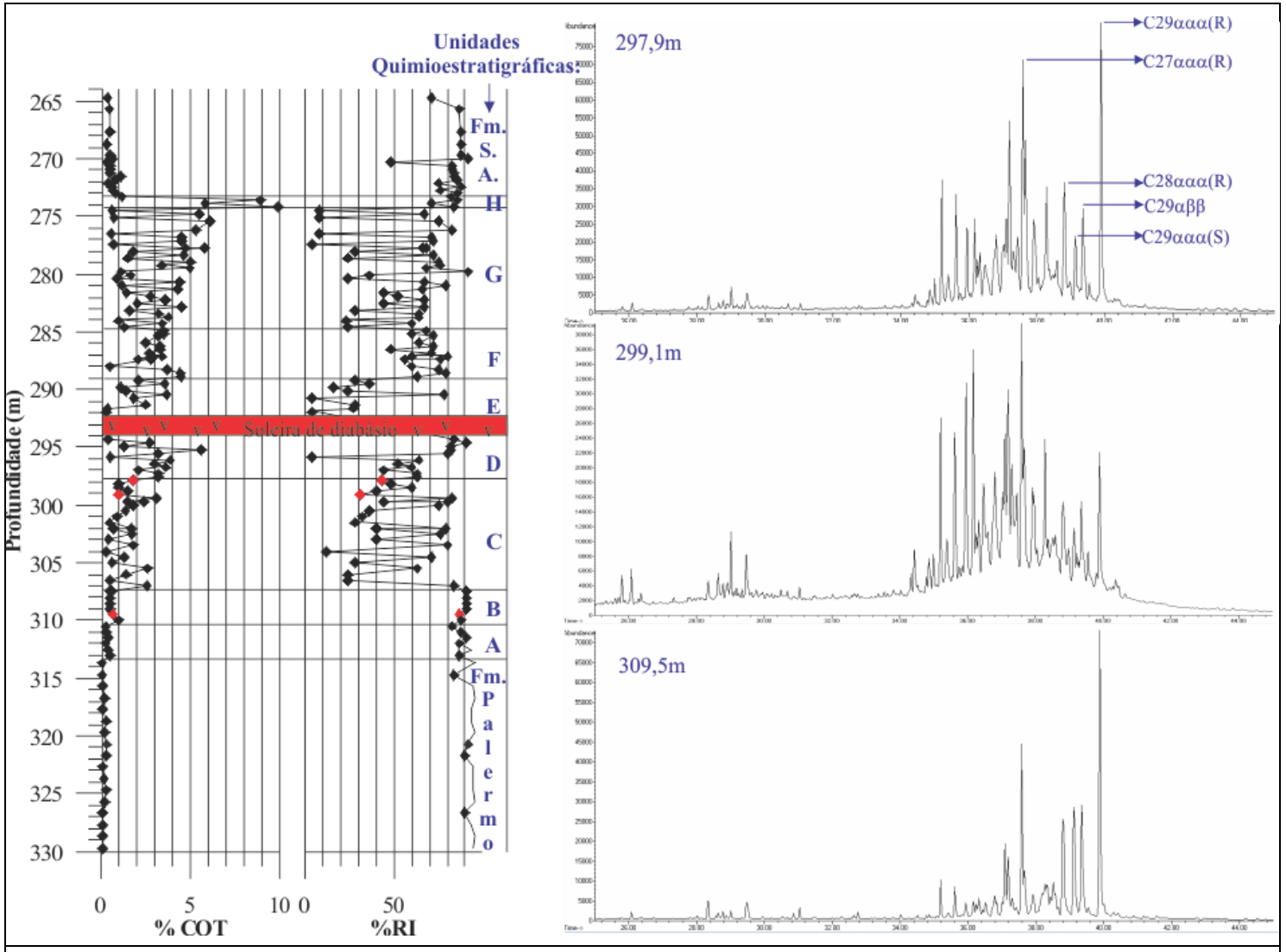

Figura 40 - Fragmentogramas *m/z* 217 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 309,5m (Unidade Quimioestratigráfica B- Membro Taquaral)., e 299,1m e 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C-Membro Assistência) da Formação Irati.

4.1.3.2 Caracterização da Unidade Quimioestratigráfica D

Esta unidade apresenta um aumento significativo de enxofre e carbono orgânico total em relação à Unidade Quimioestratigráfica C. A característica mais siliciclástica desta unidade é confirmada pelos teores mais elevados de resíduo insolúvel (RI) (Figura 28).

O potencial gerador de hidrocarbonetos é classificado como bom (valores de S_2 entre 5 e 8 mg HC/g Rocha) para geração de gás (valores de IH predominantemente menores que 200 mg HC/g COT) e diminuindo para o topo devido ao efeito térmico da intrusão do diabásio (Figura 28).

Os dados colocados no diagrama tipo van Krevelen (Figuras 41A e 41B) indicam matéria orgânica semelhante àquela da Unidade Quimioestratigráfica C. O decréscimo dos valores de IH no diagrama de Van Krevelen mostra o aumento de evolução térmica devido a presença da soleira de diabásio (Figura 41B).

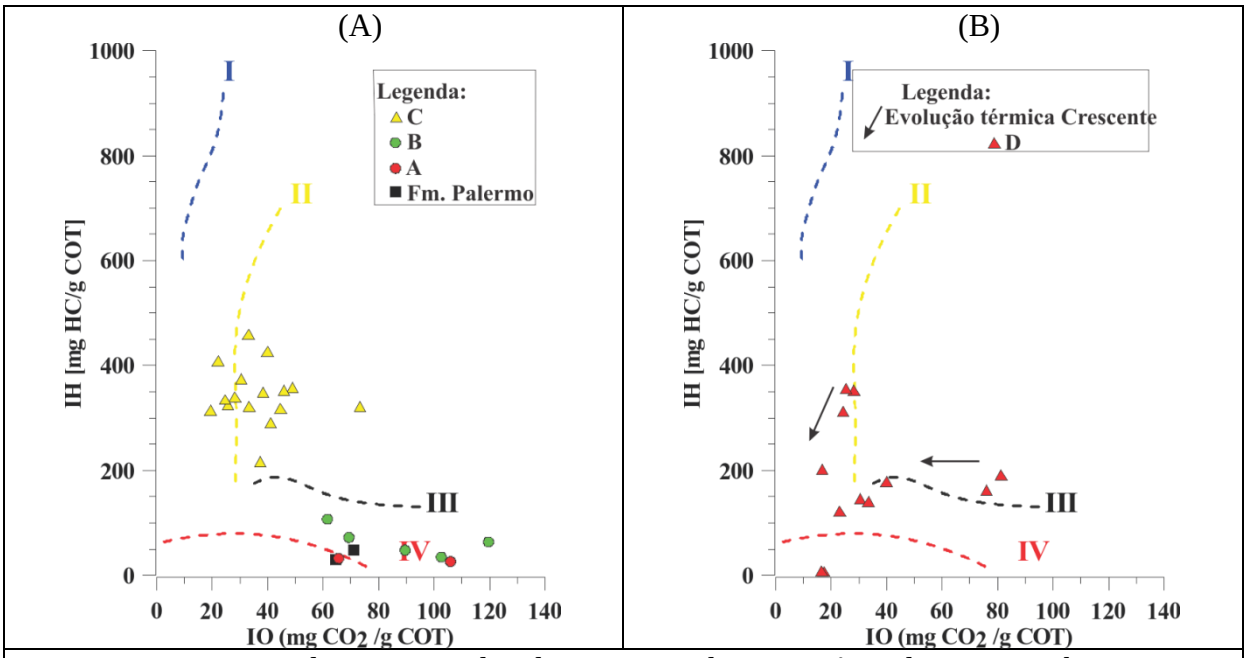

Figura 41 - Diagrama de Van Krevelen das amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e da Unidade Quimioestratigráfica D (B)

Em relação a Unidade Quimioestratigráfica C, os cromatogramas de íons totais (TIC) exibem um aumento relativo de n-alcanos, cicloalcanos (Figura 42). Nos terpanos, observa-se uma tendência geral de diminuição da proporção C27Tm e gamacerano (G), e aumento de C29αβ em relação ao C30αβ dos compostos em direção ao topo da Unidade Quimioestratigráfica D (Figura 43). Em relação aos esteranos, mostra uma predominância de C27ααα em relação a unidade subjacente, onde a proporção de C29ααα é maior (Figura 44).

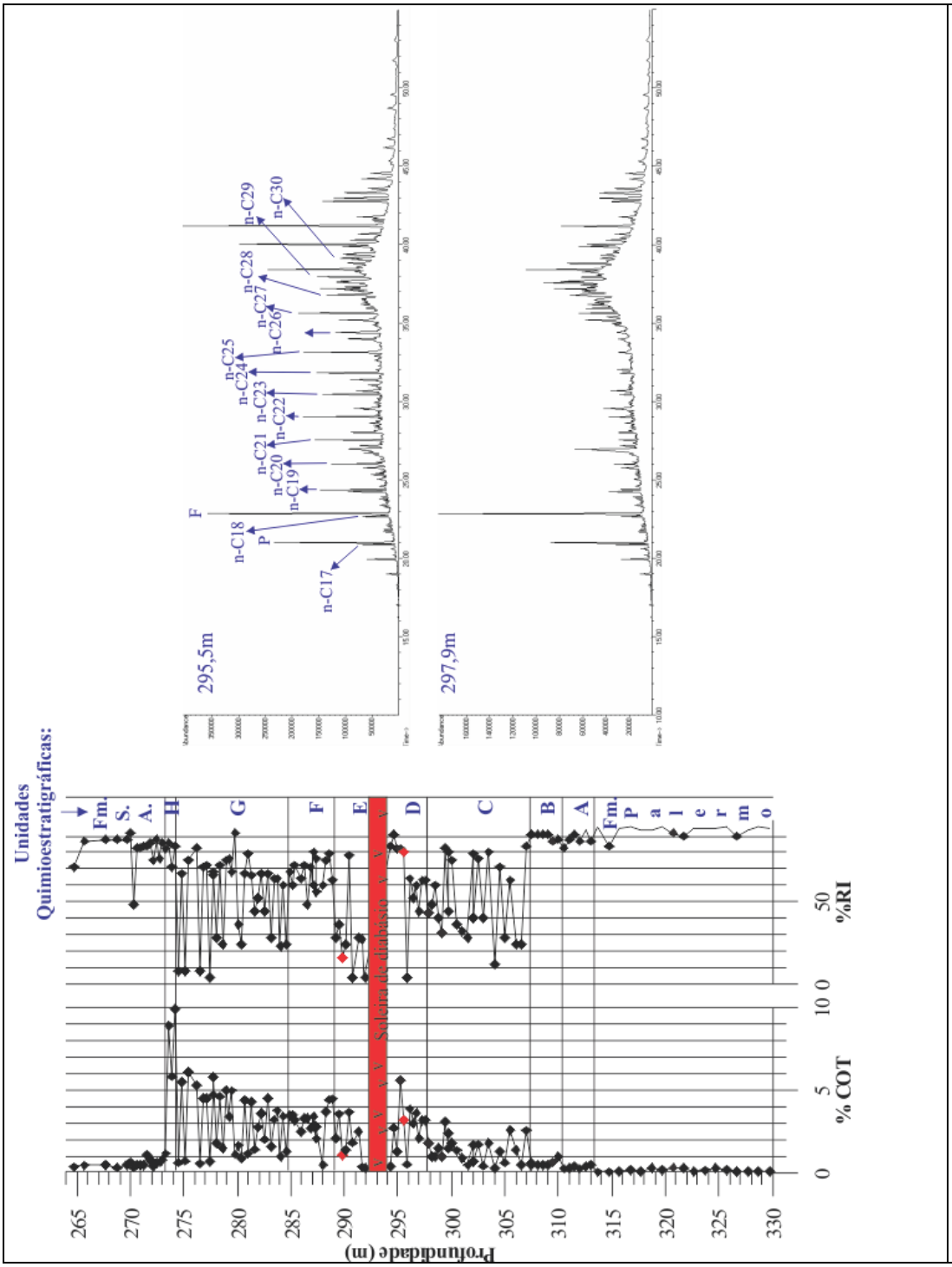

Figura 42 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação Irati. (Membro Assistência).

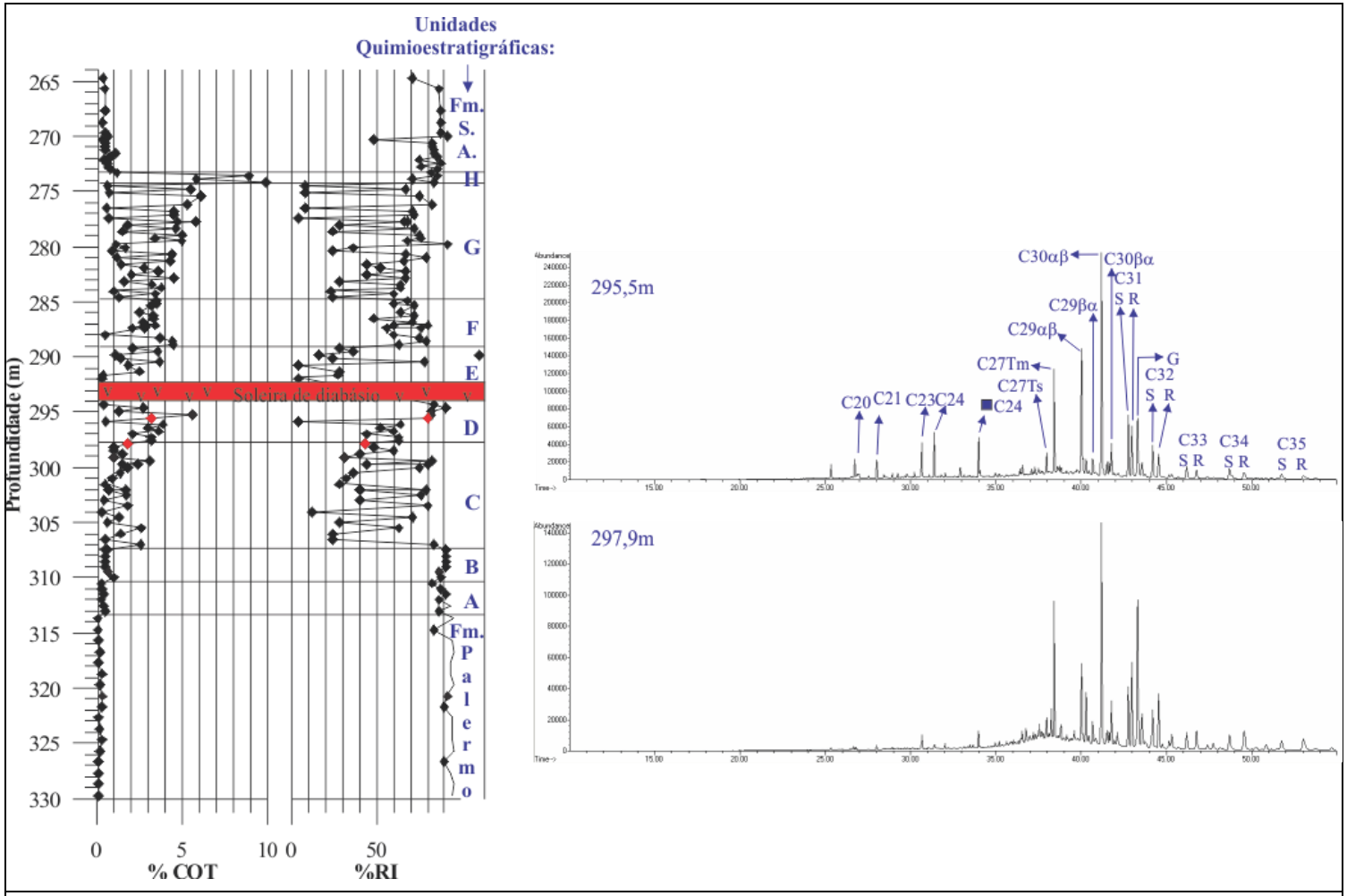

Figura 43 - Fragmentograma *m/z* 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação Irati. (Membro Assistência).

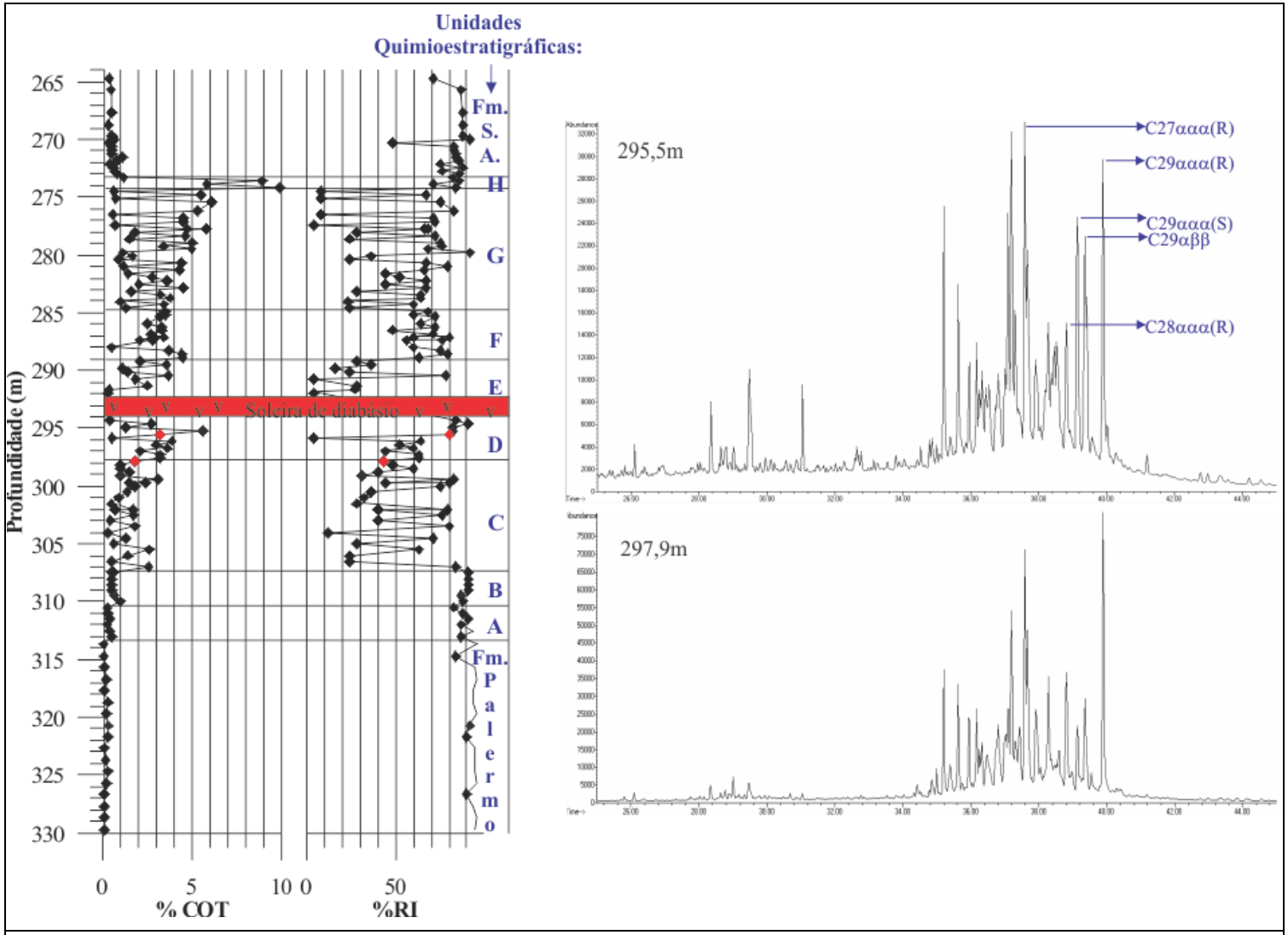

Figura 44 - Fragmentograma *m/z* 217 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 297,9m (Unidade Quimioestratigráfica C) e 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) da Formação Irati. (Membro Assistência).

4.1.3.3 Caracterização da Unidade Quimioestratigráfica E

Os principais atributos desta unidade são baixos teores de enxofre (S) e resíduo insolúvel (RI), indicando um segundo banco com predominância de carbonátos (Figura 28).

Os folhelhos e margas intercalados possuem um bom potencial gerador (valores de S_2 predominante entre 4 e 10mg HC/g Rocha) para óleo (valores de IH maiores que 300mg HC/g COT) (Figura 28). A distribuição dos dados colocados no diagrama tipo van Krevelen indica a predominância de querogênio tipo II (Figura 45b) de qualidade relativamente superior ao querogênio das unidades quimioestratigráficas anteriores (Figura 45 a e b).

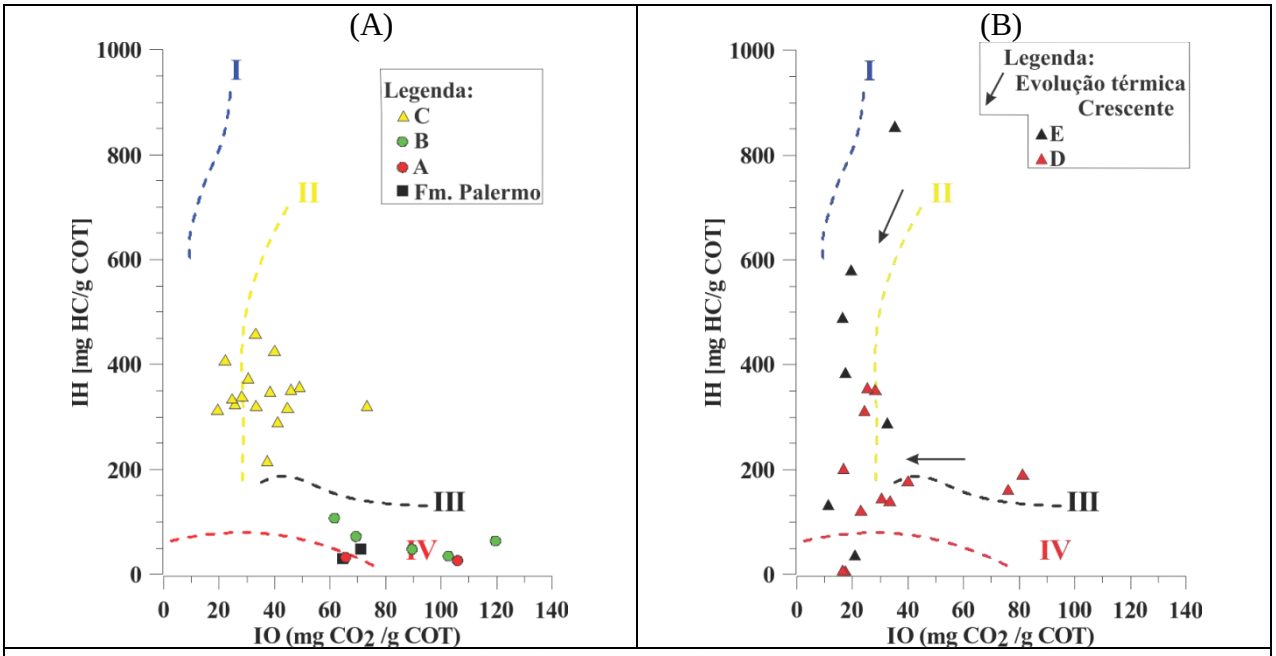

Figura 45 - Diagrama de Van Krevelen da amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e da Unidades Quimioestratigráficas D e E (B).

A Unidade Quimioestratigráfica E se diferencia da Unidade Quimioestratigráfica D pelo aumento em direção ao topo dos cicloalcanos, em relação ao n-alcanos e alcanos ramificados (fitano e pristano) conforme mostra a Figura 46. Entre os terpanos, a principal característica é apresentada pelo rápido aumento da razão gamacerano/C30αβ >1. Outras diferenças são aumento das razões C24tetraciclo/C30αβ e C29αβ/C30αβ e predominância do hopano C34 em relação C33, que normalmente são frequentes em seções carbonáticas. Essas diferenças refletem o aumento da restrição marinha e de salinidade.

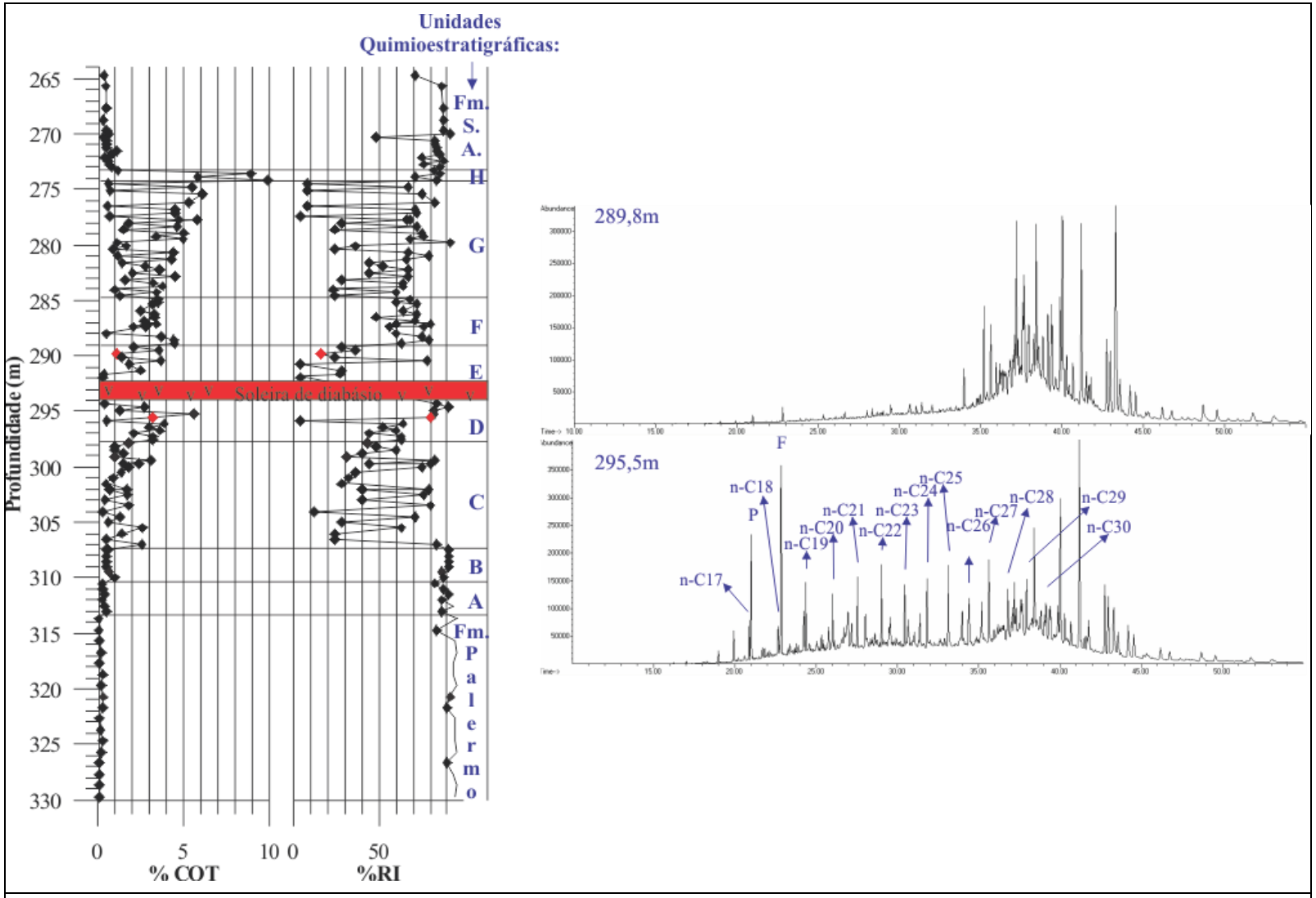

Figura 46 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) e 289,8m (Unidade Quimioestratigráfica E) - Formação Irati. (Membro Assistência).

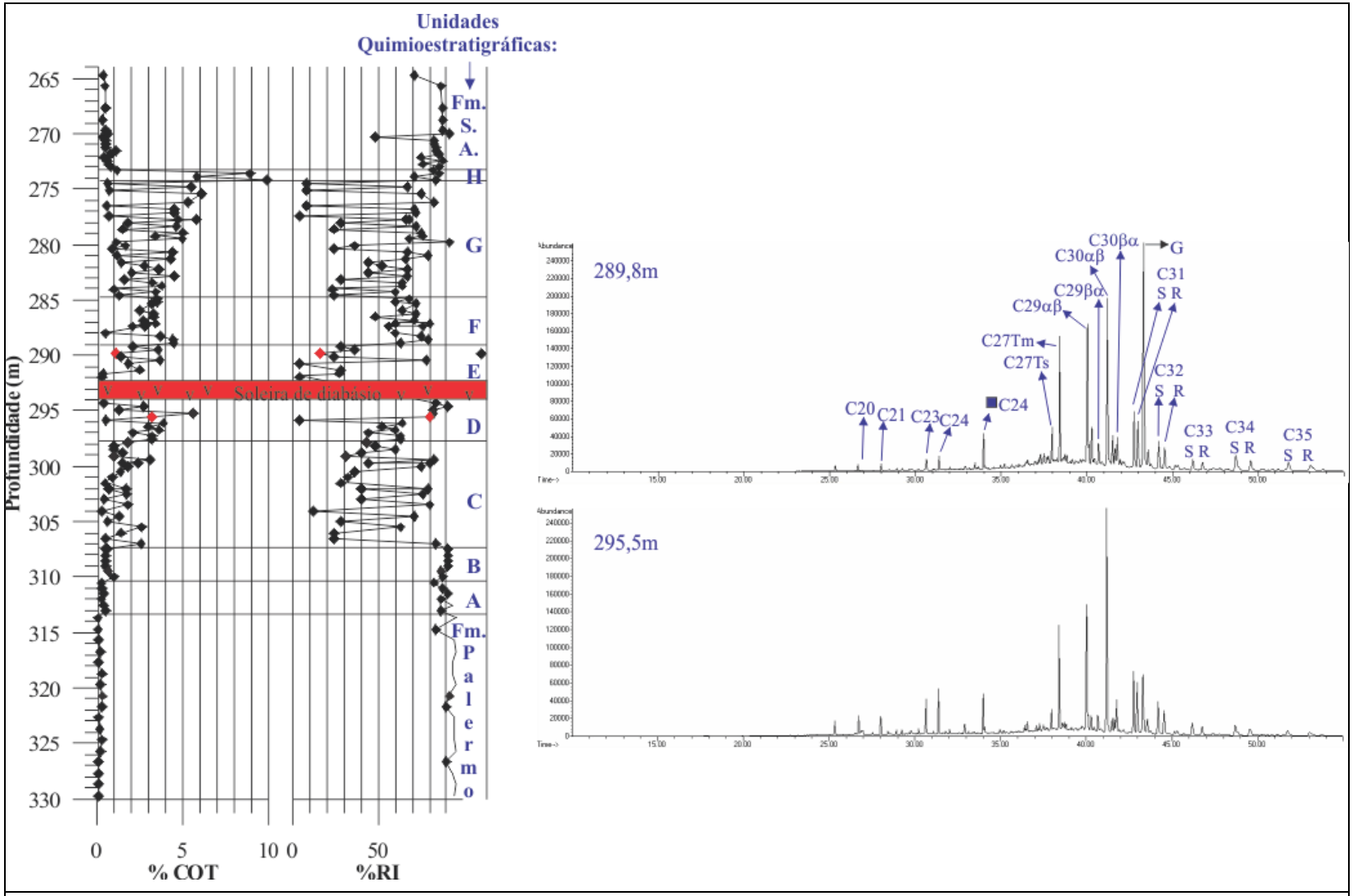

Figura 47 - Fragmentograma *m/z* 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 295,5m (Unidade Quimioestratigráfica D) e 289,8m (Unidade Quimioestratigráfica E) - Formação Irati. (Membro Assistência).

4.1.3.4 Caracterização da Unidade Quimioestratigráfica F

A Unidade Quimioestratigráfica F é mais argilosa, conforme indicado pelos elevados teores de resíduo insolúvel (RI), e aumento nos teores de enxofre (S) e carbono orgânico total (COT) (Figura 28).

O potencial gerador de hidrocarboneto é classificado como excelente (valores de S_2 entre 15 e 20mg HC/g Rocha), para óleo (valores de IH em torno de 400mg HC/g COT). A distribuição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen mostra que matéria orgânica é derivada de querogênio tipo II como no caso da Unidade Quimioestratigráfica E (Figura 48).

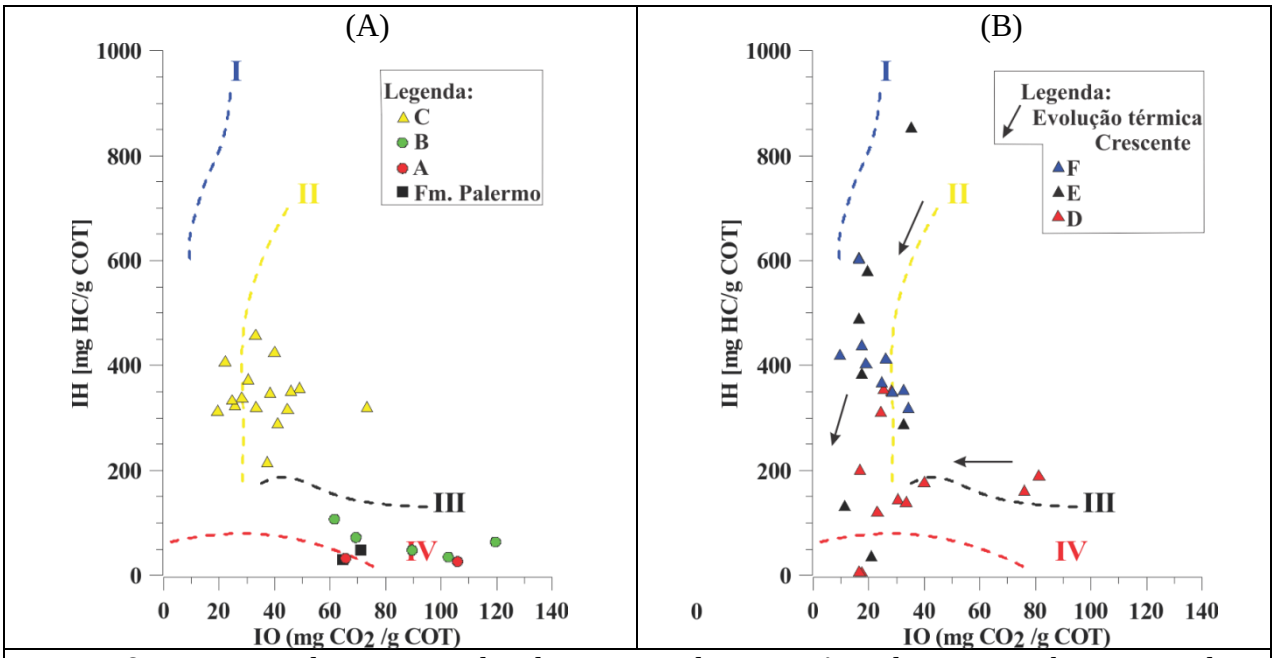

Figura 48 - Diagrama de Van Krevelen da amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e da Unidades Quimioestratigráficas D a F (B).

Nos cromatogramas de íons totais ocorre o aumento relativo dos alcanos ramificados e *n*-alcanos (Figura 49), enquanto entre os terpanos (m/z191) ocorre uma acentuada diminuição na proporção de gamacerano com razão gamacerano/C30αβ menor que 1, e aumento dos homohopanos C34 e C35 (Figura 50), podendo indicar um ambiente com menor salinidade, sugerindo o inicio de um ciclo transgressivo.

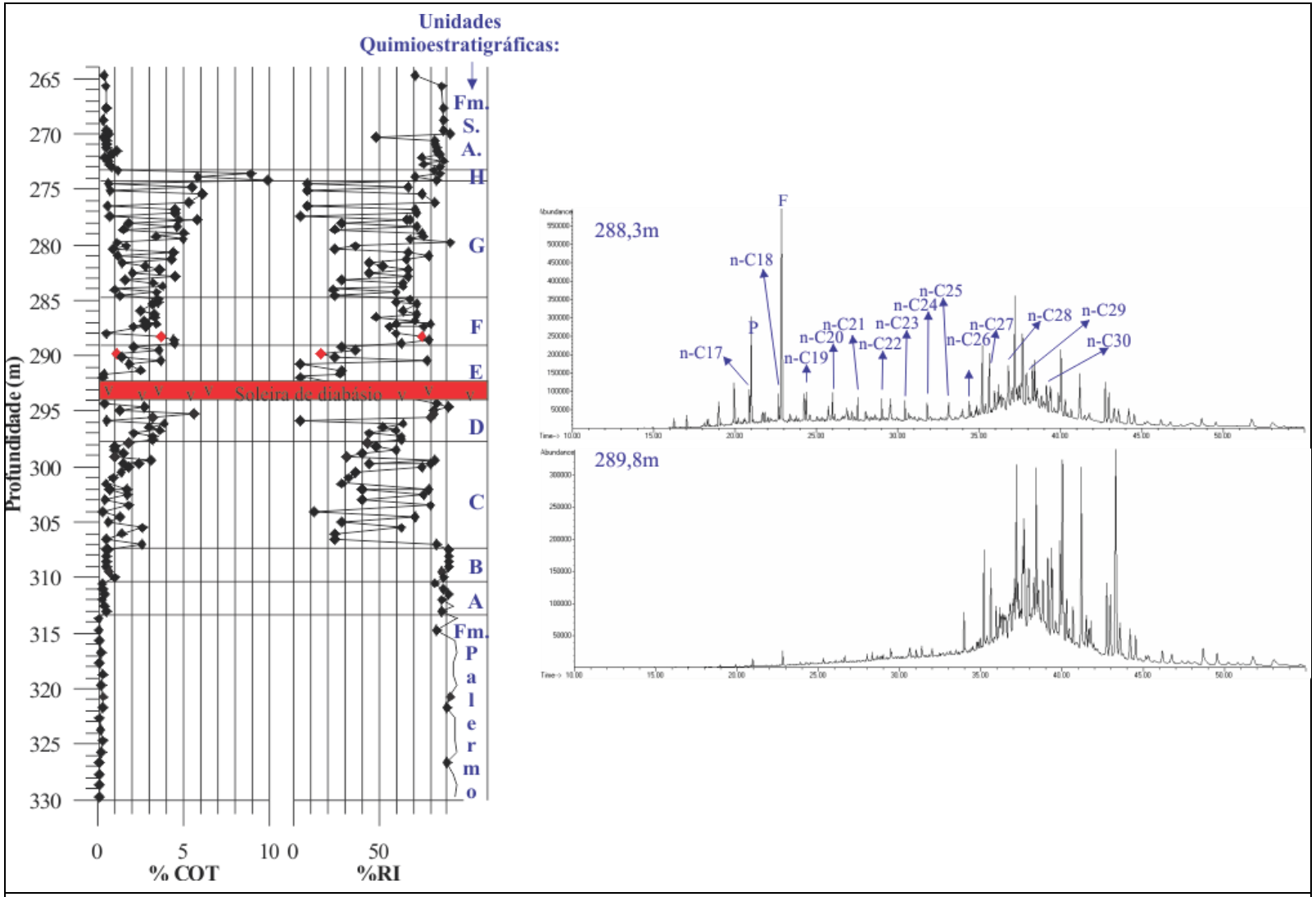

Figura 49 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 2989,8(Unidade Quimioestratigráfica E) e 288,3m (Unidade Quimioestratigráfica F) - Formação Irati. (Membro Assistência).

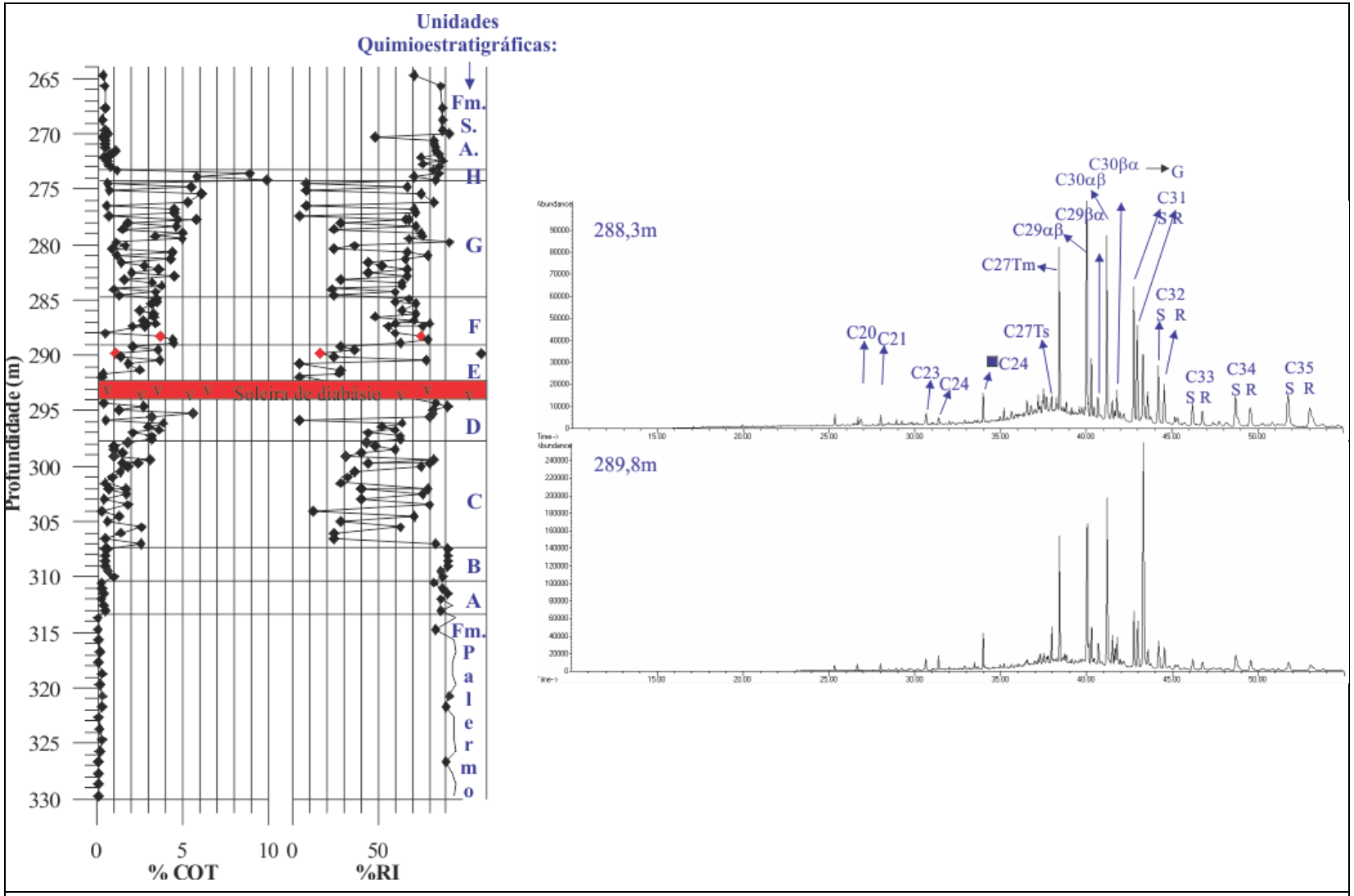

Figura 50 - Fragmentograma *m/z* 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 289,8m (Unidade Quimioestratigráfica E) e 288,3m (Unidade Quimioestratigráfica F) - Formação Irati. (Membro Assistência).

4.1.3.5 Caracterização da unidade quimioestratigráfica G

A Unidade Quimioestratigráfica G é composta por folhelhos intercalados com margas/calcários, indicado pela grande variação dos teores de resíduo insolúvel (RI). A continuidade do ciclo transgressivo é sugerida pelo aumento quantitativo nos teores de carbono orgânico total (COT) (Figuras 28 e 52).

Os valores de potencial gerador (S_2) entre 5,57 e 27mg HC/g Rocha crescendo para o topo indicam um potencial gerador bom à excelente para a geração de óleo e condensado (valores de IH entre 222 e 450mg HC/g COT) (Figura 28). No diagrama de Van Krevelen a matéria orgânica pode ser classificada como querogênio tipo II/III, semelhante às Unidades Quimioestratigráfica C e D (Figura 51).

Nos cromatogramas de íons totais (TIC), continua baixa a proporção de n-alcanos em relação aos cicloalcanos e alcanos ramificados (Figura 52).

Diferente da Unidade Quimioestratigráfica F, esta unidade exibe um aumento relativo da razão gamacerano/C30αβ e diminuição para o topo dos C27Tm/C30αβ e C29αβ/ C30αβ, e dos homohopanos (C31-C35), em especial nos dois últimos homohopanos (C34 e C35) (Figura 53), indicando a intercalação de carbonatos e folhelhos com aumento de siliciclásticos e diminuição do aporte de matéria orgânica terrestre para o topo.

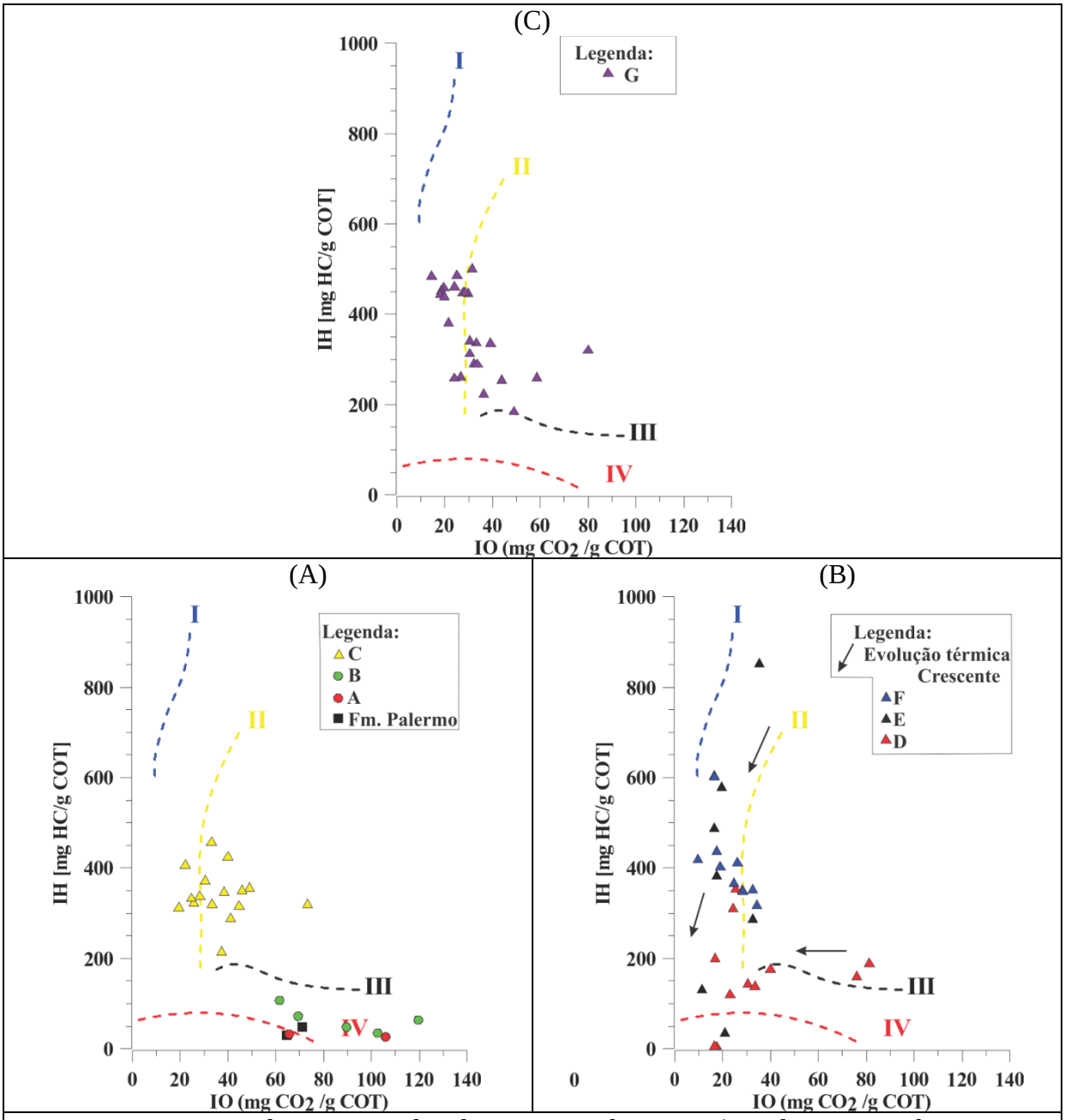

Figura 51 - Diagrama de Van Krevelen das amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), e das Unidades Quimioestratigráficas D a G (B).

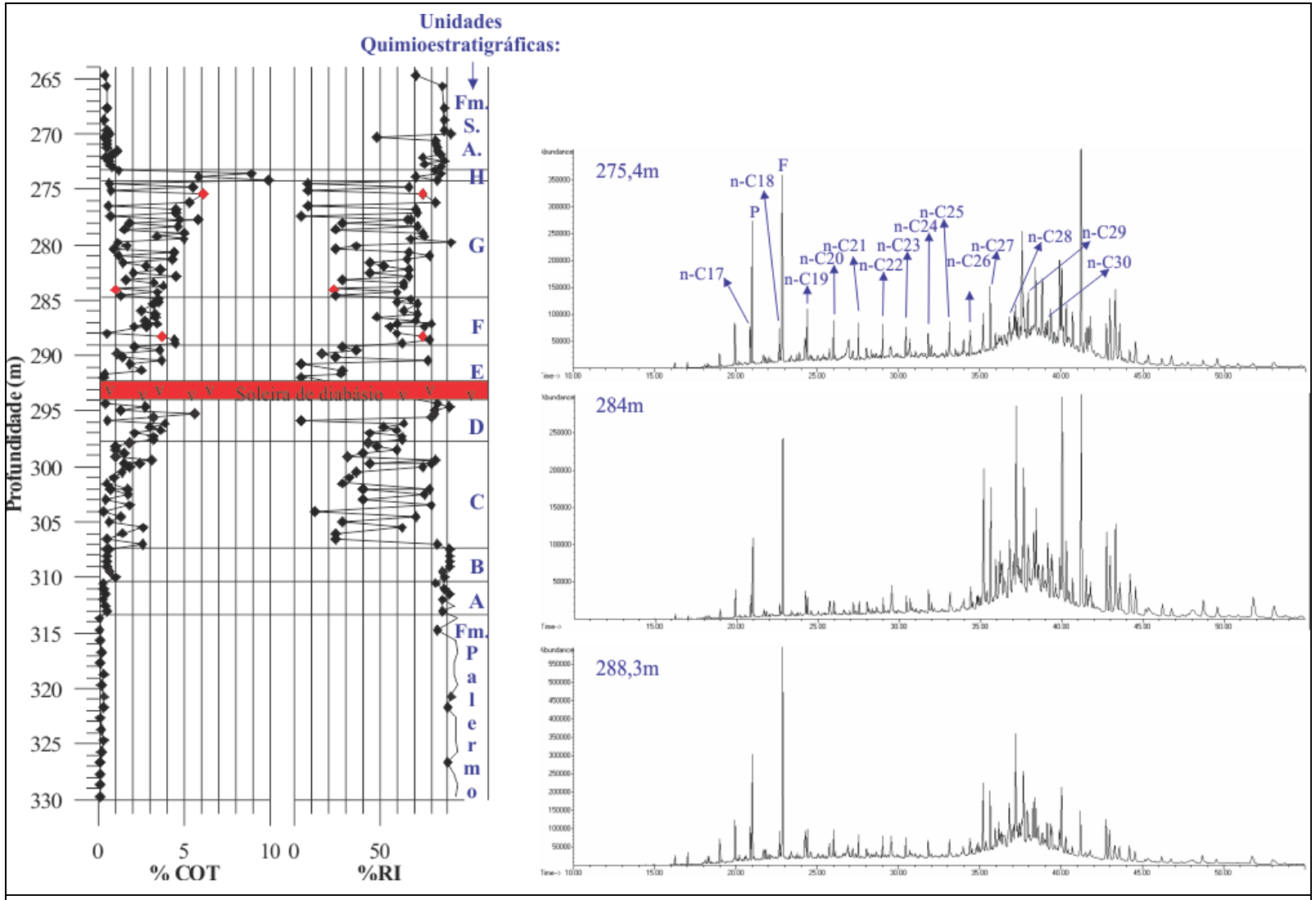

Figura 52 - Cromatogramas de íons totais das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 288,3m (Unidade Quimioestratigráfica F), 284m e 275,4m (Unidade Quimioestratigráfica G) - Formação Irati. (Membro Assistência).

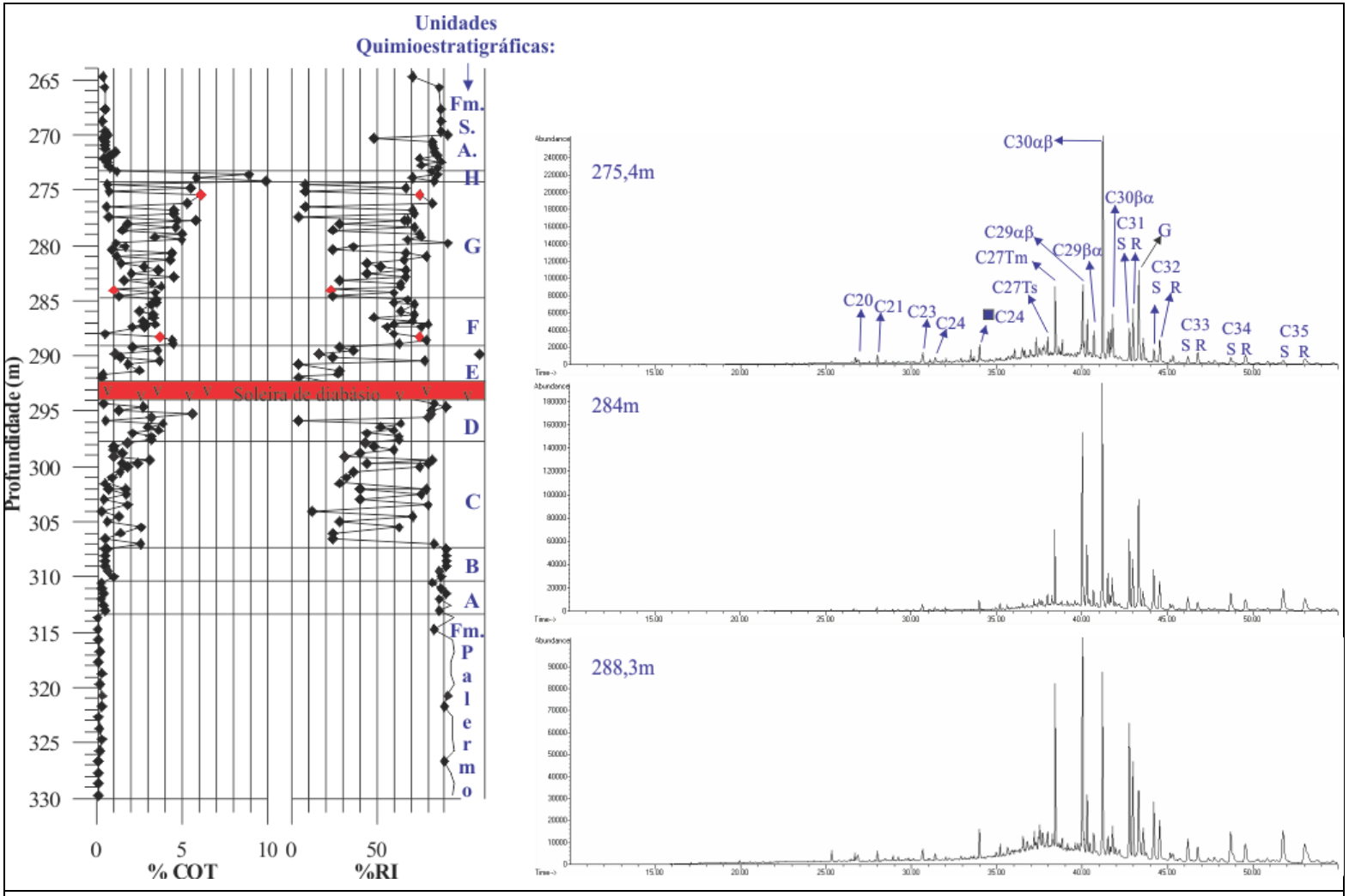

Figura 53 - Fragmentograma *m/z* 191 das amostras destacadas em vermelho nos gráficos de carbono orgânico total e resíduo insolúvel: 288,3m (Unidade Quimioestratigráfica F), 284m e 275,4m (Unidade Quimioestratigráfica G) - Formação Irati. (Membro Assistência).

4.1.3.6 Caracterização da unidade quimioestratigráfica H

O Membro Assistência termina com uma camada pouco espessa representada pela Unidade Quimioestratigráfica H. Esta foi separada da unidade anterior por apresentar teores de resíduo insolúvel (RI) e carbono orgânico total (COT) elevados, significando, respectivamente, intervalo essencialmente siliciclástico e mais rico em matéria orgânica, além de registrar os maiores teores no teor de enxofre (S) (Figura 28).

O contato com a base da Formação Serra Alta é bem marcado pelo empobrecimento relativo de carbono orgânico total (COT) e enxofre (S) (Figura 28).

O potencial gerador é excelente (valores de S_2 maiores 15mg HC/g Rocha) para óleo (valores de IH acima de 330mgCH/gCOT), no diagrama de. A distribuição das amostras no diagrama tipo Van Krevelen mostra que matéria orgânica é derivada de querogênio tipo II (Figura 54c).

Em relação à Unidade Quimioestratigráfica G, os cromatogramas de íons totais (TIC) exibem um aumento relativo de n-alcanos, predominando ainda os cicloalcanos (Figura 55). Nos terpanos (m/z191) existe uma tendência geral de aumento da proporção em relação ao C30hopano dos compostos C27Tm, C29αβ, C29βα–moretano, e diminuição do Gamacerano em direção ao topo da Unidade Quimioestratigráfica H com baixa proporção dos homohopanos C31-C35 (Figura 56).

Entre os esteranos observa-se diminuição da razão C27ααα/C29ααα e predominância dos esteranos em relação aos diasteranos (Figura 57). Estes parâmetros indicam provavelmente o aumento do nível do mar, com a mudança do ambiente carbonático para ambiente essencialmente siliciclástico.

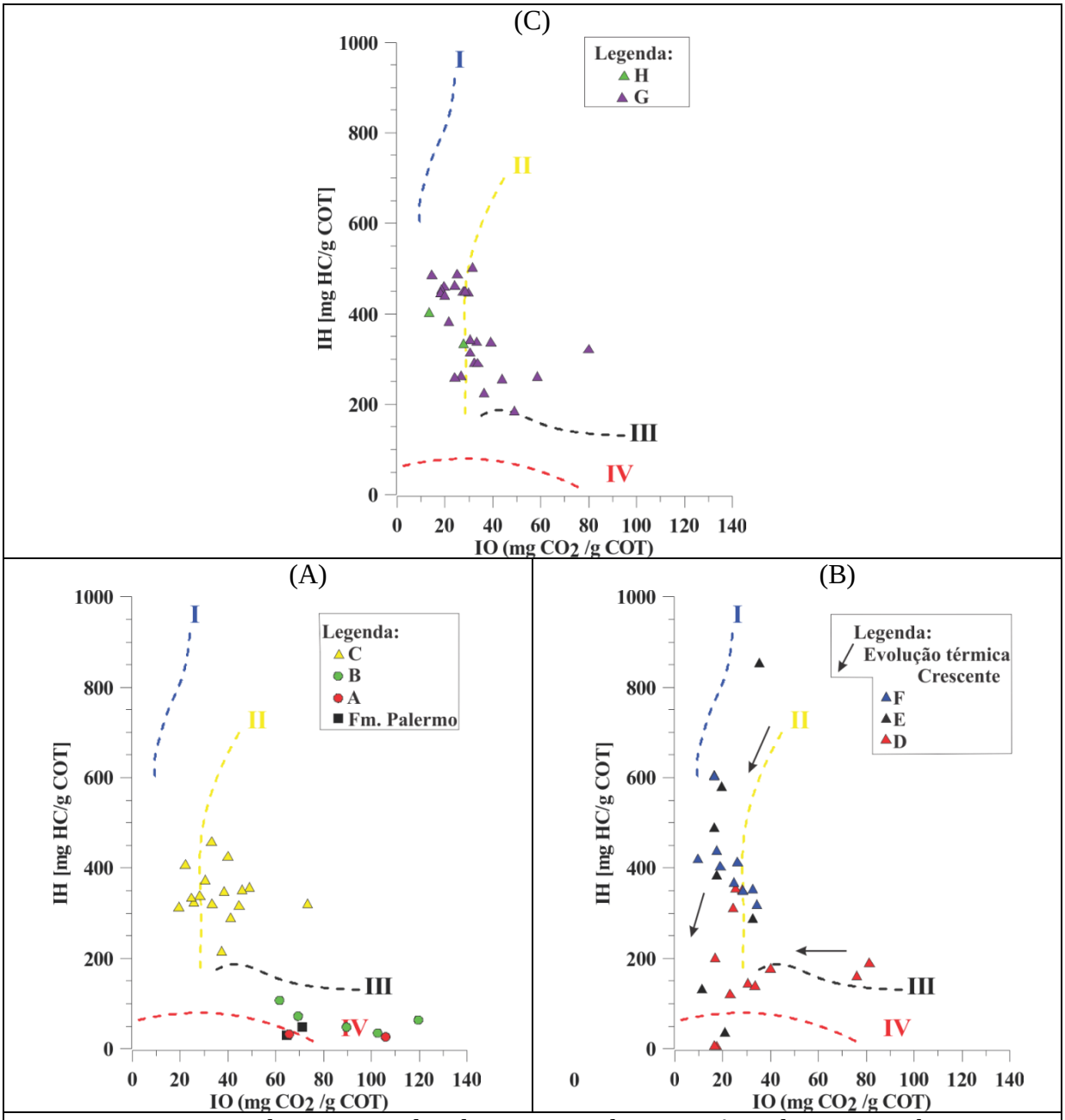

Figura 54 - Diagrama de Van Krevelen das amostras da Formação Palermo, Membro Taquaral, e Unidade Quimioestratigráfica C (A), Unidades Quimioestratigráficas D - F(B), e Unidades Quimioestratigráficas G e H (C).