

# Fundamentos para caracterização geoquímica de óleos e rochas geradoras

## 6.1 Carbono orgânico total

A análise de carbono orgânico total é usada para avaliar a quantidade de matéria orgânica presente nas rochas sedimentares. É a primeira análise a ser realizada na caracterização de rochas geradoras.

Há muito se verificou a relação entre o teor de carbono orgânico e a presença de hidrocarbonetos em bacias sedimentares, Ronov (1958; apud Tissot & Welte, 1978) observou que o conteúdo de carbono orgânico médio nas bacias petrolíferas da plataforma russa era quase três vezes maior que em áreas externas à província petrolífera.

Apesar de o teor de carbono orgânico necessário para a geração de certa quantidade de hidrocarbonetos ser menor em carbonatos do que em folhelhos (Tissot e Welte, 1978; Jarvie, 1991), geralmente 1% é considerado o valor mínimo de COT para uma rocha ser considerada adequada para a geração de hidrocarbonetos. Contudo, ao se estimar o potencial de geração de uma rocha geradora também devem ser considerados o tipo de matéria orgânica e o estágio de evolução térmica da mesma.

## 6.2 Pirólise Rock-Eval

Os dados de pirólise fornecem informações acerca do tipo de matéria orgânica presente na rocha e do seu estágio de evolução térmica.

Dividindo os valores de S2 e S3 pelo COT, obtêm-se os índices de hidrogênio ( $IH = (S2/COT) \times 100$ ) e oxigênio ( $IO = (S3/COT) \times 100$ ). Colocando estes dados num diagrama do tipo “Van Krevelen” (fig. 6.1), no caso de amostras termicamente pouco evoluídas, é possível diferenciar quatro tipos básicos de querogênio (Espitalié *et alii*, 1977).

Conforme maturação do querogênio aumenta, ocorre uma progressiva diminuição dos picos S2 e S3, deslocando, assim, os pontos no sentido da origem do diagrama.

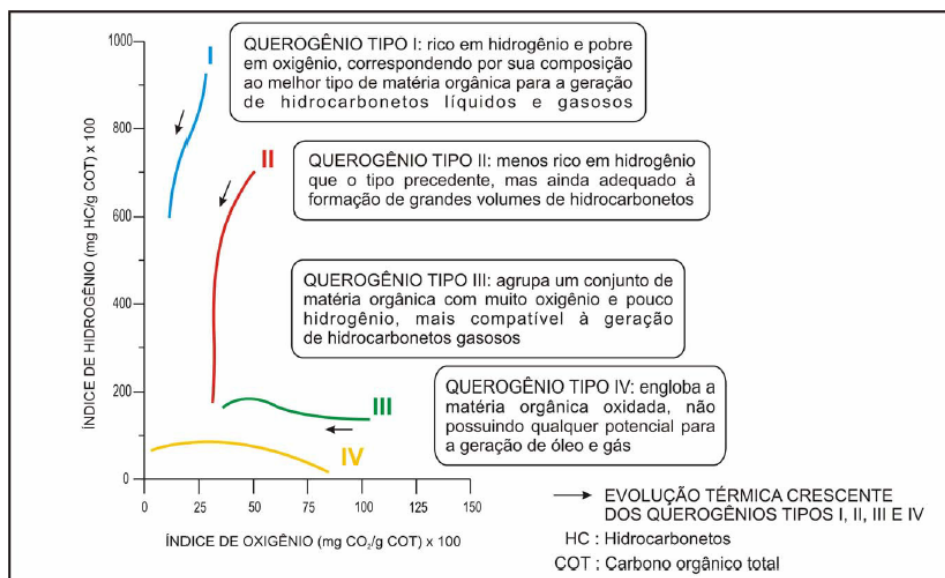


Fig. 6.1 - Discriminação dos quatro tipos de querogênio utilizando os dados de IH e IO (Espitalié *et alii*, 1985).

Com os dados de S2 e IH é possível fazer uma análise do potencial gerador residual da matéria orgânica presente na rocha (tabela 6.1).

| S2 (mg HC/g rocha) | Potencial Gerador | IH(mg HC/ g COT) | Potencial             |
|--------------------|-------------------|------------------|-----------------------|
| < 2,0              | Baixo             | < 200            | Para gás              |
| 2,0-5,0            | Moderado          | 200-300          | Para gás e condensado |
| 5,0-10             | Bom               | > 300            | Para óleo             |
| > 10               | Excelente         |                  |                       |

Tabela 6.1 – Análise do potencial gerador do querogênio segundo Espitalié *et alii* (1985).

Informações sobre a evolução térmica da matéria orgânica podem ser obtidas através do Tmax, que corresponde à temperatura de máxima liberação de hidrocarbonetos do querogênio (topo do pico S2), e do índice de produção (IP), definido como a razão S1/(S1+S2). Contudo, esses parâmetros são influenciados por outros fatores, como o tipo de matéria orgânica e a matriz mineral (Peters, 1986).

Segue a interpretação encontrada em Peters (op. cit.) acerca da evolução térmica da matéria orgânica baseada em dados de pirólise:

| <b>Tmax</b> | <b>IP</b> | <b>Maturação</b>      |
|-------------|-----------|-----------------------|
| 435-445° C* | 0,1       | Início da zona matura |
| 470° C      | 0,4       | Início da zona senil  |

\* depende do tipo de matéria orgânica

### 6.3 Isótopos estáveis de carbono

A razão entre os isótopos estáveis  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  constitui uma importante ferramenta de correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Segundo Sofer (1984), uma correlação positiva é geralmente estabelecida quando a variação isotópica num grupo de óleos não excede 1,0 ‰. Entretanto, alguns fatores como o processo de maturação e biodegradação podem alterar a razão entre os isótopos de carbono.

O rompimento das ligações  $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$  requer maior quantidade de energia do que as ligações  $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ . Por isso, o aumento da maturação provoca um aumento da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em óleos e rochas geradoras, ou seja, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  tornam-se progressivamente mais positivos. Peters & Moldowan (1993) relatam variações isotópicas devido a diferenças de maturação de até 3 ‰ em óleos de mesma origem.

Por meio de aquecimento artificial em laboratório, Peters *et alii* (1981) observaram um aumento de  $\delta^{13}\text{C}$  de cerca de 5 ‰ num querogênio sapropélico e de 1,6 ‰ num querogênio de origem húmica.

A biodegradação de óleos também resulta em valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  devido à remoção preferencial de hidrocarbonetos isotopicamente mais leves (Rodrigues, comunicação verbal).

Diversos trabalhos como os de Silverman & Epstein (1958) e Tissot & Welte (1978) concluíram que óleos derivados de matéria orgânica continental são isotopicamente mais negativos do que aqueles derivados da matéria orgânica marinha. Entretanto, baseado em uma análise estatística de diversos óleos, Sofer (1984) concluiu que as diferenças isotópicas entre óleos provenientes de matéria orgânica terrígena e marinha são insignificantes para serem utilizadas como indicador de fonte. Valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  também são freqüentemente relacionados a ambientes de maior salinidade (Rodrigues & Takaki, 1987; Soldan *et alii*, 1988; Peters & Moldowan, 1993).

## 6.4 Marcadores Biológicos

Marcadores biológicos ou biomarcadores são compostos derivados de organismos vivos recentes ou pretéritos encontrados no petróleo e nos extratos orgânicos de rochas geradoras, sendo também chamados de fósseis químicos.

São largamente utilizados na indústria do petróleo para as correlações óleo – rocha geradora e óleo - óleo. Também fornecem informações sobre o tipo de matéria orgânica presente na rocha geradora, as condições ambientais durante sua deposição e diagênese, a evolução térmica sofrida pela rocha ou pelo óleo, grau de biodegradação, alguns aspectos litológicos e até a idade da rocha geradora (Peters & Moldowan, 1993).

A figura 6.2 apresenta a correlação entre os parâmetros moleculares de maturação empregados neste trabalho e a reflectância da vitrinita.

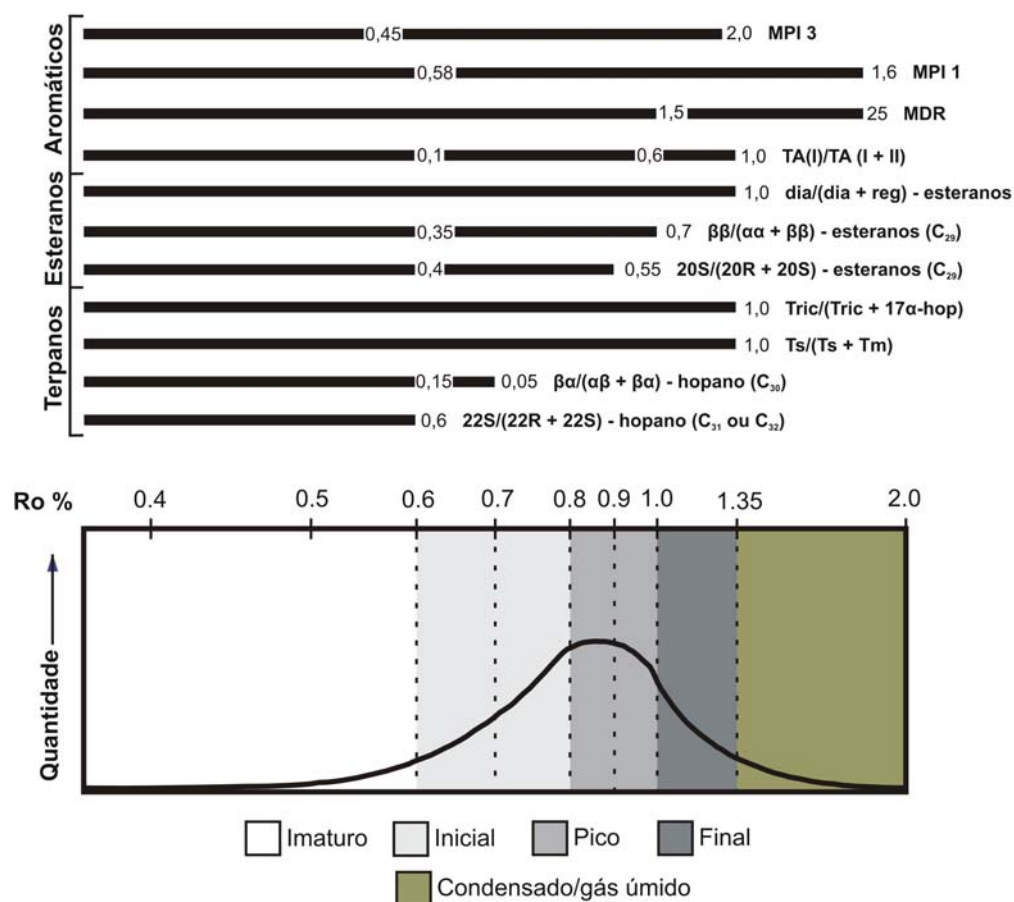


Fig. 6.2 – Relação entre os parâmetros moleculares de evolução térmica e os valores de reflectância da vitrinita (Ro%) (baseado em Peters & Moldowan, 1993).

### 6.4.1 Alcanos normais

São hidrocarbonetos saturados acíclicos sem ramificações. Na análise de CG-EM, podem ser monitorados através do íon  $m/z$  85 (fig. 6.3).

A abundância de alcanos normais de alto peso molecular e alto grau de imparidade ( $C_{25}$ - $C_{33}$ ) é característica da contribuição de vegetais terrestres. Por outro lado, a abundância de n-alcanos com baixo peso molecular, com a predominância de  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  e  $C_{19}$  é geralmente atribuída ao fitoplâncton e algas bentônicas (Tissot & Welte, 1978; Philp, 1985).

A predominância de parafinas normais de número par é freqüentemente associada a ambientes anóxicos carbonáticos ou evaporíticos (Tissot & Welte, op. cit.; Hunt, 1996).

A preferência por cadeias de números ímpares ou pares é característica de sedimentos imaturos. Amostras de óleo e extratos de rocha termicamente maduros geralmente não apresentam tal preferência (Bray & Evans, 1961). Além disso, o aumento da maturação resulta num aumento da proporção das parafinas de baixo peso molecular, provocando um deslocamento característico para a esquerda do cromatograma, em direção aos compostos de mais baixo peso molecular.

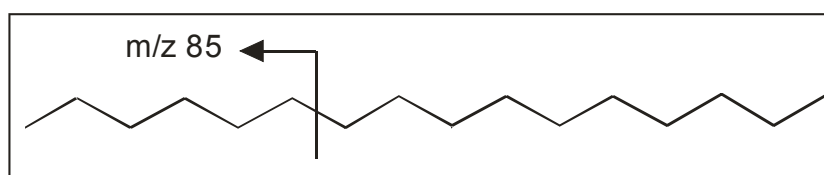


Fig. 6.3 – Estrutura molecular de n-alcano com 16 átomos de carbono.

### 6.4.2 Isoprenóides acíclicos

Isoprenóides compreendem um grupo de compostos cíclicos e acíclicos formados pela combinação de unidades de isopreno (fig. 6.4).

Existem três tipos principais de conexões entre as unidades de isopreno, são elas: cabeça-rabo, rabo-rabo e cabeça-cabeça. A primeira é a mais comum e compreende a série dos chamados “isoprenóides regulares” com compostos identificados até o  $C_{40}$ , incluindo o pristano e o fitano (Philp, 1985).

#### 6.4.2.1 Pristano e fitano

Os isoprenóides acíclicos pristano e fitano (fig. 6.4) são onipresentes em rochas sedimentares, carvões e óleos. A razão pristano/fitano (P/F) tem sido usada como indicador das condições de oxi-redução do ambiente deposicional, baseado na premissa que ambos são

originados do radical fitol da cadeia da clorofila (por ex.: Brooks *et alii*, 1969; Powell & McKirdy, 1973; apud Koopmans *et alii*, 1999). Na presença de oxigênio, o fitol seria oxidado a ácido fitênico, dando origem ao pristano após a perda do grupo funcional carboxila. Na ausência de oxigênio, o fitol seria desidratado gerando fitadienos que eventualmente seriam hidrogenados a fitano. Portanto, razões P/F<1 seriam associadas a ambientes anóxicos, enquanto razões P/F>1 seriam associadas a ambientes óxicos.

Peters & Moldowan (1993) não recomendam uso da razão P/F com valores entre 0,8 e 2,5 para interpretações paleoambientais sem dados adicionais. Entretanto, observações empíricas têm sugerido que ambientes deposicionais específicos e litologias são associados com valores específicos da razão pristano/fitano (Hughes *et alii*, 1995). Valores menores que 1 têm sido associados a ambientes anóxicos, tipicamente hipersalinos ou a carbonatos marinhos; valores entre 1 e 3 com folhelhos lacustrinos e marinhos; e valores maiores que 3, com o ambiente flúvio-deltaico, folhelhos carbonosos e carvões (Hughes *et alii*, op. cit.).

Koopmans *et alii* (1999) citou alguns problemas relacionados à utilização da razão P/F para interpretação do potencial redox do ambiente pelo fato de a clorofila não ser a única fonte de pristano e fitano. Precursores alternativos de pristano incluem tocoferóis, lipídios de arqueobactérias e zooplâncton. Além disso, diversos trabalhos, baseados tanto em experimentos de laboratório como em seqüências de maturação natural, têm demonstrado que o aumento da evolução térmica altera a razão P/F (Koopmans *et alii*, op. cit.).

#### 6.4.2.2 Pentametilicosano e esqualano

Os isoprenóides acíclicos  $iC_{25}$  (2, 6, 10, 15, 19-pentametilicosano) e  $iC_{30}$  (esqualano) são considerados biomarcadores de ambientes hipersalinos, pois são derivados de arqueobactérias, principalmente halofílicas. Sua abundância nos sedimentos mostra correlação positiva com a salinidade do ambiente (Waples *et alii*, 1974; Mello *et alii*, 1993) (fig. 6.4).

Mello *et alii* (op. cit.) identificaram proporções elevadas de  $iC_{25}$ ,  $iC_{30}$  e gamacerano acompanhadas de uma dominância de fitano sobre pristano em ambientes hipersalinos lacustrinos e marinhos em bacias paleozóicas e mesozóicas brasileiras.

Segundo Rodrigues (1995), a alta concentração desses compostos, acompanhada de baixa razão pristano/fitano em ambientes não redutores, constitui evidência de uma fonte de arqueobactérias halofílicas para o fitano.

Para o monitoramento das concentrações relativas dos isoprenóides citados foram utilizadas as razões  $iC_{25}/nC_{22}$  e  $iC_{30}/nC_{26}$ .

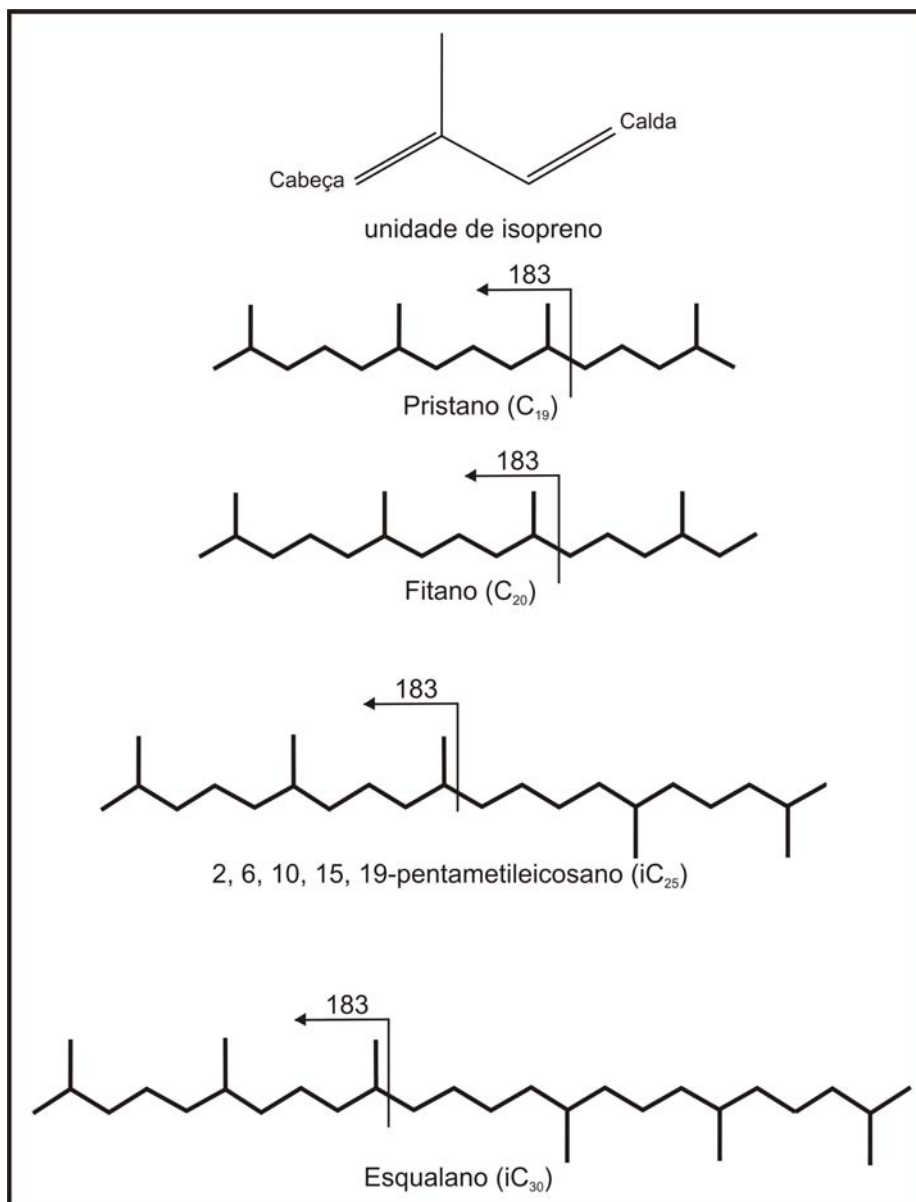


Fig. 6.4 – Estrutura molecular da unidade de isopreno e dos isoprenóides citados.

### 6.4.3 Terpanos

São compostos derivados principalmente de lipídios que constituem a membrana celular de organismos procariontes (bactérias), incluem diversas classes de compostos incluindo os bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (Peters & Moldowan, 1993).

Neste trabalho, foram analisados os compostos com fragmentação preferencial no íon  $m/z$  191, como os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e hopanóides, os quais são largamente empregados na geoquímica do petróleo. Também foi monitorado o íon  $m/z$  177 visando à identificação de hopanóides demetilados, compostos observados em estágios de severa biodegradação.

#### 6.4.3.1 C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> hopanos

Os compostos C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> 17( $\alpha$ ) 21( $\beta$ ) hopanos são os terpanos mais abundantes na maioria dos extratos de rocha e óleos, sendo o primeiro conhecido também como norhopano.

A razão C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopano é geralmente empregada como indicador paleoambiental e de litologia. Valores elevados dessa razão são freqüentemente associados a óleos e extratos de rochas geradoras carbonáticas e evaporíticas. Entretanto, proporções elevadas de norhopano também foram relatadas em rochas ricas em matéria orgânica terrestre incluindo carvões (Waples & Machihara, 1991).

#### 6.4.3.2 Moretanos

Constituem hopanóides de configuração 17( $\beta$ ) 21( $\alpha$ ). Por serem termicamente menos estáveis que os 17( $\alpha$ ) 21( $\beta$ ) hopanos, são encontrados em proporções menores em rochas geradoras e óleos (fig. 6.5).

Alguns estudos sugerem que os moretanos são mais abundantes na matéria orgânica terrestre e presentes em baixas proporções em rochas carbonáticas (Waples & Machihara, 1991; Rodrigues, 1995).

A razão moretano/(hopano + moretano) diminui com o aumento da maturação termal de 0,8 em betumes imaturos a valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, atingindo um mínimo de 0,05 (Mackenzie *et alii*, 1980) (fig. 6.2).

#### 6.4.3.3 Hopanos estendidos

A distribuição mais comum de homohopanos mostra uma diminuição gradativa da altura dos picos do C<sub>31</sub> ao C<sub>35</sub>, e é comumente associada a fácies terrígenas. Concentrações mais elevadas de C<sub>34</sub> ou C<sub>35</sub> são geralmente associadas a ambientes hipersalinos e carbonatos marinhos (Mello *et alii*, 1993). Porém, Peters & Moldowan (1993) afirmam que a preservação dos homólogos intermediários C<sub>33</sub> e C<sub>34</sub> pode indicar a ocorrência de condições subóxicas durante a deposição da matéria orgânica. Proporções anormalmente elevadas de C<sub>31</sub>, geralmente acompanhadas por altos valores da razão pristano/fitano, têm sido encontradas em óleos e extratos orgânicos com grande contribuição de vegetais terrestres (Waples & Machihara, 1991; Rodrigues, 2004).

Os hopanos estendidos também são largamente utilizados para avaliar o grau de evolução térmica através da razão entre os epímeros 22R e 22S (fig. 6.5). A mesma pode ser calculada a partir de qualquer um dos homohopanos (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>), contudo normalmente são usados o C<sub>31</sub> ou o C<sub>32</sub> (Waples & Machihara, op. cit.). O epímero 22R, de origem biológica, é



termodinamicamente menos estável do que o 22S; assim, os valores da razão  $22S/(22R+22S)$  aumentam com a evolução térmica. Essa relação possui aplicação restrita, pois o seu equilíbrio, representado por valores de 0,57 a 0,62, é atingido logo no início da janela de óleo (Peters e Moldowan, 1993) (fig. 6.2).

#### 6.4.3.4 Terpanos Ts e Tm

O par de  $C_{27}$  hopanos  $17\alpha(H)$ -22, 29, 30-trisnorhopano e  $18\alpha(H)$ -22, 29, 30-trisnorhopano, conhecidos como Tm e Ts respectivamente, são onipresentes nos extratos orgânicos e petróleos. Acredita-se que o Tm seja produzido biologicamente, enquanto a origem do Ts é relacionada a processos diagenéticos ou termais (Waples & Machihara, 1991) (fig. 6.5).

Altas razões  $Ts/(Ts+Tm)$  são comumente observadas em fácies hipersalinas, enquanto baixos valores dessa razão são relacionados à matéria orgânica de origem terrestre (Waples & Machihara, op. cit.). Entretanto, óleos de rochas geradoras carbonáticas têm apresentado valores anormalmente baixos de  $Ts/(Ts+Tm)$  em comparação àqueles derivados de rochas geradoras essencialmente argilosas (Mckirdy *et alii*, 1983; Rullkötter *et alii*, 1985; apud Rodrigues, 1995).

A razão  $Ts/(Ts+Tm)$  também é sensível ao aumento da evolução térmica, pois o Ts apresenta maior resistência à degradação termal do que o Tm (Farrimond *et alii*, 1998). O aumento dessa razão se inicia relativamente tarde durante a maturação ( $R_o > 0,9\%$ ) e a princípio poderia ser usada para avaliar a evolução térmica até o fim da janela de óleo (Waples & Machihara, 1991; Peters & Moldowan, 1993). Contudo, como visto anteriormente, esta razão é fortemente afetada pela variação da fácies orgânica, sendo sua aplicação como indicador de maturação térmica restrita, a menos que seja aplicada a óleos de mesma origem ou a matéria orgânica do mesmo tipo e derivada do mesmo ambiente de sedimentação.

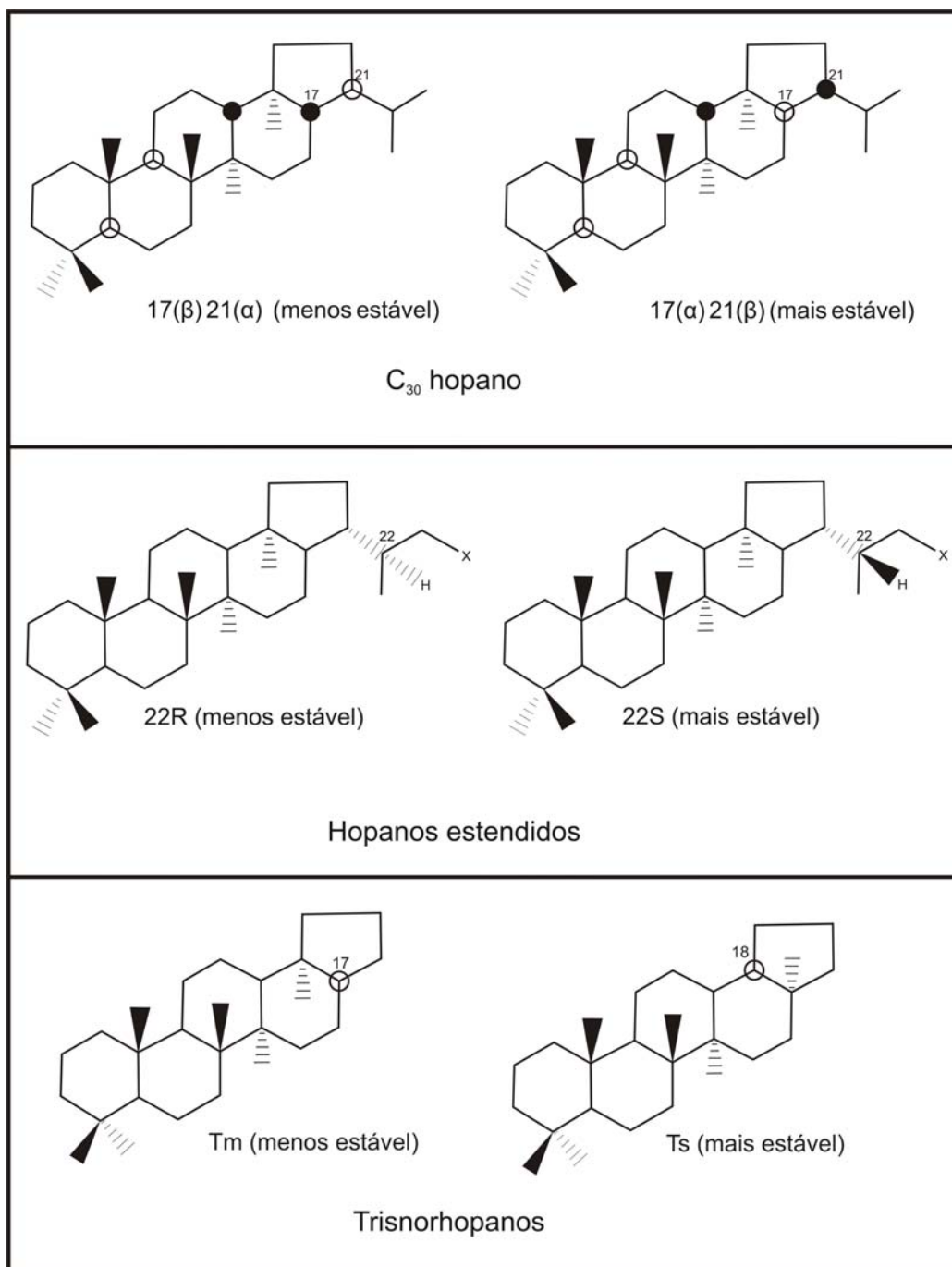


Fig. 6.5 – Estruturas moleculares de C<sub>30</sub> hopanos, hopanos estendidos e trisnorhopanos; isômeros de menor estabilidade térmica à esquerda e de maior estabilidade térmica à direita.

#### 6.4.3.5 Gamacerano

Gamacerano é um C<sub>30</sub>-triterpano, considerado tradicionalmente um marcador de ambientes hipersalinos marinhos e não marinhos (Waples & Machihara, 1991; Peters & Moldowan, 1993) (fig. 6.6 A).

Acredita-se que o gamacerano é derivado do tetrahymanol, um triterpenóide que ocorre em protozoários do gênero *Tetrahymana*. O tetrahymanol é observado de forma ubíqua

em sedimentos marinhos recentes, o que pode ser indicativo de uma ampla distribuição geográfica dos protozoários do gênero *Tetrahymena* ou da existência de outras fontes naturais para o composto (ten Haven *et alii*, 1989). Através da observação da razão de isótopos estáveis de hidrocarbonetos específicos, Sinninghe Damsté *et alii* (1995) concluíram que ciliados anaeróbicos que vivem abaixo do *chemocline* constituem uma fonte importante para o gamacerano, sendo o composto, na verdade, um indicador de estratificação da coluna d'água.

Para monitorar a concentração de gamacerano foi adotada razão gamacerano/C<sub>30</sub> αβ hopano.

#### 6.4.3.6 Terpanos tricíclicos

Acredita-se que os terpanos tricíclicos (fig. 6.6 B), assim como as demais classes de terpanos, sejam derivados de membranas de organismos procariontes (Ourisson *et alii*, 1982; apud Hunt, 1996). Contudo, elevadas concentrações desses compostos foram encontradas em extratos orgânicos de folhelhos ricos em algas tasmanáceas (Aquino Neto *et alii*, 1992). Após isolar e submeter algas tasmanáceas a pirólise seguida de CG-EM, Greenwood *et alii* (2000) mostrou que elas constituem de fato uma fonte primária para os terpanos tricíclicos.

Altas proporções dos tricíclicos C<sub>19</sub> e C<sub>20</sub> têm sido observadas em extratos dominados pela contribuição de plantas superiores. Enquanto óleos e betumes de rochas carbonáticas apresentam concentrações relativamente elevadas de tricíclicos acima do C<sub>26</sub> (Rodrigues, comunicação verbal).

A razão tricíclicos/hopanos aumenta sistematicamente com o aumento da maturação. Isso ocorre porque com o aumento da evolução térmica são liberadas do querogênio proporções cada vez maiores de terpanos tricíclicos em relação aos hopanos (Aquino Neto *et alii*, 1983; apud Waples & Machihara, 1991). Contudo, qualquer estudo de maturação baseado na razão entre terpanos tricíclicos e pentacíclicos exige calibração local, pois a mesma também é influenciada pela fácies orgânica (Waples & Machihara, op. cit.). Além disso, os tricíclicos possuem maior resistência à biodegradação do que os pentacíclicos, o que pode conduzir a interpretações equivocadas sobre o grau de maturação de amostras de óleo. Neste trabalho, a razão tricíclicos/hopanos é representada pela razão terpano tricíclico C<sub>23</sub>/(C<sub>30</sub> αβ hopano + terpano tricíclico C<sub>23</sub>).

#### 6.4.3.7 Terpanos tetracíclicos

É comum a presença de terpanos tetracíclicos da faixa  $C_{24}$ - $C_{27}$  no  $m/z$  191. Acredita-se que eles sejam gerados pela degradação termal ou bacteriológica dos hopanos ou seus precursores, embora uma rota biossintética independente deva existir em bactérias. Assim como os tricíclicos, os tetracíclicos são mais resistentes à biodegradação que os hopanos e sua abundância em relação aos últimos também aumenta com o aumento da evolução térmica (Aquino Neto *et alii*, 1983; apud Waples & Machihara, 1991).

O terpano tetracíclico  $C_{24}$  (fig. 6.6 C) é o de ocorrência mais comum. Elevadas concentrações desse composto geralmente estão associadas a ambientes carbonáticos e evaporíticos (Palacas *et alii*, 1984; Connan *et alii*, 1986, apud Waples & Machihara, op. cit.). Entretanto, sua presença também já foi relatada em óleos derivados de matéria orgânica terrestre (Philp & Gilbert, 1986; apud Waples & Machihara, op. cit.).

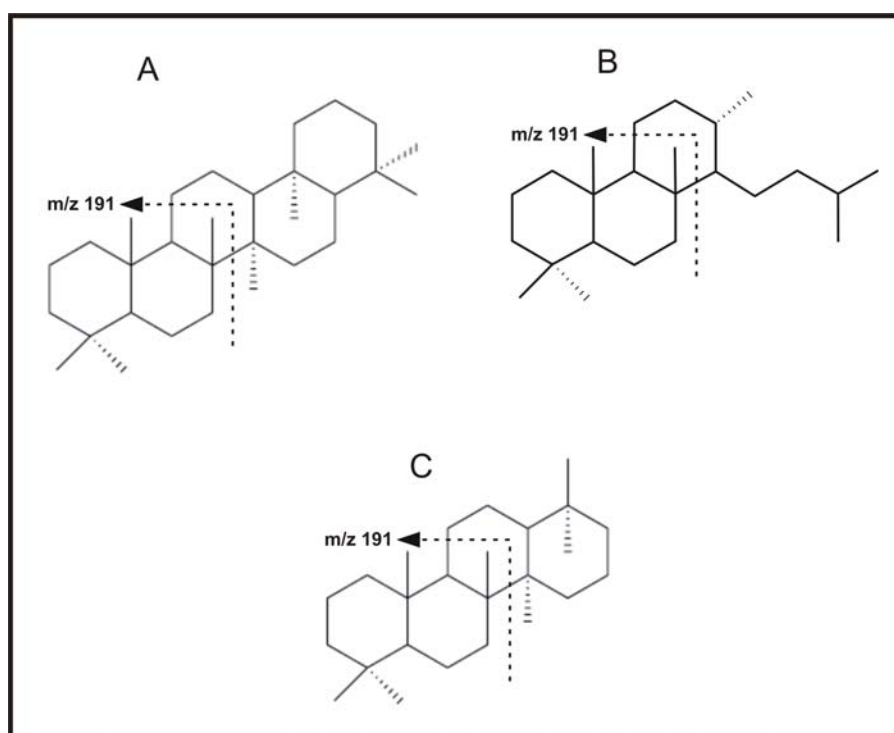


Fig. 6.6 – Estrutura molecular e fragmentação preferencial do Gamacerano (A), terpanos tricíclicos (B) e terpano tetracíclico  $C_{24}$  (C).

#### 6.4.3.8 25-norhopanos

A origem dos 25-norhopanos está relacionada à perda de um radical metil (carbono C-25) originalmente ligado ao carbono C-10 da estrutura molecular dos hopanos (fig. 6.7). Esses compostos são frequentemente encontrados em óleos intensamente biodegradados (Peters & Moldowan, 1993). Segundo Waples & Machihara (1991), a presença

de compostos demetilados indica que um estágio de máxima biodegradação ou próximo deste foi alcançado.

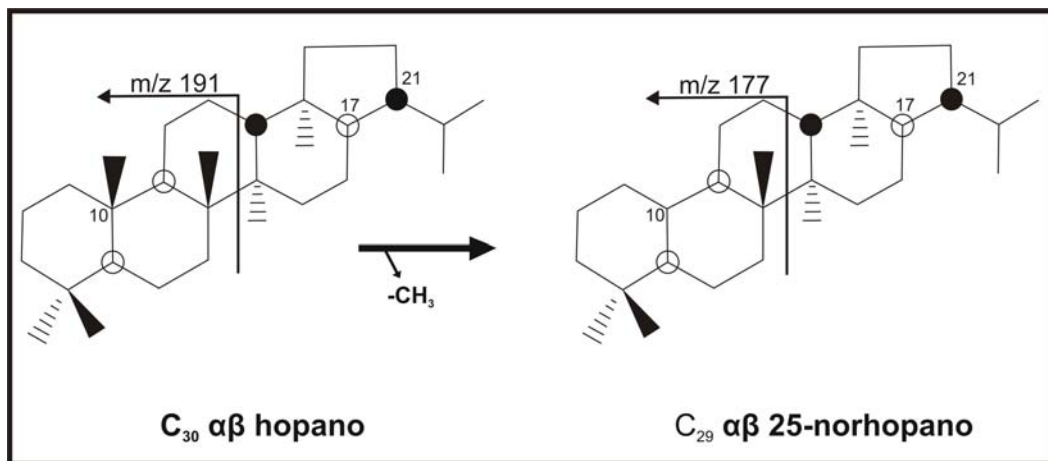


Fig. 6.7 – Estrutura molecular e fragmentação preferencial dos 25-norhopanos, compostos formados pela remoção bacteriológica de um radical metil do carbono C-10 dos hopanos.

#### 6.4.4 Esteranos

Os esteranos são derivados dos esteróis, compostos que entram na constituição da membrana celular de organismos eucariontes (Hunt, 1996). Quatro esteróis precursores principais constituídos por 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono foram identificados em numerosos organismos fotossintéticos. Esses compostos dão origem a quatro esteranos regulares com o mesmo número de átomos de carbono durante a diagênese (Waples & Machihara, 1991).

Além dos esteranos regulares, uma família de “esteranos rearranjados” ou diasteranos é comumente observada. Estes compostos diferem dos esteranos regulares por possuírem radicais metil ligados aos carbonos C-5 e C-14, enquanto nos esteranos os radicais metil estão ligados aos carbonos C-10 e C-13 (fig. 6.8).

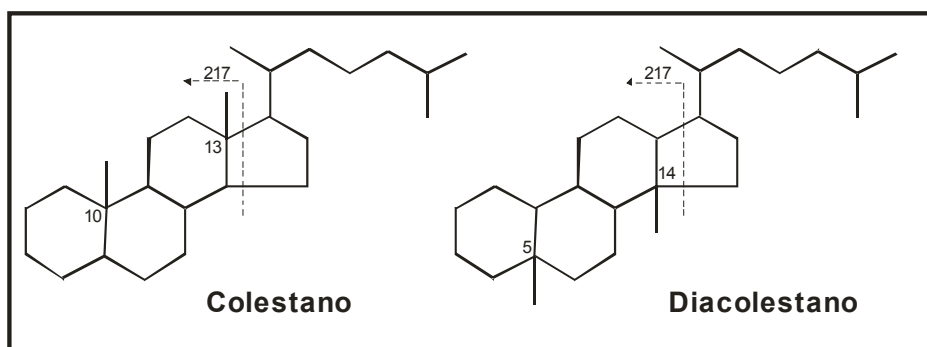


Fig. 6.8 – Estrutura molecular e fragmentação preferencial do esterano regular e diasterano C<sub>27</sub>.

#### 6.4.4.1 Esteranos regulares C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>

Baseado num estudo de sedimentos recentes, Huang & Meinschein (1979) propuseram que a proporção entre os esteróis C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> pode ser usada para caracterizar diferentes ecossistemas. Dessa forma, a proporção dos esteranos regulares homólogos em extratos orgânicos e óleos passou a ser freqüentemente utilizada como parâmetro indicador de fonte. A predominância do esterano C<sub>29</sub> indica uma forte contribuição de plantas terrestres, enquanto a predominância do C<sub>27</sub> indica o predomínio do fitoplâncton marinho. O esterano C<sub>28</sub> geralmente apresenta a menor proporção entre os esteranos, mas concentrações relativamente elevadas do mesmo são associadas à contribuição de algas lacustres (Waples & Machihara, 1991).

Contudo, interpretações paleoambientais a partir da proporção entre os esteranos regulares devem ser feitas com cautela. Proporções elevadas dos esteranos C<sub>29</sub> foram reportadas em ambientes marinhos, inclusive pelágicos, e em sedimentos do pré-cambriano e do paleozóico inferior, onde a contribuição de plantas superiores é improvável. Tal fato que sugere que deva haver outras fontes para o composto (Waples & Machihara, op. cit.). Para avaliar a proporção entre os esteranos regulares C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> foi utilizada a soma dos picos referentes aos isômeros ββ nos fragmentogramas do íon 218.

#### 6.4.4.2 Razão 20S/(20R + 20S) dos esteranos C<sub>29</sub> ααα

Com o aumento da evolução térmica, a razão 20S/(20R + 20S) dos esteranos C<sub>29</sub> ααα aumenta progressivamente até atingir valores máximos em torno de 0,50-0,55, em nível de evolução térmica próximo a 0,9% de Ro (Mackenzie *et alii*, 1982). Segundo Mackenzie *et alii* (1980), o início da geração de óleo é atingido quando a porcentagem de 20S atinge valores em torno de 40%. Entretanto Peters & Moldowan (1993) não recomendam o uso da razão 20S/(20R + 20S) como indicador do início da janela de óleo ao menos que essa esteja calibrada localmente por comparação com outros parâmetros de maturação.

O aumento dessa razão é freqüentemente atribuído à isomerização ocorrida no C-20. Trabalhos baseados em análise quantitativa de biomarcadores (por ex.: Requejo, 1992; Farrimond *et alii*, 1998) sugerem que o fenômeno ocorre devido principalmente ao aumento da produção do isômero ααα 20S com o aumento da maturação e à maior estabilidade termal deste em relação ao ααα 20R, de origem biológica (fig. 6.9).

Contudo, essa relação sofre influência de fácies orgânica, especialmente em ambientes hipersalinos (Peters & Moldowan, 1993). Rodrigues (1995) observou proporções maiores do isômero 20S em extratos orgânicos de intervalos depositados em ambiente hipersalino quando

comparados àqueles depositados em condições de menor salinidade. Nos sedimentos imaturos da Fm. Irati, as maiores razões 20S/20R também foram observadas nas intercalações de carbonato/folhelho, as quais foram depositadas sob condições de hipersalinidade mais elevada (Alferes, 2007).

A biodegradação parcial dos esteranos também pode alterar a razão entre os isômeros 20S e 20R, pois o último é removido preferencialmente pelas bactérias, resultando num aumento da razão 20S/(20R + 20S) (Peters & Moldowan, 1993).

Sofer *et alii* (1993) obteve a seguinte equação de correlação entre a razão C<sub>29</sub> ααα 20S/20R e a reflectância da vitrinita (Ro):

$$R_o = 0,5 [C_{29}\alpha\alpha\alpha(S/R)] + 0,35$$

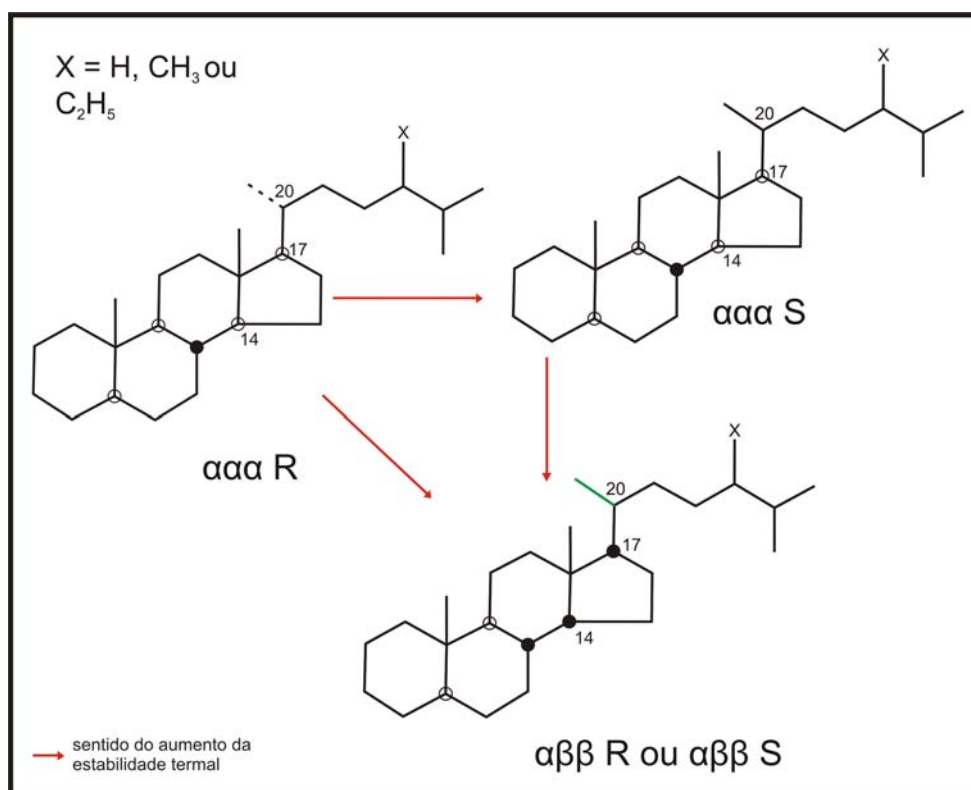


Fig. 6.9 – Estrutura molecular dos isômeros dos esteranos regulares.

#### 6.4.4.3 Razão αββ/(ααα + αββ) dos esteranos C<sub>29</sub>

A razão αββ/(ααα + αββ) dos esteranos C<sub>29</sub> também aumenta progressivamente com a evolução térmica, devido à maior estabilidade térmica do isômero 5(α) 14(β) 17(β) em relação ao 5(α) 14(α) 17(α) (Farrimond *et alii*, 1998) (fig. 6.9). Diversos autores (Mackenzie & Maxwell, 1981; Van Grass *et alii*, 1982; Tissot & Welte, 1984; apud Rodrigues, 1995)

afirmam que os valores máximos dessa relação (0,65-0,75) são alcançados em torno de 1,0% de Ro. Segundo Rodrigues (op. cit.), a ocorrência de valores da razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  ligeiramente superiores a 0,35 em óleos pouco evoluídos da Bacia Potiguar possibilita a utilização desse valor como uma referência para o início da geração de óleo.

Valores relativamente elevados da razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  têm sido freqüentemente relatados em extratos de rocha e óleos de ambientes hipersalinos (ten Haven *et alii*, 1986; Rodrigues, 1995; Alferes, 2007).

Estudos de maturação artificial mostraram que as razões 20S/(20S + 20R) e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  dos esteranos são afetadas pelo tipo de matéria orgânica e podem decrescer em níveis de maturação elevados (Peters *et alii*, 1990; Marzi & Rullkötter, 1992; apud Rodrigues, op. cit.).

#### 6.4.4.4 Diasteranos

Acredita-se que a conversão de esteróis em diasterenos durante a diagênese seja catalizada pela presença de argila e que, posteriormente, os diasterenos sejam reduzidos a diasteranos. Por isso, altos valores da razão diasteranos/esteranos são associados a rochas geradoras argilosas, enquanto baixos valores dessa razão são característicos de rochas carbonáticas, pobres em argila (Waples & Machihara, 1991). Entretanto, razões elevadas de diasteranos/esteranos também têm sido relacionadas a ambientes óxicos e pH ácido (Peters & Moldowan, 1993). Mello *et alii* (1993) apontaram a baixa abundância relativa de diasteranos como uma das feições diagnósticas de ambientes hipersalinos.

A razão diasteranos/esteranos também é influenciada pela maturação. Como os diasteranos apresentam maior estabilidade em temperaturas mais elevadas, a razão diasteranos/esteranos aumenta com o progresso da maturação (Waples & Machihara, 1991). Experimentos de hidropirólise mostraram que essa razão aumenta consideravelmente após o pico da geração de óleo (Peters *et alii*, 1990). Contudo, por ser altamente influenciada por mudanças de fácies orgânica, o uso da razão diasteranos/esteranos como indicador de maturação tem aplicação restrita e exige calibração local (Waples & Machihara, op. cit.).

Em óleos intensamente biodegradados, a relação diasteranos/esteranos pode ser afetada, pois os diasteranos são mais resistentes à biodegradação do que os esteranos regulares. Neste trabalho, a proporção entre os diasteranos e esteranos regulares foi monitorada através da razão diasteranos  $C_{27} \beta\alpha$ /esteranos regulares  $C_{27} \alpha\alpha\alpha$ .



#### 6.4.5 $\beta$ -carotano

Carotenóides incluem certos compostos insaturados encontrados em muitos organismos e seus análogos saturados no petróleo. São produzidos por todos os organismos fotossintéticos, incluindo plantas superiores, algas, bactérias e fungos. Também são encontrados em bactérias não fotossintéticas. Exemplos são o licopeno e o  $\beta$ -caroteno, que constituem os pigmentos vermelhos e amarelos de tomates e cenouras (Hunt, 1996).

O  $\beta$ -carotano, o equivalente saturado do  $\beta$ -caroteno, é considerado marcador de ambientes anóxicos hipersalinos lacustres (Peters & Moldowan, 1993). Entretanto, o composto também foi observado em óleos e rochas geradoras marinhas da margem continental brasileira e nos extratos orgânicos dos folhelhos marinhos da Fm. Irati (Mello *et alii*, 1993).

#### 6.4.6 Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são importantes constituintes de óleos e betumes de rocha. As relações entre esses compostos têm sido utilizadas principalmente como indicadoras de grau de evolução térmica. Contudo, informações sobre o ambiente deposicional também podem ser obtidas através da análise dos hidrocarbonetos presentes em óleos e rochas geradoras (Budzinski *et alii*, 1995; Hughes *et alii*, 1995).

##### 6.4.6.1 Esteróis triaromáticos

Os esteróis triaromáticos mais comuns em óleos e rochas geradoras são os que apresentam uma ( $m/z$  231) ou duas metilas ( $m/z$  245) no anel D (Mackenzie *et alii*, 1981; apud Alferes, 2007). Neste trabalho, apenas os primeiros ( $m/z$  231) foram analisados com intuito avaliar a evolução térmica das amostras de óleo e extratos de rochas.

Com o aumento da maturação térmica, aumenta a proporção dos triaromáticos de cadeia curta ( $C_{20}$  e  $C_{21}$ ) em relação aos de cadeia longa ( $C_{26}$ ,  $C_{27}$  e  $C_{28}$ ). Para medir a concentração relativa entre eles é utilizada a razão  $TA(I)/TA(I)+TA(2)$  (fig. 6.10 A). Experimentos de aquecimento revelaram que essa razão aumenta devido à degradação preferencial dos triaromáticos de cadeia longa em vez da conversão dos compostos de cadeia longa para os de cadeia curta (Beach *et alii*, 1989; apud Peters & Moldowan, 1993).

Tal como nos esteranos, a razão  $20S/(20S+20R)$  dos esteróis triaromáticos também aumenta com a maturação. Contudo, sua sensibilidade atinge estágios mais elevados de

evolução térmica do que os primeiros, podendo ser empregada em estudos de óleos altamente maduros e condensados (Peters & Moldowan, op. cit.).

Neste trabalho foi utilizada a razão 20S/(20R+20S) do esteroide triarômico C<sub>28</sub> devido à coeluição entre os isômeros 20R do C<sub>26</sub> e 20S do C<sub>27</sub>.

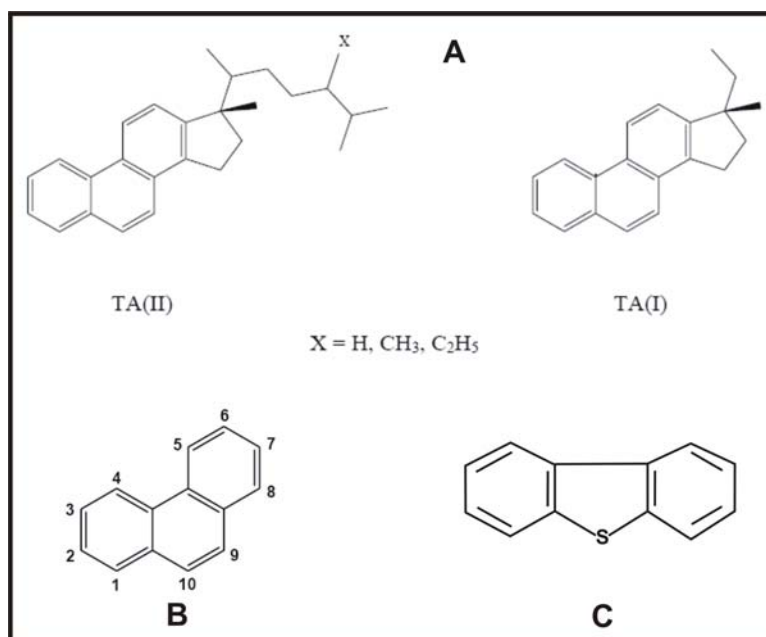


Fig. 6.10 – Estruturas moleculares dos esteróides triarômicos (A), do fenantreno (B) e do dibenzotiofeno (C).

#### 6.4.6.2 Fenantreno e metilfenantrenos

Fenantreno é composto poliaromático condensado formado por três anéis benzênicos (fig. 6.10 B). Diversas relações envolvendo o fenantreno e os metilfenantrenos foram propostas como indicadores de grau de maturação térmica, entre elas o MPI 1 e o MPI 3 (Radke & Welte, 1983; Radke, 1987):

$$\text{MPI 1} = 1,5 \times (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP})$$

$$\text{MPI 3} = (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (1\text{-MP} + 9\text{-MP})$$

Esses índices aumentam progressivamente com a evolução térmica pelo fato dos isômeros 2- e 3-metilfenantrenos serem mais estáveis termicamente do que os 1- e 9-metilfenantrenos e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno (Radke & Welte, op.cit.) (fig. 6.2).

O MPI 1 apresenta relação linear com a reflectância da vitrinita através da janela de óleo e pode ser usada para obter valores de reflectância equivalente (Rc) através da janela de óleo utilizando a seguinte equação (Radke & Welte, op. cit.):

$$Rc (\%) = 0,6 \times MPI\ 1 + 0,4$$

Budzinski *et alii* (1995) observaram diferenças nas relações entre os alquilfenantrenos relacionadas a mudanças no ambiente deposicional. Segundo os autores, a matéria orgânica de origem marinha apresenta elevadas proporções de 9-metilfenantreno, enquanto elevadas proporções de 1-metilfenantreno são típicas da matéria orgânica terrestre. Além disso, óleos marinhos seriam caracterizados por forte depleção dos isômeros mais estáveis 2- e 3-MP.

Os íons 178 e 192 são específicos para monitoramento do fenantreno e dos metilfenantrenos respectivamente.

#### 6.4.6.3 Metildibenzotiofenos (MDBTs)

Tiofeno é um anel composto por 1 átomo de enxofre e 4 átomos de carbono. Sob muitos aspectos, inclusive na cromatografia, ele se comporta como um anel benzênico. Dibenzotiofenos são compostos formados por dois anéis benzênicos e um anel tiofênico (fig. 6.10 C).

A razão 4-MDBT/1-MDBT (MDR) aumenta com a maturação devido a maior estabilidade térmica do primeiro em relação ao último. Analisando carvões e concentrados de vitrinita, Dzou *et alii* (1995) observaram que essa razão só começa a aumentar significativamente a partir de 1,1-1,2% de Ro (fig. 6.11), o que faz com que a MDR seja particularmente útil em graus de maturação elevados. A equação abaixo, obtida a partir dos resultados de Dzou *et alii* (op. cit), foi utilizada por Zhang *et alli* (2005) para a observação de valores de reflectância da vitrinita equivalente (Rc2 %) em óleos da Bacia de Tarim, China.

$$Rc2 (\%) = 0.263 \times \ln(MDR) + 0.903$$

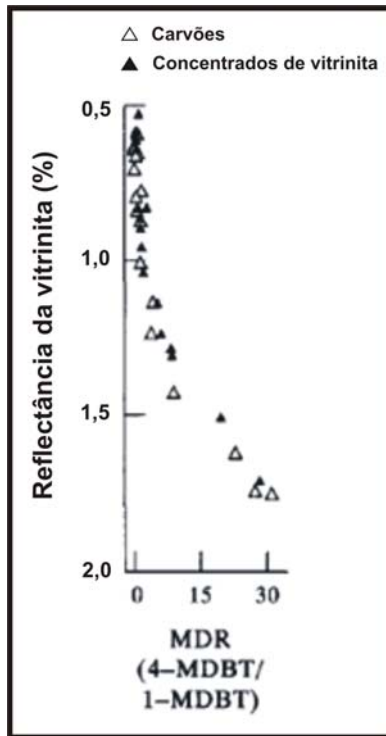


Fig. 6.11 – Variação da razão de metildibenzotiofenos (MDR) com a reflectância da vitrinita (modificado de Dzou *et alii*, 1995).

## Capítulo 7

### Resultados

#### 7.1 Caracterização geoquímica do óleo de Lauro Müller

O óleo encontrado na área da Carbonífera Catarinense possui 22,1°API, sendo classificado como pesado segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP). As porcentagens de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO obtidas após a cromatografia líquida são apresentadas na tabela 7.1.

| Amostra          | Saturados % | Aromáticos % | NSO % |
|------------------|-------------|--------------|-------|
| CAT 204 - 135,1m | 55          | 20,9         | 24,1  |
| CAT 204 - 183,5m | 40,4        | 29           | 30,6  |
| CAT 204 - 194,5m | 40,3        | 16,7         | 43    |
| CAT 204 - 202,6m | 54,5        | 18,7         | 26,7  |
| CAT 215          | 46,8        | 26,62        | 26,6  |
| CAT 179A         | 58,4        | 23,2         | 18,4  |
| CAT 175B         | 28,6        | 45,7         | 25,7  |
| Óleo 1           | 36,5        | 34           | 29,5  |
| Óleo 2           | 34,94       | 25,98        | 34,08 |

Tabela 7.1 – Frações obtidas por cromatografia líquida do óleo de Lauro Müller.

##### 7.1.1 Isótopos estáveis de carbono

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -24,457 a -23,180 ‰ (tabela 7.2), sugerindo a proveniência de uma rocha geradora depositada em água salgada (Rodrigues & Takaki, 1987).

Embora a variação isotópica entre as amostras seja maior que 1 ‰, a correlação entre elas não pode ser refutada, visto que todas as amostras exceto a CAT 204 – 135,1 m apresentam algum nível de depleção em alcanos normais (fig. 7.1), sugerindo a ocorrência de biodegradação. O processo de biodegradação geralmente resulta num enriquecimento em  $^{13}\text{C}$ .

Na amostra CAT 204 - 135,1 m, o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  inferior a -24‰ coincide com a maior concentração de alcanos normais entre as amostras de óleo (fig. 7.1), indicando que a mesma não deve ter sido afetada pela biodegradação.

| <b>Amostra</b>   | <b><math>\delta^{13}\text{C}</math> (‰)</b> |
|------------------|---|
| CAT 204 - 135,1m | -24,098                                     |
| CAT 204 - 183,5m | -23,191                                     |
| CAT 204 - 194,5m | NA  |
| CAT 204 - 202,6m | -23,580                                     |
| CAT 215          | -24,457                                     |
| Óleo 1           | -23,180                                     |
| Óleo 2           | -23,299                                     |
| CAT 179A         | -23,438                                     |
| CAT 175B         | -23,708                                     |

**Tabela 7.2 – Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  das amostras de óleo de Lauro Müller. NA = não analisado.**

### **7.1.2 Alcanos normais e isoprenóides**

Na figura 7.1, encontram-se os cromatogramas dos íons totais das amostras do óleo de Lauro Müller. Com exceção da amostra CAT 204 - 135,1m, as demais apresentam algum grau de depleção em alcanos normais, provavelmente devido à biodegradação. Nessa amostra, predominam os n-alcanos da faixa  $n\text{C}_{19}$  a  $n\text{C}_{22}$ , indicando importante contribuição de algas marinhas na constituição da matéria orgânica da rocha geradora. Na maioria das amostras, o pristano e o fitano são os compostos mais abundantes entre os saturados. Todas as amostras apresentam razão pristano/fitano inferior a 1, presença dos isoprenóides 2, 6, 10, 15, 19-pentametilicosano ( $i\text{C}_{25}$ ) e esqualano ( $i\text{C}_{30}$ ) e de  $\beta$ -carotano (ver fig. 7.1 e tabela 7.3), feições moleculares são típicas de ambientes anóxicos hipersalinos. No entanto, nos casos de óleos biodegradados, as razões  $i\text{C}_{25}/n\text{C}_{22}$  e  $i\text{C}_{30}/n\text{C}_{26}$  pode estar afetada pela remoção preferencial dos alcanos normais.

| <b>Amostra</b>      | <b>P/F</b> | <b><i>iC</i><sub>25</sub>/<b>nC</b><sub>22</sub></b> | <b><i>iC</i><sub>30</sub>/<b>nC</b><sub>26</sub></b> |
|---------------------|------------|--|--|
| CAT 204 -<br>135,1m | 0,79       | 0,59   | 0,46   |
| CAT 204 -<br>183,5m | 0,52       | 0,47   | 0,32   |
| CAT 204 -<br>194,5m | 0,67       | 0,62   | 0,62   |
| CAT 204 -<br>202,6m | 0,73       | 1,45   | 0,8  |
| CAT 215             | 0,64       | 0,27   | 0,45   |
| Óleo 1              | 0,7        | 0,56   | 0,68   |
| Óleo 2              | 0,82       | 0,64   | 0,67   |
| CAT 179A            | 0,63       | 5,75   | 3,8  |
| CAT 175B            | 0,37       | 0,59   | 0,47   |

**Tabela 7.3 – Relações entre os alcanos normais e isoprenóides acíclicos das amostras de óleo de Lauro Müller. P/F = pristano/fitano**

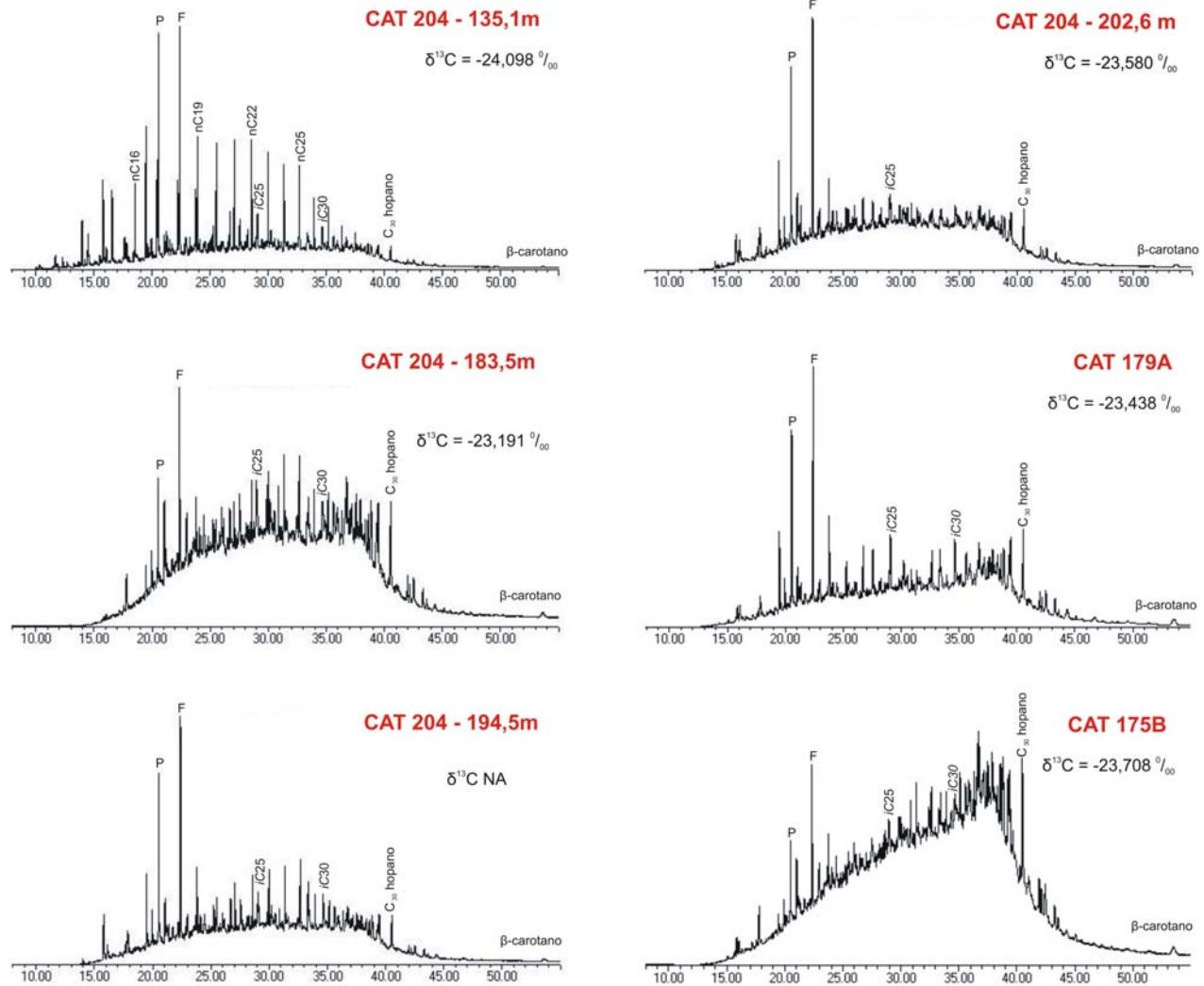


Fig. 7.1 – Cromatogramas de íons totais (modo SCAN) das amostras do óleo de Lauro Müller. nC = n-alcanos, P = pristano, F = fitano, iC<sub>25</sub> = pentametilicosano, iC<sub>30</sub> =esqualano.



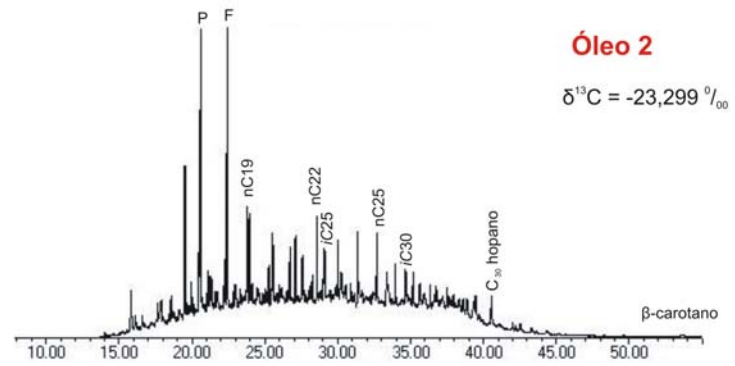
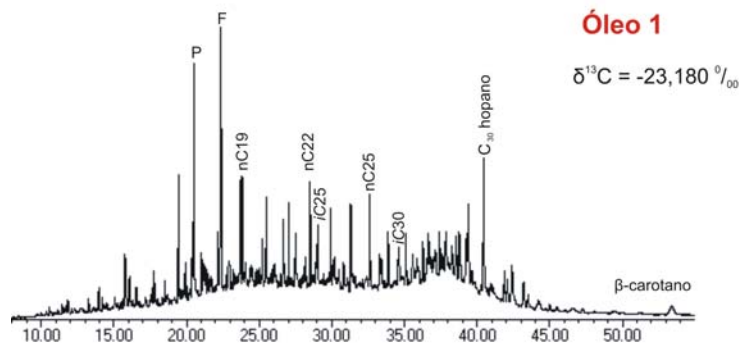
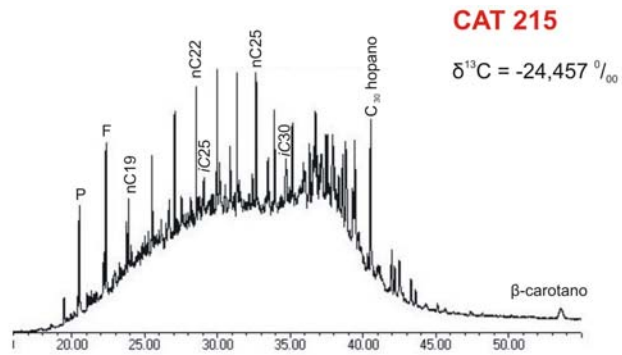


Fig. 7.1 – Continuação.

### 7.1.3 Terpanos

Os fragmentogramas m/z 191 das amostras do óleo catarinense encontram-se na figura 7.2, enquanto os valores das razões entre os terpanos são observados na tabela 7.4.

| Terpanos            |                        |         |                |   |                                |                                    |
|---------------------|------------------------|---------|----------------|---|--------------------------------|------------------------------------|
| Amostra             | Tric./<br>(Tric.+Hop.) | Tm/Hop. | Ts/<br>(Ts+Tm) | C <sub>29</sub> Hop./<br>C <sub>30</sub> Hop. | Gamac./C <sub>30</sub><br>Hop. | C <sub>30</sub> Hop.<br>βα/(αβ+βα) |
| CAT 204 -<br>135,1m | 0,39                   | 0,4     | 0,37           | 0,56  | 0,31                           | 0,08                               |
| CAT 204 -<br>183,5m | 0,33                   | 0,39    | 0,35           | 0,59  | 0,34                           | 0,07                               |
| CAT 204 -<br>194,5m | 0,33                   | 0,39    | 0,35           | 0,55  | 0,36                           | 0,08                               |
| CAT 204 -<br>202,6m | 0,28                   | 0,27    | 0,35           | 0,61  | 0,34                           | 0,09                               |
| CAT 215             | 0,31                   | 0,36    | 0,36           | 0,51  | 0,3                            | 0,08                               |
| Óleo 1              | 0,12                   | 0,2     | 0,34           | 0,4   | 0,34                           | 0,07                               |
| Óleo 2              | 0,30                   | 0,31    | 0,38           | 0,5   | 0,3                            | 0,08                               |
| CAT 179A            | 0,19                   | 0,29    | 0,31           | 0,49  | 0,37                           | 0,07                               |
| CAT 175B            | 0,19                   | 0,31    | 0,33           | 0,51  | 0,35                           | 0,09                               |

Tabela 7.4 – Relações entre os terpanos nas amostras de óleo de Lauro Müller. Hop. = C<sub>30</sub> αβHopano, Gamac. = gamacerano, Tric. =terpano tricíclico C<sub>23</sub>.

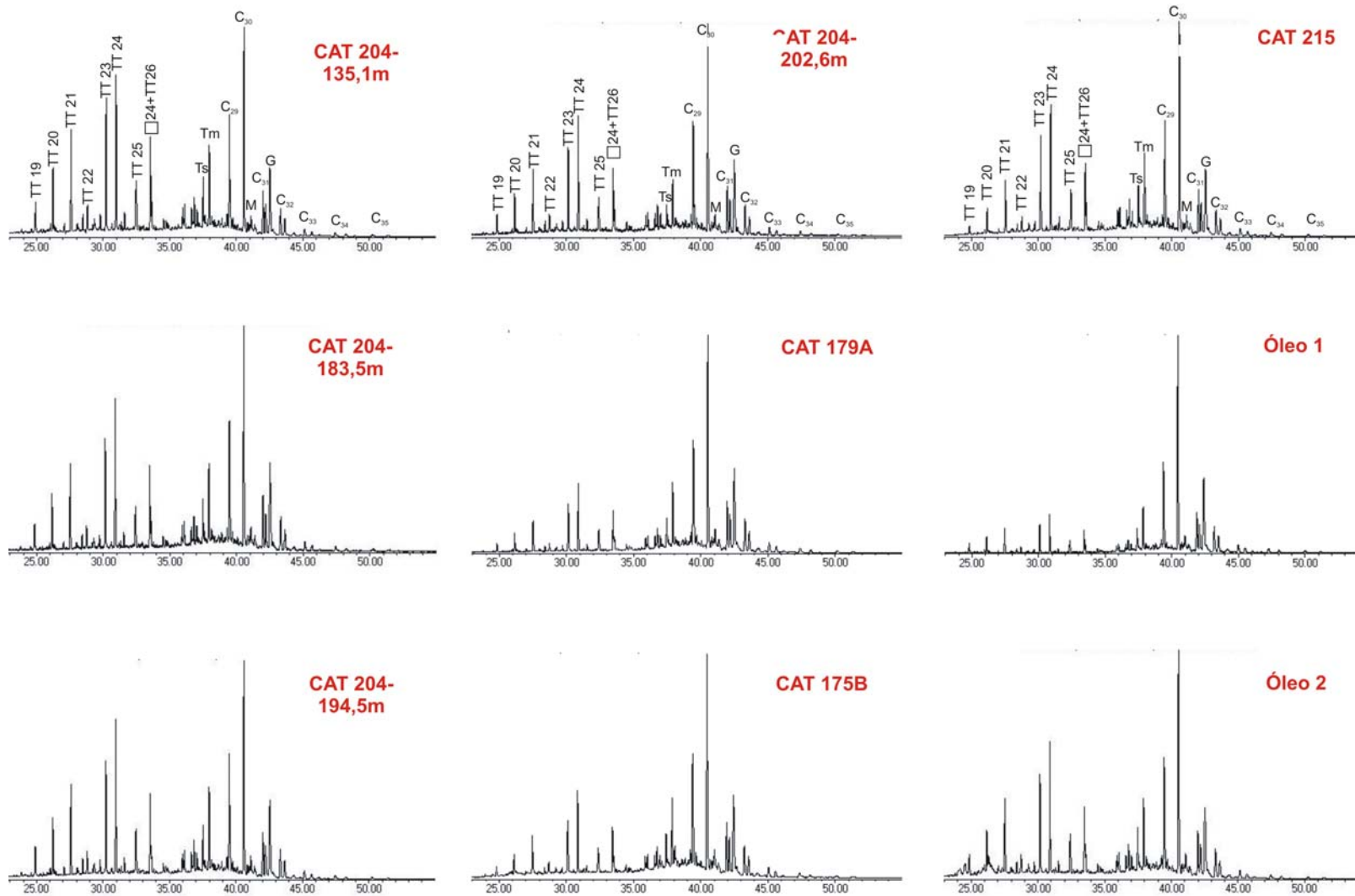


Fig. 7.2 – Fragmentogramas m/z 191 das amostras de óleo de Lauro Müller. C<sub>xx</sub> = hopanos, TT = terpanos tricíclicos, M = moretano, G = gamacerano, quadrado = terpano tetracíclico C<sub>24</sub>.

Destaca-se a grande abundância relativa dos terpanos tricíclicos, principalmente o C<sub>23</sub> e o C<sub>24</sub>, sendo o último o mais abundante em todas as amostras. Nas amostras do poço CAT 204, ocorre uma progressiva diminuição da razão (tricíclico/tricíclico+hopano) com o aumento da profundidade (fig. 7.2 e tabela 7.4), que pode ter resultado do aquecimento provocado pelas soleiras de diabásio intrudidas na Formação Irati (ver fig. 4.2).

A boa correlação entre a razão tricíclico/(tricíclico+hopano) e as relações esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha$  S/(S+R) e esteróis triaromáticos C<sub>28</sub> S/(S+R) destaca a influência do grau de evolução térmica na concentração relativa de terpanos tricíclicos nas amostras de óleo (figs. 7.3 e 7.4). Os maiores valores da razão tendem a ocorrer em óleos mais evoluídos termicamente devido à maior estabilidade térmica dos terpanos tricíclicos em relação aos pentacíclicos.

Apesar da coeluição com o terpano tricíclico C<sub>26</sub>, é notável a presença do terpano tetracíclico C<sub>24</sub>, composto frequentemente observado em ambientes hipersalinos, corroborando as interpretações baseadas nos dados de isoprenóides.

Entre os pentacíclicos destaca-se a concentração significativa de gamacerano, outro composto diagnóstico do ambiente hipersalino. Também são observados baixos valores da razão C<sub>29</sub> hopano/C<sub>30</sub> hopano (em torno de 0,52) e diminuição gradativa da proporção de homohopanos do C<sub>31</sub> ao C<sub>35</sub>, características que sugerem uma geradora argilosa.

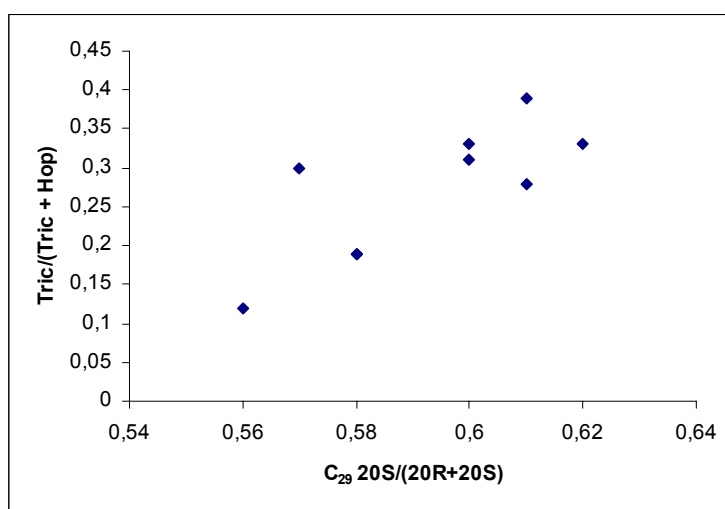
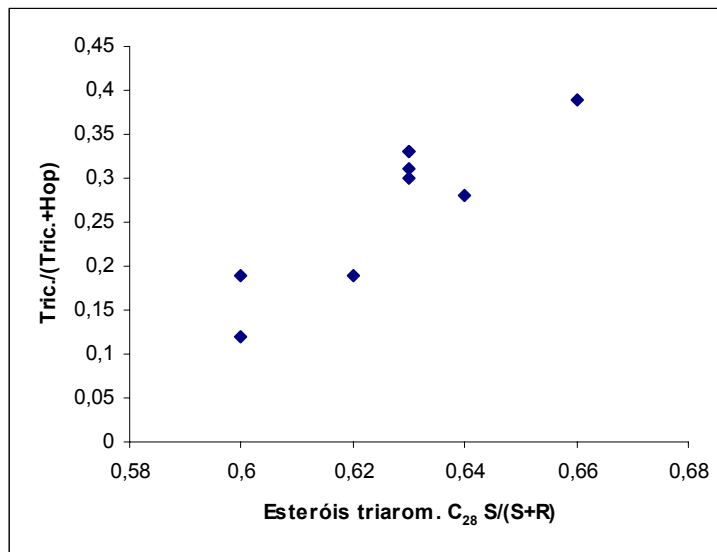


Fig. 7.3 – Gráfico esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha$  20S/(20R+20S) X terpano tricíclico C<sub>23</sub>/(tricíclico C<sub>23</sub> + C<sub>30</sub>  $\alpha\beta$  Hopano) das amostras de óleo; coeficiente de correlação = 0,59.



**Fig. 7.4 – Gráfico esteróis triaromáticos C<sub>28</sub> S/(S+R) X terpano tricíclico C<sub>23</sub>/(tricíclico C<sub>23</sub> + C<sub>30</sub> αβ Hopano) das amostras de óleo; coeficiente de correlação = 0,78.**

#### 7.1.4 Esteranos

As porcentagens dos esteranos regulares e a razão C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> esteranos foram calculadas a partir dos fragmentogramas m/z 218 devido à coeluição entre os esteranos regulares C<sub>27</sub> e diasteranos nos fragmentogramas m/z 217.

Foi observada uma ligeira predominância do esterano C<sub>29</sub> sobre o C<sub>27</sub> em quase todas as amostras (fig. 7.5 e tabela 7.5), o que poderia indicar a princípio uma contribuição de vegetais terrestres. Porém, a predominância de esteranos C<sub>29</sub> tem sido observada com frequência em ambientes marinhos, mesmo naqueles distantes da influência continental (Waples & Machihara, 1991). Diversos autores (ex.: Soldan *et alii*, 1988; Mello *et alii*, 1993; Lisboa, 2006; Alferes, 2007) reportaram a predominância desses compostos em extratos orgânicos da Fm. Irati.

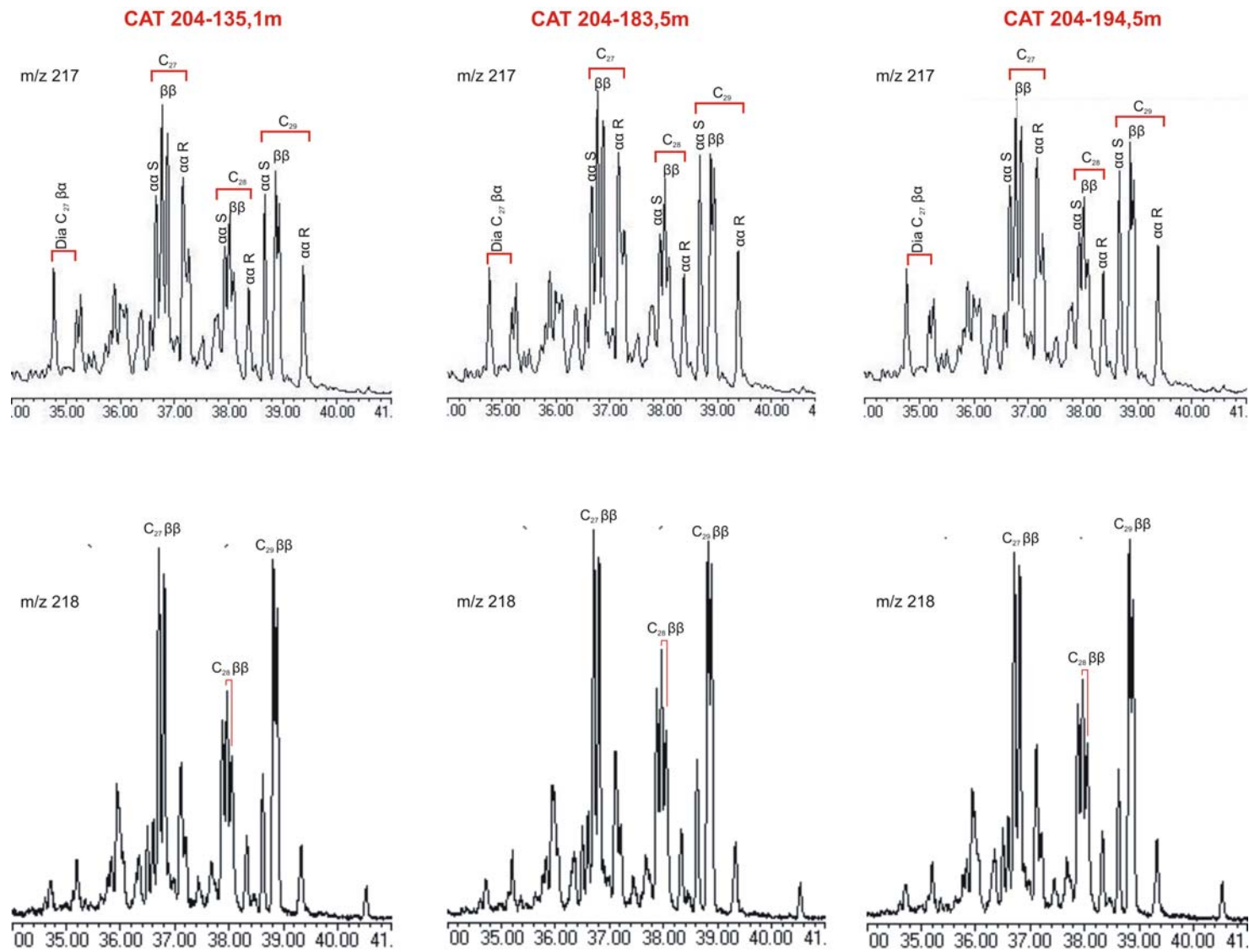


Fig. 7.5 – Fragmentogramas m/z 217 e 218 das amostras de óleo de Lauro Müller. C<sub>xx</sub> = esteranos regulares, Dia = diasteranos.

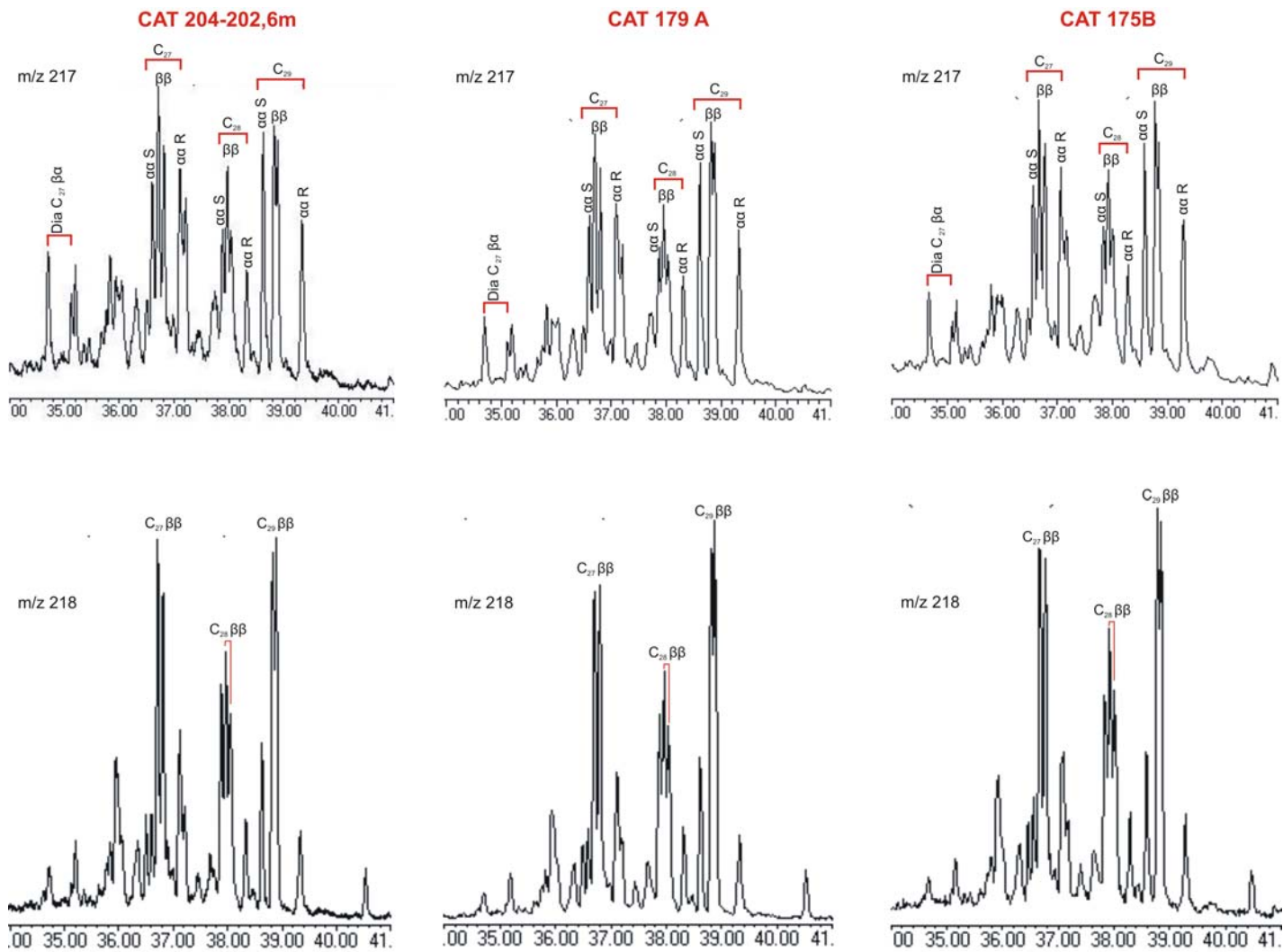


Fig. 7.5 – Continuação.

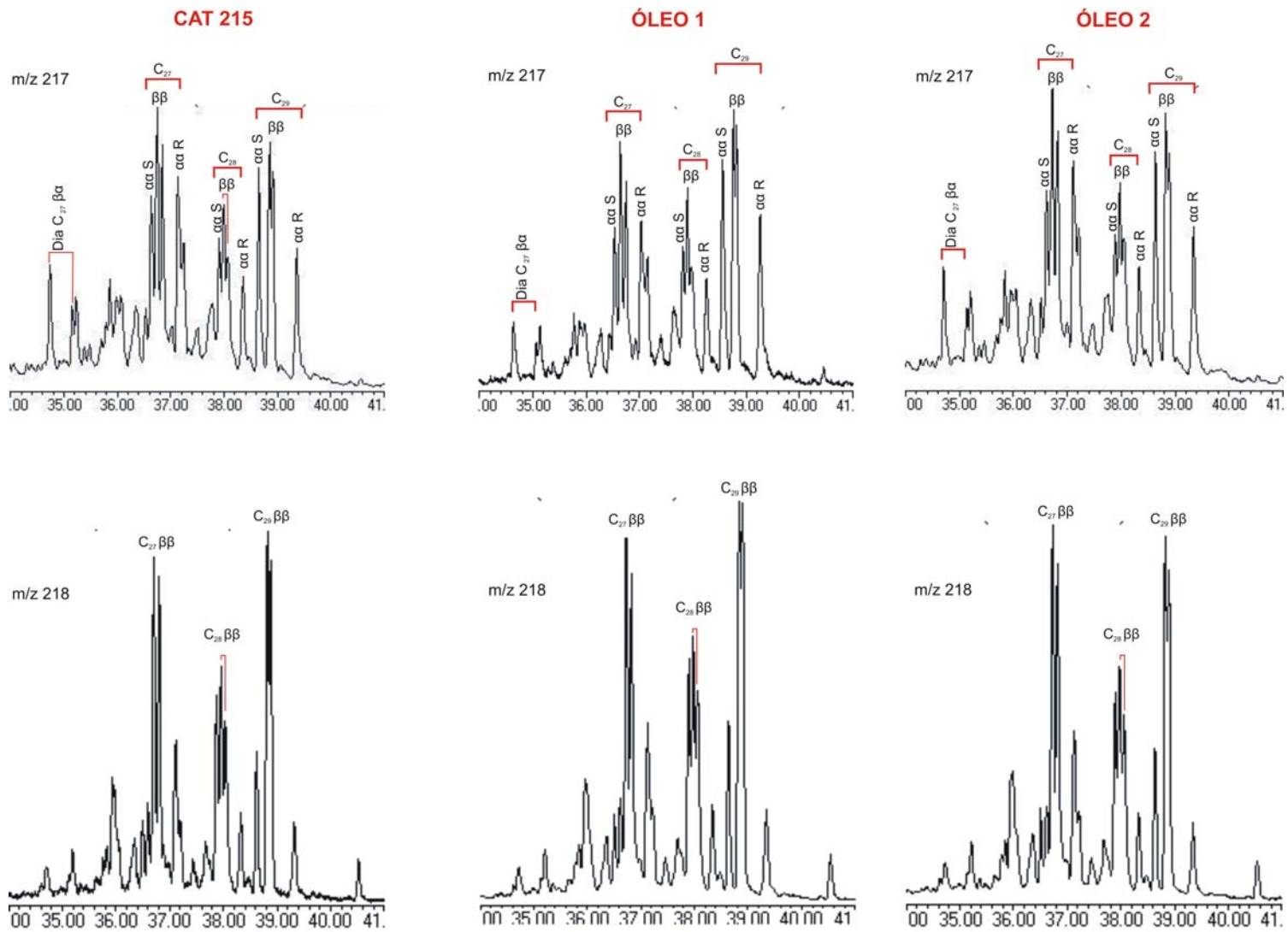


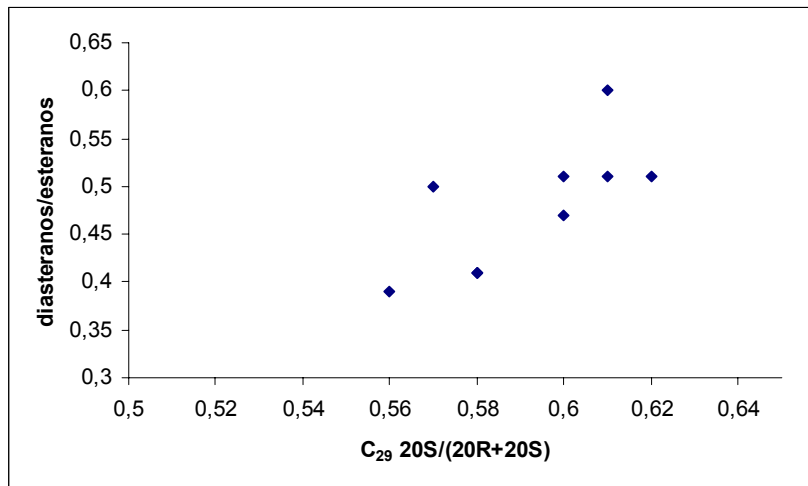
Fig. 7.5 – Continuação.



| Esteranos regulares e diasteranos |                  |                  |                  |                                  |                   |   |          |   |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|---|----------|---|
| Amostra                           | %C <sub>27</sub> | %C <sub>28</sub> | %C <sub>29</sub> | C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> | Diast./<br>ester. | C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$<br>20S/(20R+20S) | RoE<br>% | C <sub>29</sub><br>$\beta\beta/(aa+\beta\beta)$ |
| CAT 204-<br>135,1m                | 37,3             | 22,62            | 40,08            | 0,56                             | 0,51              | 0,61  | 1,13     | 0,56  |
| CAT 204-<br>183,5m                | 38,24            | 22,81            | 38,95            | 0,58                             | 0,51              | 0,62  | 1,16     | 0,55  |
| CAT 204-<br>194,5m                | 38,52            | 22,59            | 38,89            | 0,58                             | 0,47              | 0,6   | 1,1      | 0,56  |
| CAT 204-<br>202,6m                | 36,1             | 23,83            | 40,07            | 0,59                             | 0,60              | 0,61  | 1,14     | 0,54  |
| CAT 215                           | 37,22            | 22,56            | 40,22            | 0,56                             | 0,51              | 0,6   | 1,11     | 0,56  |
| Óleo 1                            | 34,72            | 23,61            | 41,67            | 0,57                             | 0,39              | 0,56  | 1        | 0,58  |
| CAT<br>179A                       | 34,83            | 22,85            | 42,32            | 0,54                             | 0,41              | 0,58  | 1,04     | 0,57  |
| CAT 175B                          | 35,19            | 24,39            | 40,42            | 0,60                             | 0,41              | 0,58  | 1,05     | 0,56  |
| Óleo 2                            | 39,1             | 22,18            | 38,72            | 0,57                             | 0,50              | 0,57  | 1,01     | 0,55  |

**Tabela 7.5 – Razões entre os esteranos e diasteranos das amostras de óleo de Lauro Müller. Diast./ester. = diasteranos C<sub>27</sub>  $\beta\alpha$ /esteranos regulares C<sub>27</sub>  $\alpha\alpha$ ; as porcentagens entre os esteranos regulares C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> e a razão C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> calculada utilizando os picos dos isômeros  $\beta\beta$  no m/z 218.**

Os valores relativamente elevados da razão diasteranos/esteranos nas amostras de óleo sugerem proveniência de uma geradora argilosa (tabela 7.5). Contudo, a correlação positiva entre as razões diasteranos/esteranos e esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha$  20S/(20S+20R) realça a influência significativa exercida pelo grau de evolução térmica sobre a concentração de diasteranos nas mesmas (fig. 7.6).



**Fig. 7.6 – Relação entre as razões esteranos C<sub>29</sub> 20S/(20R+20S) X diasteranos/esteranos das amostras de óleo; coeficiente de correlação = 0,51.**

Os valores da relação esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  20S/(20R+20S) da maior parte das amostras estão acima dos máximos normalmente observados nessa razão (0,52-0,57), resultando em valores de reflectância da vitrinita equivalente (RoE) entre 1,0 e 1,16% (tabela 7.5), incoerentes com a faixa de sensibilidade da relação, cujos valores máximos são atingidos em torno de 0,9% de Ro (Mackenzie *et alii*, 1982). O gráfico da figura 7.7 mostra a correlação entre as relações  $\alpha\alpha\alpha$  20S/(20R+20S) e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$  dos esteranos C<sub>29</sub> nas amostras do óleo de Lauro Müller e da Formação Irati no poço CAT 204. Nesse poço, a Formação Irati sofreu o efeito térmico de 2 soleiras de diabásio que juntas somam mais de 30 m de espessura (ver fig. 4.2). Ao observar o gráfico, é notável a falta de correlação entre os dois grupos de amostras. Segundo Peters & Moldowan (1993, p. 257), valores de 20S/(20R+20S) acima de 0,56 (equilíbrio) são impossíveis sem a ocorrência de biodegradação preferencial do epímero 20R em relação ao 20S. Porém, essa explicação aparentemente não se aplica ao óleo catarinense, pois os mesmos autores afirmam que os esteranos normalmente são atacados em estágios mais avançados de biodegradação, após a completa remoção dos isoprenóides C<sub>15</sub> a C<sub>25</sub>. Mesmo a amostra CAT 204 - 135,1 m, cujos alcanos normais encontram-se aparentemente inalterados (ver fig. 7.1), possui valor de C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  20S/(20S+20R) acima de 0,56.

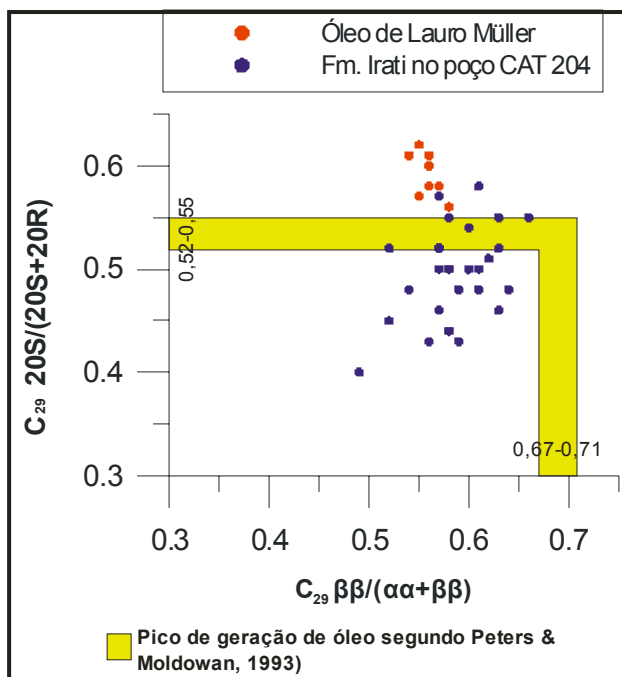


Fig. 7.7 – Correlação entre as razões  $\alpha\alpha$  20S/(20R+20S) e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$  dos esteranos  $C_{29}$  nas amostras do óleo de Lauro Müller e da Formação Irati no poço CAT 204.

Apesar dos valores anormalmente elevados, a boa correlação entre a relação esteranos  $C_{29}$   $\alpha\alpha$  20S/(20S+20R) e outros parâmetros moleculares de maturação, como diasteranos/esteranos (fig. 7.6), terpano tricíclico/(tricíclico+hopano) e esteróis triaromáticos  $C_{28}$  S/(S+R) (figs. 7.8 e 7.9), sugere que a mesma refletiu de fato a diferença de maturação entre as amostras.

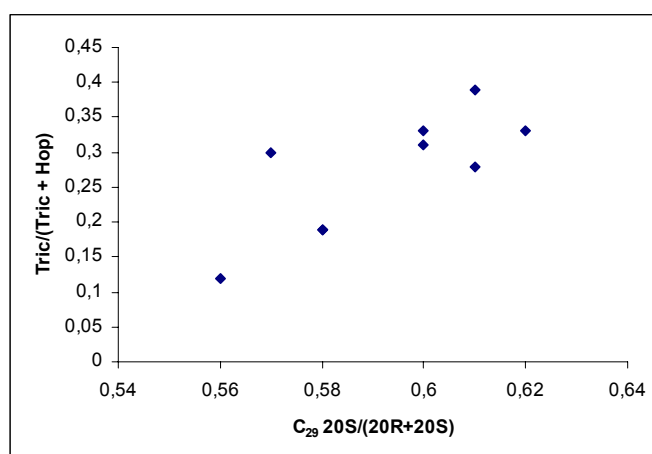


Fig. 7.8 – Gráfico esteranos  $C_{29}$   $\alpha\alpha$  20S/(20R+20S) X terpano tricíclico  $C_{23}/(\text{tricíclico } C_{23} + C_{30} \alpha\beta \text{ Hopano})$  das amostras de óleo, coef. de correlação = 0,59.

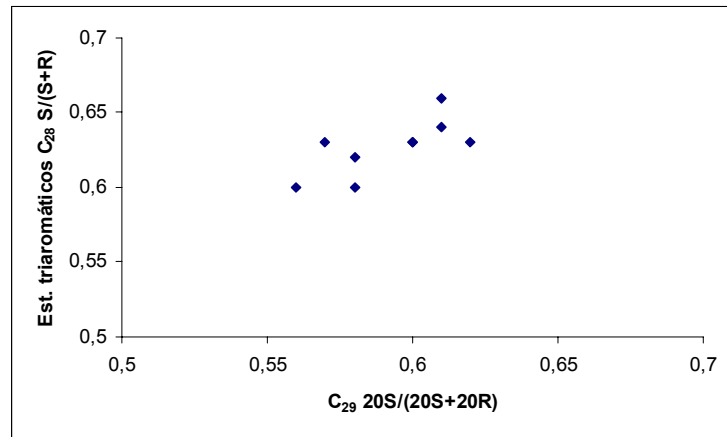


Fig. 7.9 – Gráfico esteranos  $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20R+20S)$  X esteróis triaromáticos  $C_{28} S/(S+R)$  das amostras de óleo de Lauro Müller, coef. de correlação = 0,50.

Os valores da razão esteranos  $C_{28}/C_{29}$  nas amostras do óleo catarinense variaram de 0,54 a 0,60, o que sugere, de acordo com o gráfico de Grantham & Wakefield (1988), uma idade permiana à sua rocha geradora (fig 7.10).

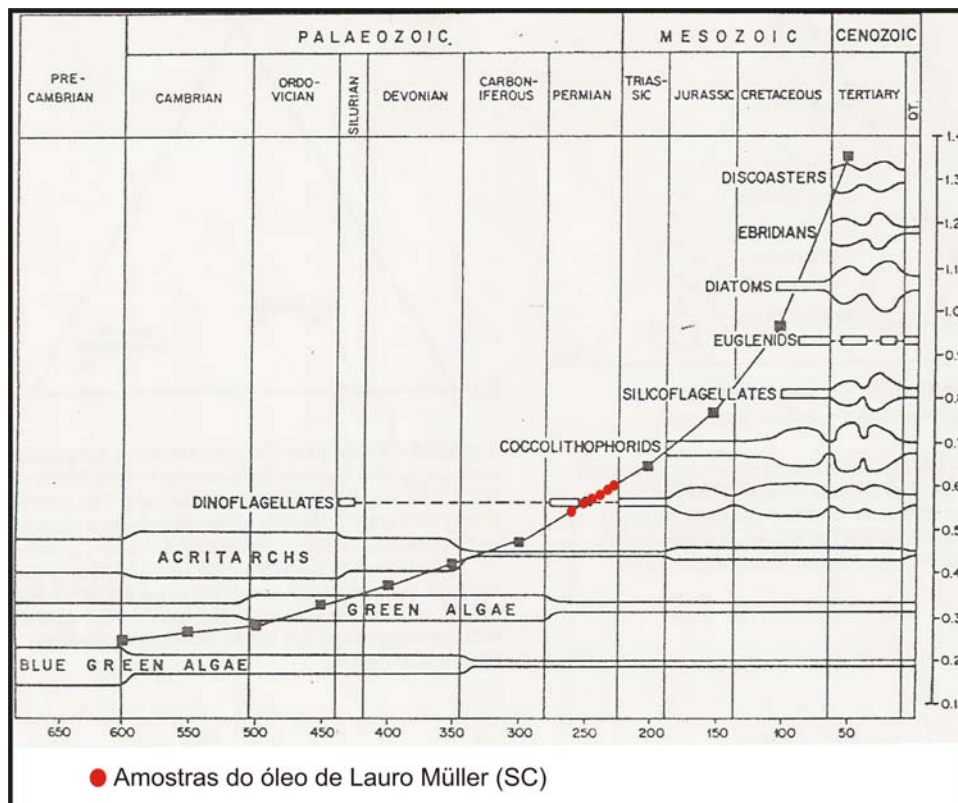


Fig. 7.10 – Plotagem das amostras do óleo catarinense no gráfico de Grantham & Wakefield (1988).

### 7.1.5 Hidrocarbonetos aromáticos

Na figura 7.11, encontram-se os cromatogramas de íons totais monitorados da fração aromática das amostras do óleo catarinense.

Cinco amostras, CAT 204 - 183,5 m, CAT 204 - 194,5 m, CAT 204 - 202,6 m, CAT 175B e CAT 179A apresentaram sinais de biodegradação dos hidrocarbonetos aromáticos. Nas quatro primeiras, foram percebidas alterações em todos os compostos monitorados (fig. 7.11). Na última foi notada a ausência do fenantreno e dos 3- e 1-metilfenantrenos (figs. 7.11 e 7.12). Nessas amostras, devido à degradação total/parcial do fenantreno e dos metilfenantrenos, não foram calculados os índices de metilfenantrenos. Os valores de MPI 3, MPI 1 e de reflectância da vitrinita equivalente (Rc) das demais amostras encontra-se na tabela 7.6.

Os valores de Rc das amostras do óleo de Lauro Müller variaram na faixa 0,88-0,99%, sugerindo que o mesmo foi gerado durante o pico de geração de hidrocarbonetos.

Em todas as amostras que os metilfenantrenos puderam ser medidos, foi constatada uma maior abundância do 9-metilfenantreno em relação ao 1-metilfenantreno (fig. 7.12 e tabela 7.6), uma característica típica de óleos de origem marinha (Budzinski *et alii*, 1995).

Os esteróis triaromáticos C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> mostraram a maior resistência à biodegradação entre os aromáticos (fig. 7.11). Os homólogos C<sub>20</sub> e C<sub>21</sub>, por outro lado, foram preferencialmente degradados em relação aos primeiros (fig. 7.13). Por essa razão, apenas a razão entre os isômeros S e R dos esteróis triaromáticos C<sub>28</sub> foi utilizada como indicador de evolução térmica, não sendo calculada a razão TAI/(TAI + TAI). A degradação preferencial dos esteróis triaromáticos C<sub>20</sub> e C<sub>21</sub> em relação aos homólogos C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> também foi observada por Wardroper *et alii* (1984; apud Palmer, 1991), que atribuíram o fato à lavagem hidráulica em vez de biodegradação. Contudo, a lavagem hidráulica de esteróis triaromáticos é improvável devido à baixa solubilidade dos hidrocarbonetos C<sub>20+</sub> (Palmer, op. cit.).

A razão esteróis triaromáticos C<sub>28</sub> S/(S+R) variou de 0,6 a 0,66 e, como evidencia a boa correlação com as razões terpano tricíclico/(tricíclico + hopano) e esteranos C<sub>29</sub> α 20S/(20S+20R), reflete uma pequena variação do grau de evolução térmica entre amostras (figs. 7.4 e 7.9).

| <b>Aromáticos</b>   |                       |              |              |               |   |
|---------------------|-----------------------|--------------|--------------|---------------|---|
| <b>Amostra</b>      | <b>9-MP/<br/>1-MP</b> | <b>MPI 3</b> | <b>MPI 1</b> | <b>Rc (%)</b> | <b>Triaromáticos<br/>C<sub>28</sub> S/(S+R)</b> |
| CAT 204 -<br>135,1m | 1,17                  | 0,78         | 0,81         | 0,88          | 0,66  |
| CAT 204 -<br>183,5m | -                     | -            | -            | -             | 0,63  |
| CAT 204 -<br>194,5m | -                     | -            | -            | -             | 0,63  |
| CAT 204 -<br>202,6m | -                     | -            | -            | -             | 0,64  |
| CAT 215             | 1,16                  | 0,64         | 0,81         | 0,89          | 0,63  |
| CAT<br>179A         | -                     | -            | -            | -             | 0,62  |
| CAT 175B            | -                     | -            | -            | -             | 0,6   |
| Óleo 1              | 1,17                  | 0,74         | 0,87         | 0,92          | 0,6   |
| Óleo 2              | 1,18                  | 0,77         | 0,98         | 0,99          | 0,63  |

**Tabela 7.6 – Relações envolvendo os compostos aromáticos das amostras de óleo de Lauro Müller. MP = metilfenantrenos**

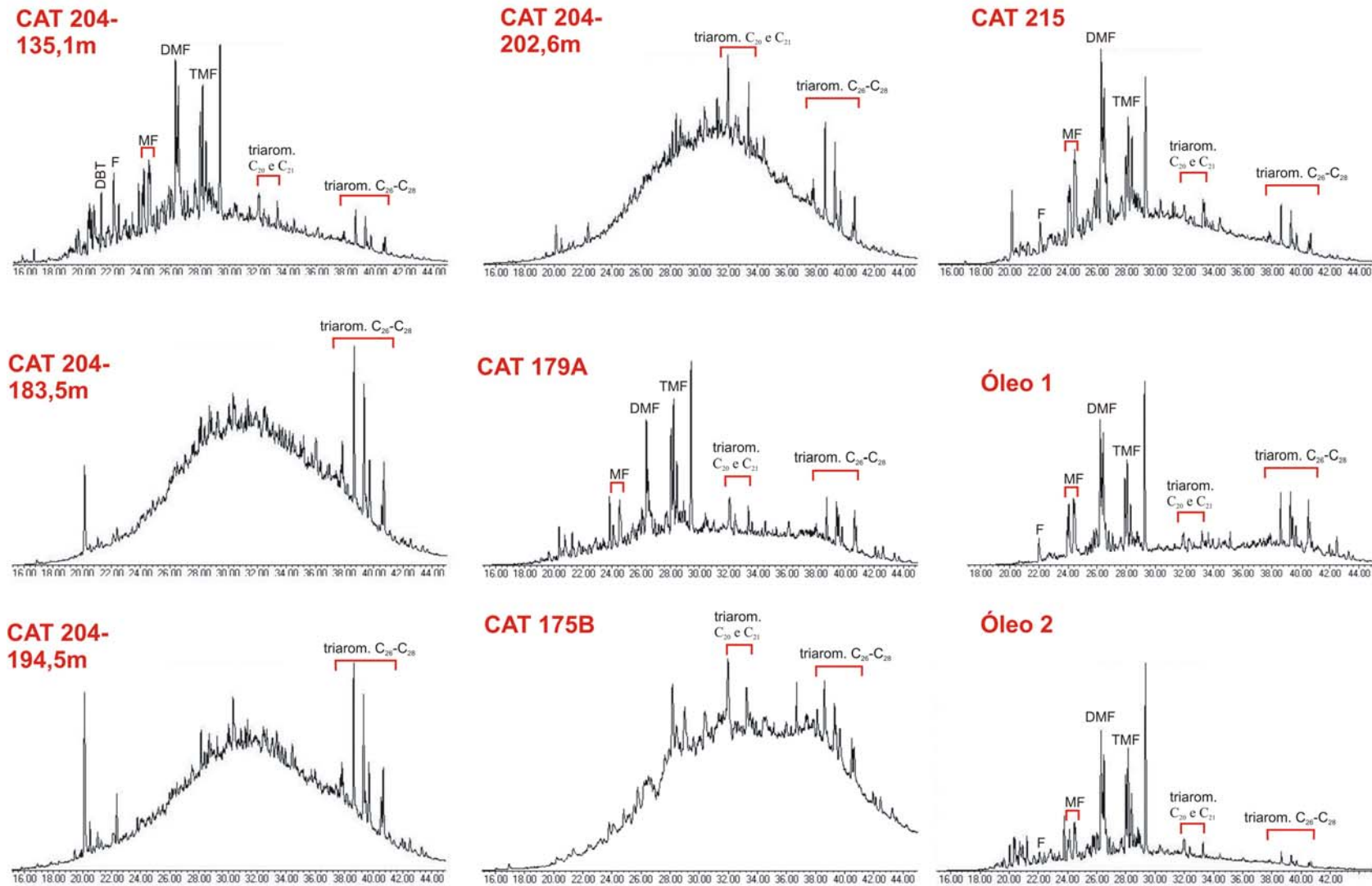


Fig. 7.11 – Cromatogramas dos íons totais monitorados da fração aromática das amostras de óleo de Lauro Müller. DBT = dibenzotiofeno, F = fenantreno, MF = metilfenantrenos, DMF = dimetilfenantrenos, TMF = trimetilfenantrenos, triarom. = esteróis triaromáticos.

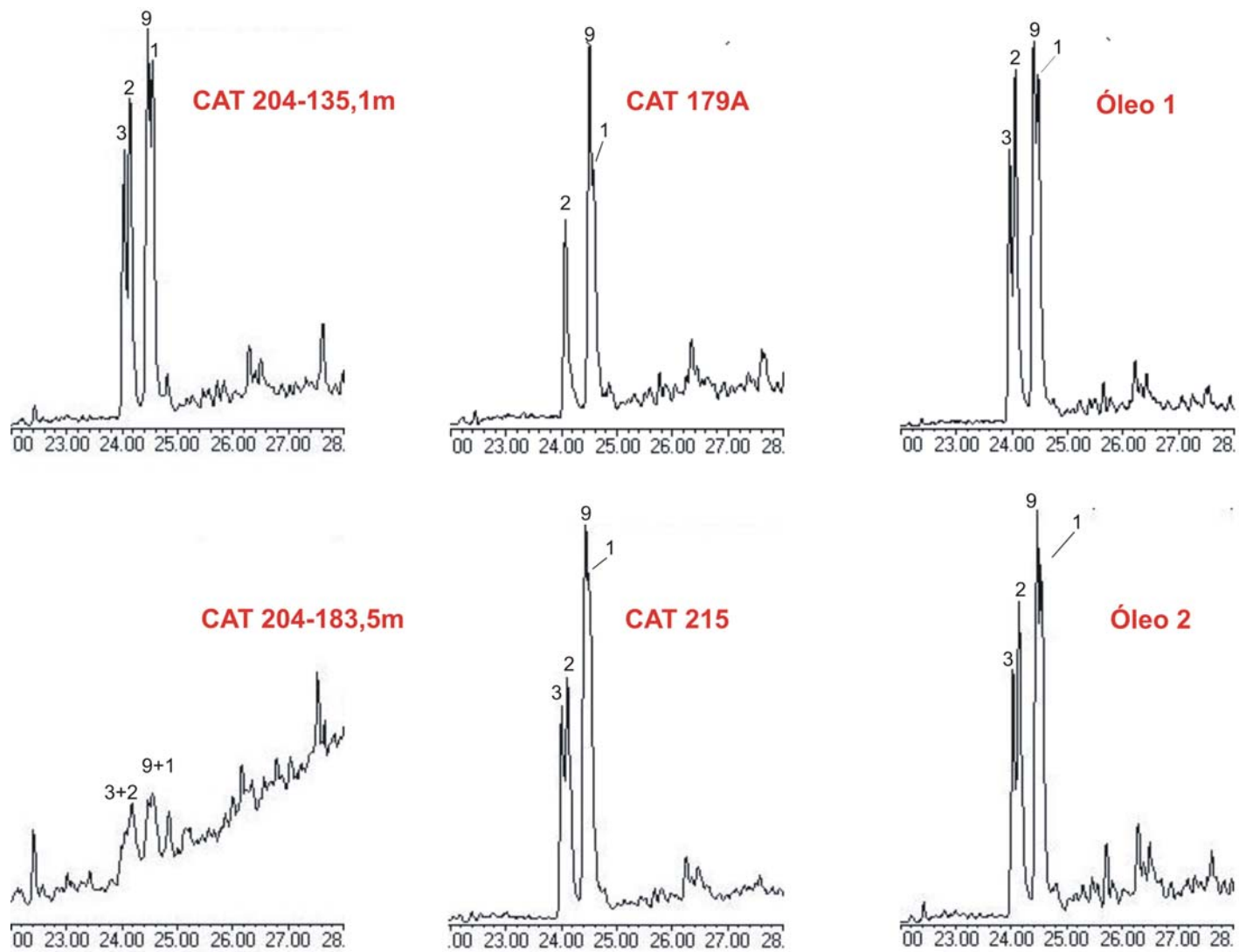


Fig. 7.12 – Fragmentogramas do m/z 192 (metilfenantrenos) da fração aromática das amostras de óleo de Lauro Müller.



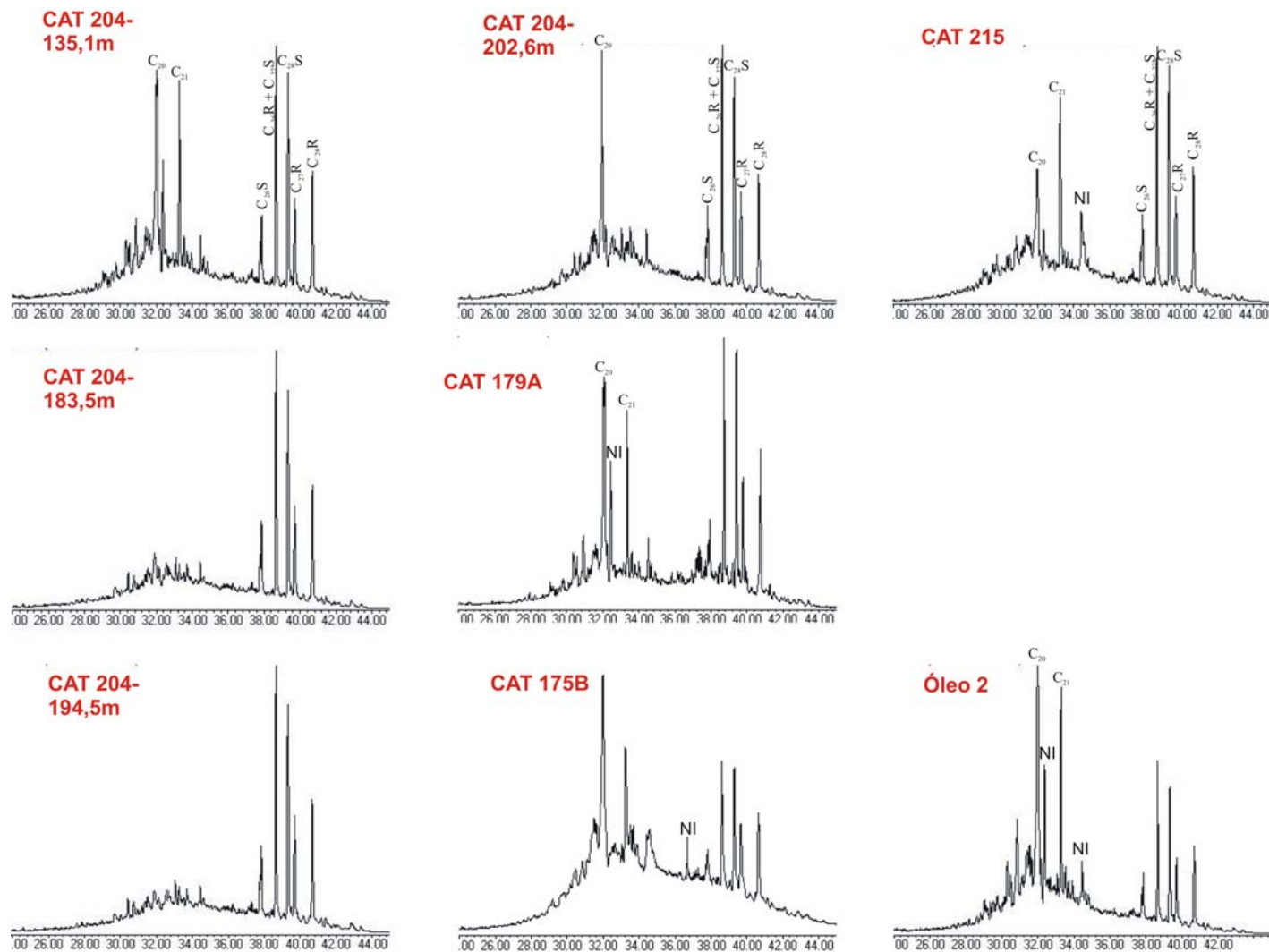
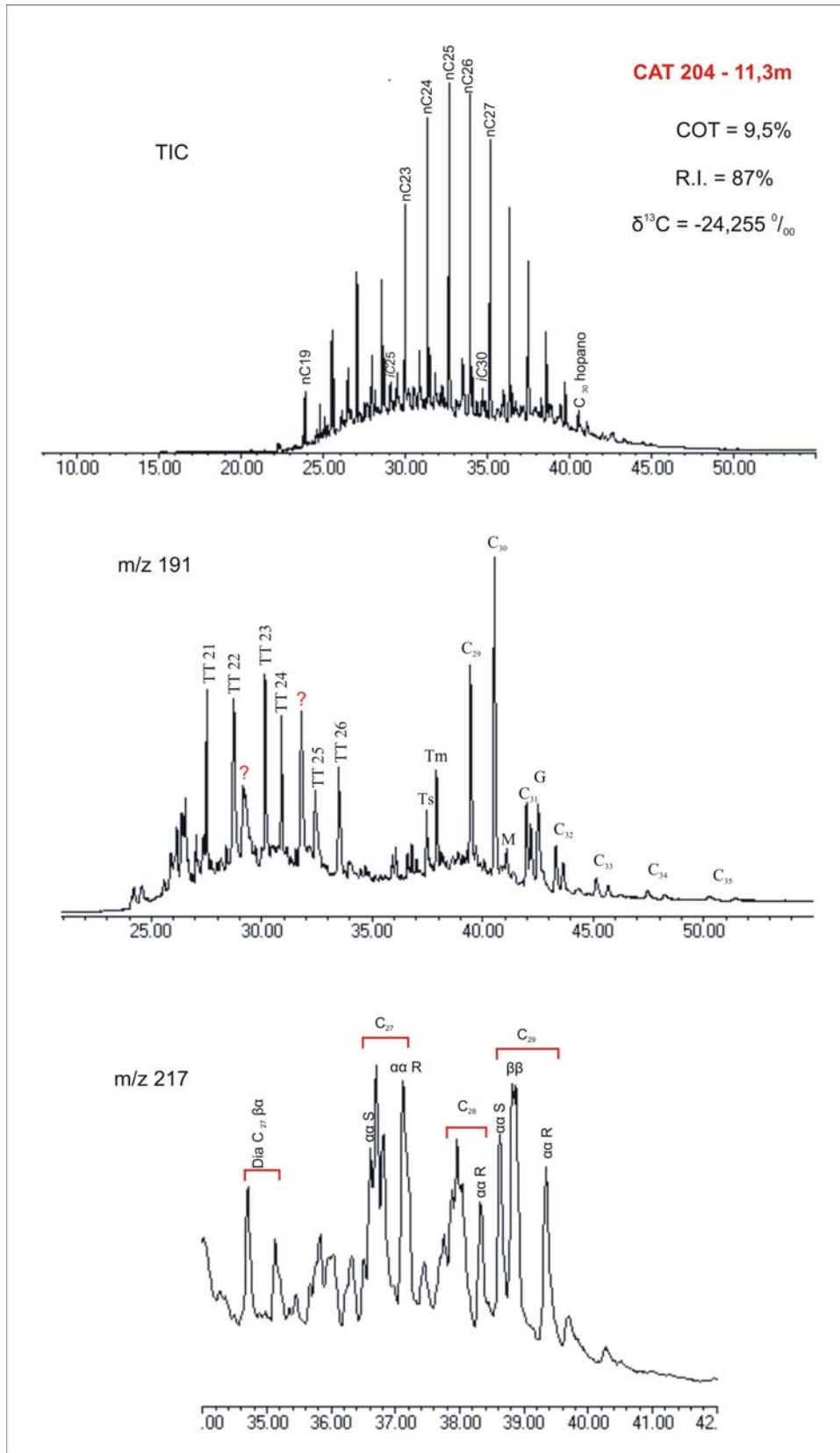


Fig. 7.13 – Fragmentograma m/z 231 (esteróis triaromáticos) dos aromáticos das amostras de óleo de Lauro Müller. NI = compostos não identificados.

## 7.2 Origem do óleo de Lauro Müller: correlação óleo-rocha geradora

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em torno de  $-24 \text{ ‰}$  e as feições moleculares típicas de um ambiente anóxico hipersalino, como razão pristano/fitano menor que 1 e presença dos isoprenóides pentametilicosano (*i*-25) e esqualano (*i*-30),  $\beta$ -carotano, gamacerano e terpano tetracíclico  $\text{C}_{24}$ , apontam o Membro Assistência da Formação Irati como a rocha geradora do óleo encontrado na região de Lauro Müller, uma vez que a presença dessas características nos extratos da unidade já foi reportada por diversos autores (por ex.: Soldan *et alii*, 1988; Mello *et alii*, 1993; Santos Neto & Cerqueira, 2005; Lisboa, 2006; Alferes, 2007).

Apesar da baixa recuperação de extrato orgânico nas amostras do Mb. Assistência no poço CAT 204, devido à influência térmica de intrusivas ígneas, algumas dessas características também puderam ser observadas na unidade. Nas figuras 7.14 e 7.15, encontram-se os fragmentogramas das amostras CAT 204 - 11,3 m e CAT 204 - 63,3 m respectivamente. A primeira é uma amostra de folhelho preto carbonoso situada próximo ao topo da Fm. Irati, 1,7 m acima da intrusiva superior. A segunda é uma marga de cor preta pertencente à primeira fase de sedimentação carbonática que marca a base do Mb. Assistência, situada 10m abaixo da intrusiva inferior. As mesmas compartilham das seguintes características observadas no óleo encontrado em Lauro Müller: razão pristano/fitano menor que 1, presença dos isoprenóides *i*-25 e *i*-30, terpano tetracíclico  $\text{C}_{24}$ , proporções significativas de gamacerano e diminuição gradativa da proporção de homohopanos do  $\text{C}_{31}$  ao  $\text{C}_{35}$ . Cabe ressaltar que essa distribuição de homohopanos, relacionada a geradoras argilosas, não é observada no Mb. Assistência em toda área da bacia. Proporções elevadas dos homohopanos  $\text{C}_{34}$  e  $\text{C}_{35}$ , típicas de ambientes hipersalinos, foram reportadas em estudos anteriores (Mello *et alii*, 1993; Lisboa, 2006).



7.14 – Íons totais e fragmentogramas m/z 191 (terpanos) e 217 (esteranos) da amostra CAT 204 - 11,3m (Membro Assistência). ? = compostos não identificados. nC = alcanos normais, iC = isoprenóides, TT=terpanos tricíclicos, M=Moretano, G=Gamacerano, Dia=diasteranos.

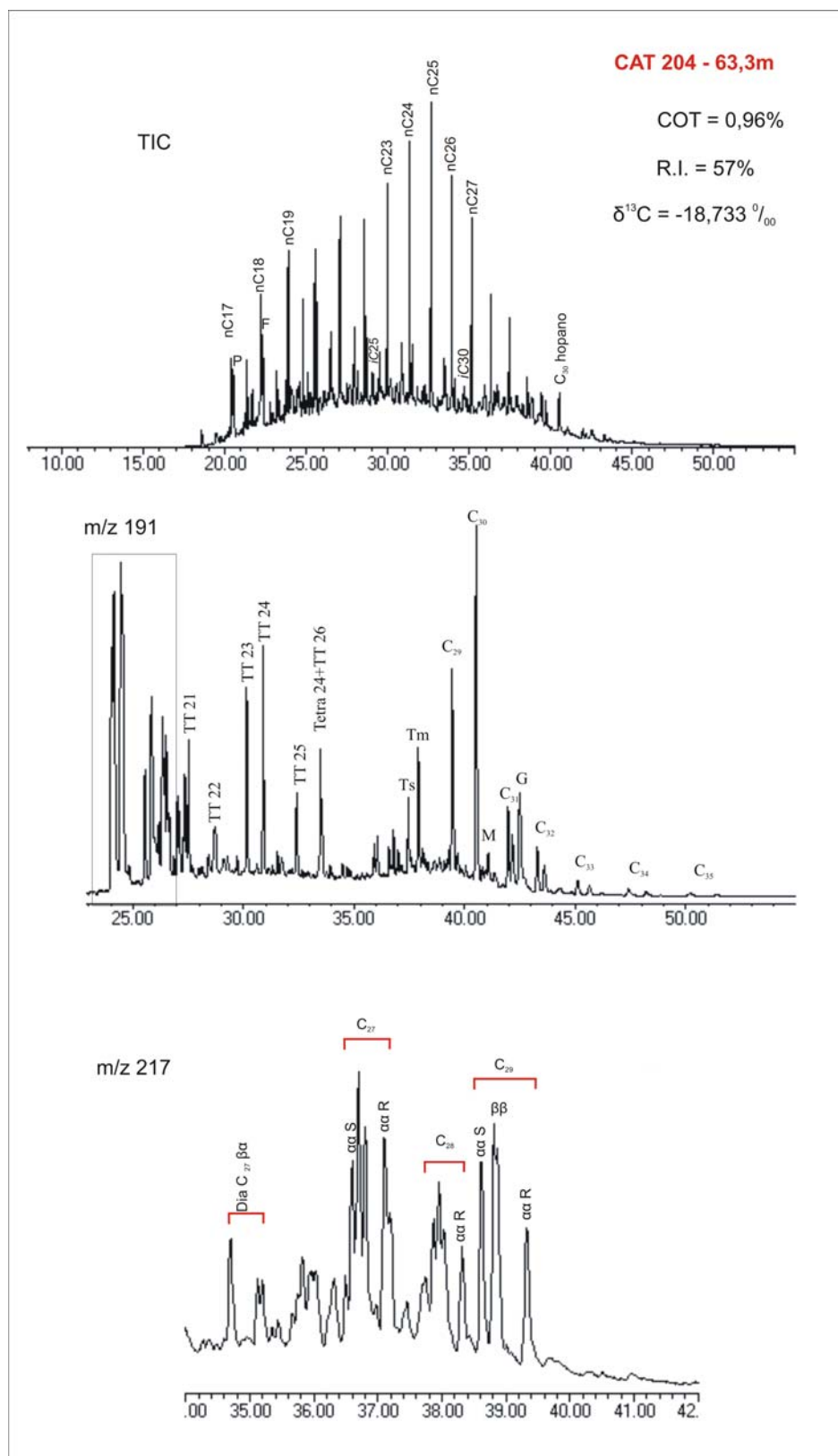


Fig. 7.15 – Íons totais e fragmentogramas m/z 191 (terpanos) e 217 (esteranos) da amostra CAT 204-63,3m (Membro Assistência). Compostos destacados no m/z 191 não foram identificados. nC = alcanos normais, iC = isoprenóides, TT=terpanos tricíclicos, tetra. 24 = terpano teracíclico C<sub>24</sub>, M=Moretano, G=Gamacerano, Dia=diasteranos.

Os dados de pirólise revelaram que os carvões da região estão dentro da janela de geração de óleo ( $T_{\max} > 440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), porém possuem valores baixíssimos de índice de hidrogênio, não apresentando, portanto, potencial para a geração de hidrocarbonetos líquidos (tabela 7.7).

| <b>Carvão</b> | <b>T<sub>máx</sub> (°C)</b> | <b>IH (mg HC/g COT)</b> |
|---------------|-----------------------------|-------------------------|
| Barro Branco  | -                           | -                       |
| Irapuá        | 441                         | 58,31                   |
| Bonito        | 441                         | 39,77                   |

**Tabela 7.7 – Dados de pirólise das camadas de carvão do sul de Santa Catarina.**

Além disso, nos seus cromatogramas foram observadas características distintas daquelas apresentadas pelas amostras de óleo (fig. 7.16). Entre elas, podemos destacar a maior abundância relativa de alcanos normais em relação aos demais compostos, razão pristano/fitano maior que 1 e ausência dos isoprenóides  $iC_{25}$  e  $iC_{30}$  e do  $\beta$ -carotano. No fragmentograma  $m/z$  191 é notável a ausência do gamacerano e a maior concentração do Tm e do hopano  $C_{29}$  (norhopano) em relação ao hopano  $C_{30}$ . Essas são feições moleculares típicas da matéria orgânica constituída predominantemente por vegetais terrestres.

A análise dos aromáticos também revelou diferenças importantes entre as amostras de óleo e os carvões. No cromatograma de íons totais, nota-se que os compostos mais abundantes nos carvões são o fenantreno e os metilfenantrenos (fig. 7.17), enquanto nas amostras de óleo predominam os dimetil e trimetilfenantrenos (fig. 7.11).

A distribuição dos metil-fenantrenos nos carvões também é bem distinta em relação à das amostras de óleo. Os carvões apresentam predominância de 1-metilfenantreno sobre o 9-metilfenantreno (no óleo ocorre o inverso) e maiores proporções dos isômeros mais estáveis 2- e 3-metilfenantrenos (figs. 7.17 e 7.12), características geralmente associadas à matéria orgânica de origem terrestre (Budzinski *et alii*, 1995).

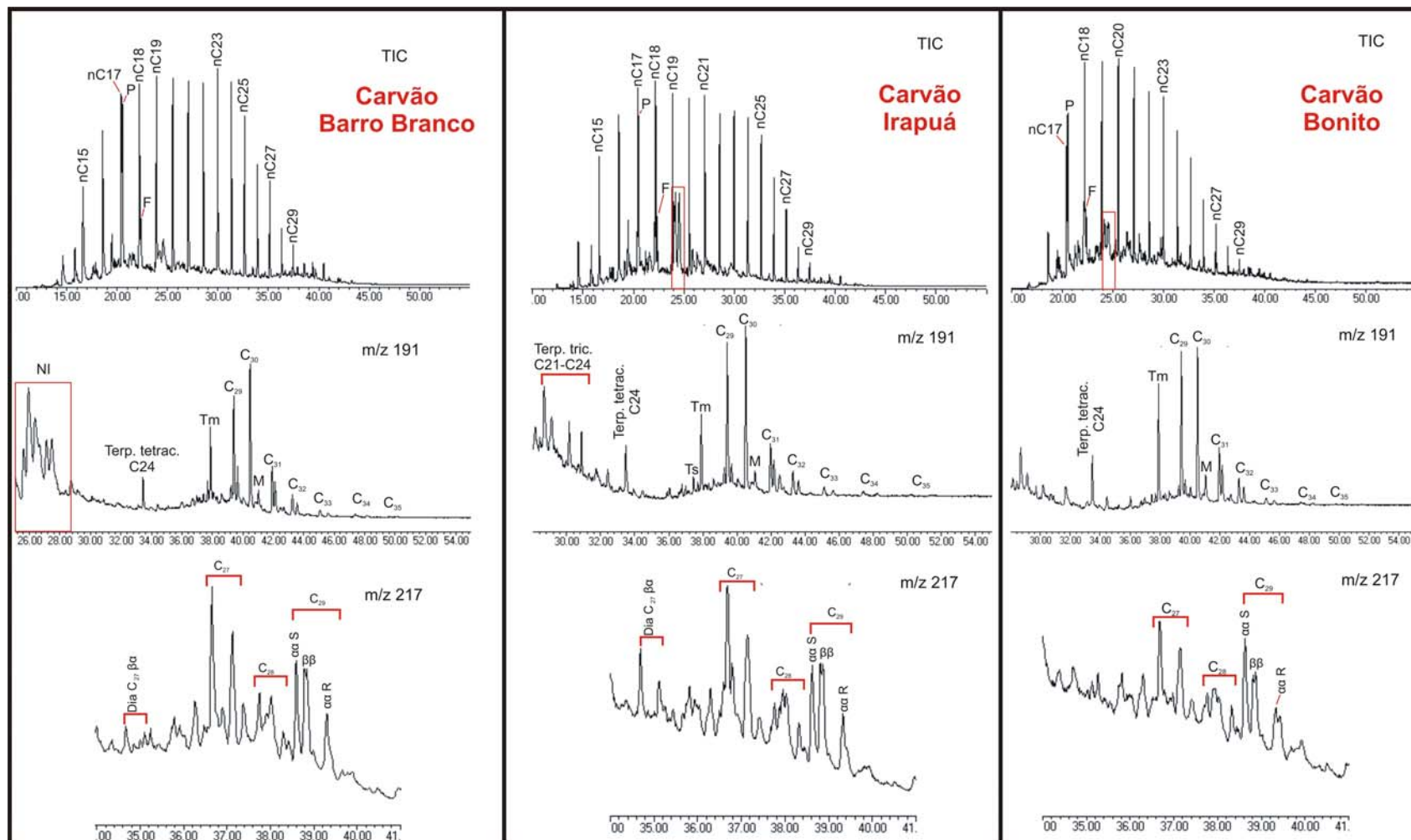


Fig. 7.16 – Cromatogramas de íons totais, m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos) das amostras das principais camadas de carvão do sul catarinense. nC = alcanos normais, P = pristano, F = fitano, Dia = diasteranos, M = moretano, NI = compostos não identificados, compostos destacados em vermelho = contaminação por aromáticos.

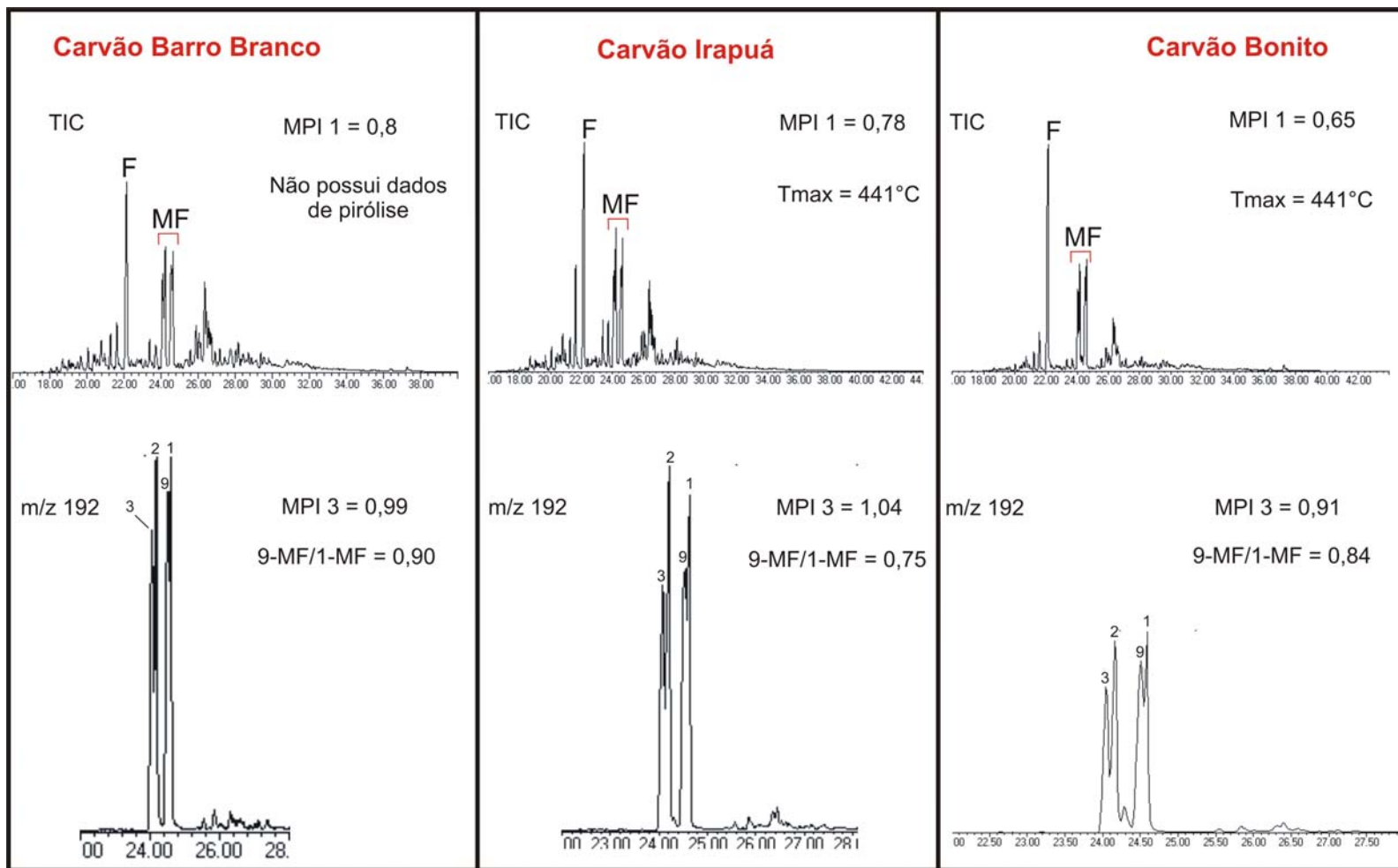


Fig. 7.17 – Cromatograma de íons totais monitorados (TIC) e m/z 192 (metilfenantrenos) das principais camadas de carvão do sul catarinense. F = fenantreno, MF = metilfenantrenos.

### **7.3 Grau de evolução térmica**

Os valores de reflectância da vitrinita equivalente obtidos a partir das relações 20S/20R dos esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  (1,0 a 1,16%) e MPI 1 (0,88 a 0,99%) através das equações de Sofer *at alii* (1993) e Radke & Welte (1983) (págs. 53 e 57 respectivamente) revelaram que o óleo encontrado em Lauro Müller teria sido gerado, no mínimo, durante o pico de geração de hidrocarbonetos.

### **7.4 Estágio de biodegradação**

Todas as amostras exceto a CAT 204 - 135,1 m apresentam algum grau de depleção em alcanos normais. Nas amostras CAT 204 - 202,6 m e CAT 175B os isoprenóides também foram afetados (fig. 7.1). Contudo, os hopanos e esteranos aparentemente não foram atingidos. Observando o fragmentograma m/z 177 (fig. 7.18), nota-se que não houve a formação de 25-norhopanos. Dessa forma, as amostras do óleo de Lauro Müller encontram-se num estágio de biodegradação leve a moderada segundo Peters & Moldowan (1993) (fig. 7.19).



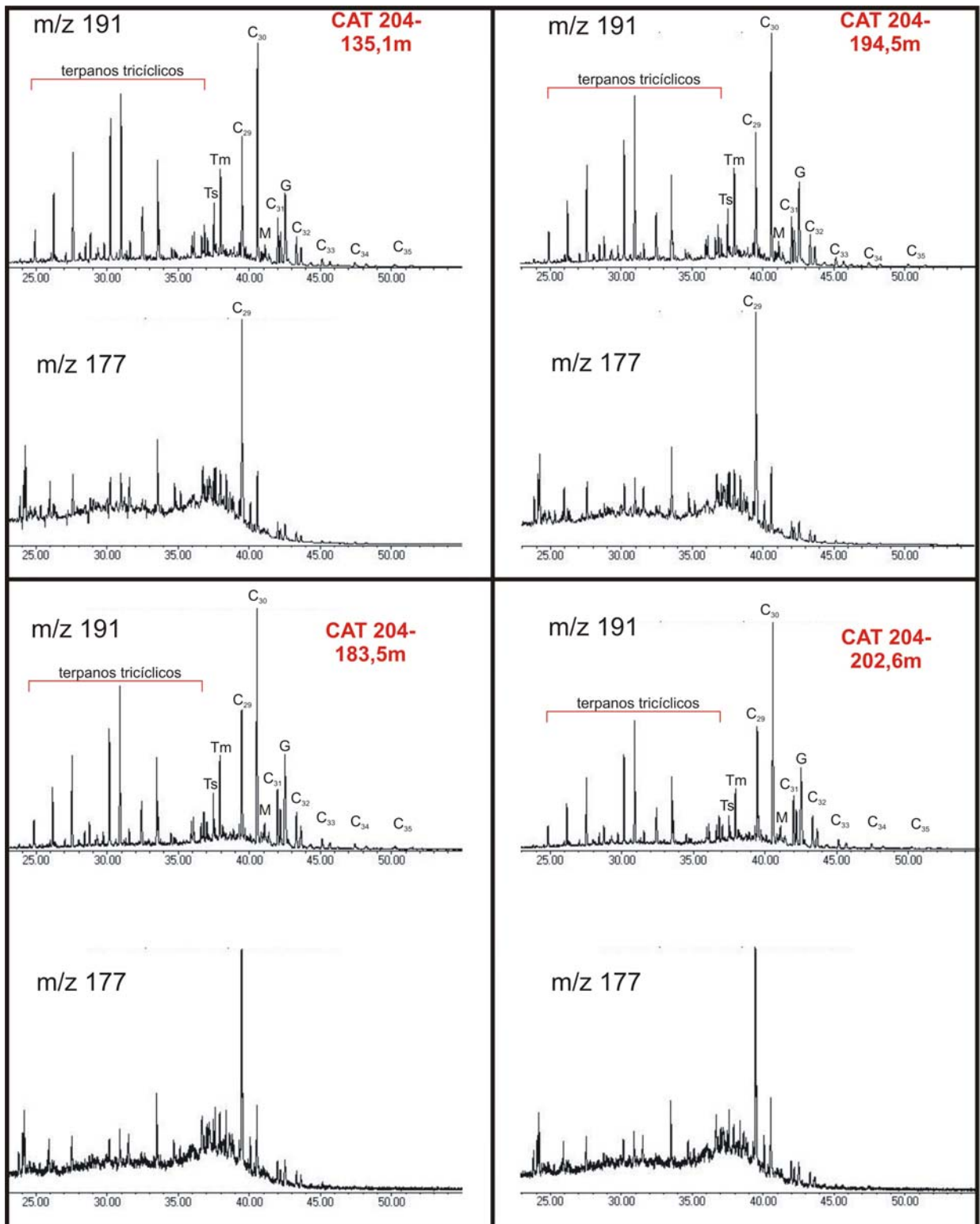


Fig. 7.18 – Fragmentogramas dos íons 191 e 177 das amostras do óleo de Lauro Müller.

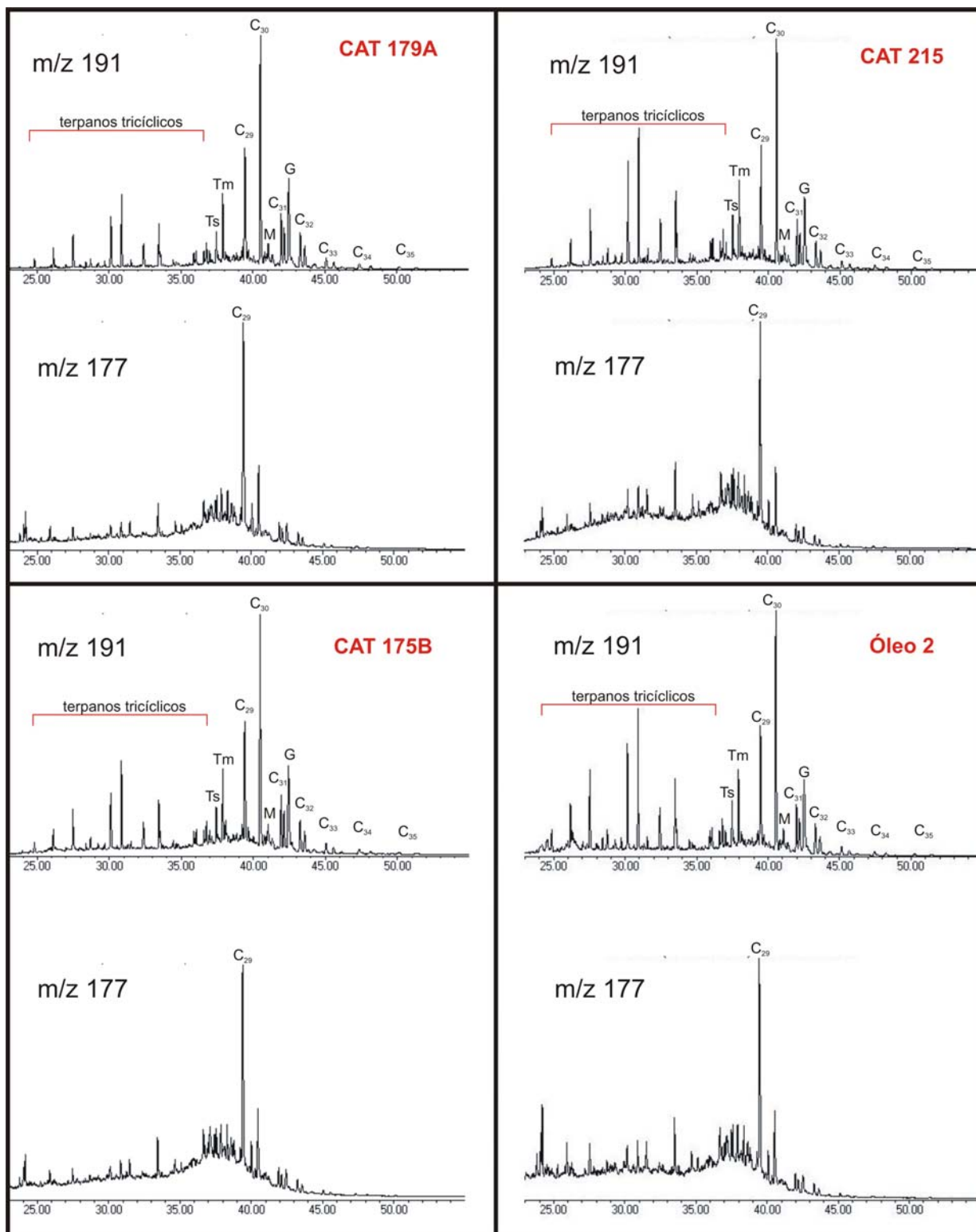
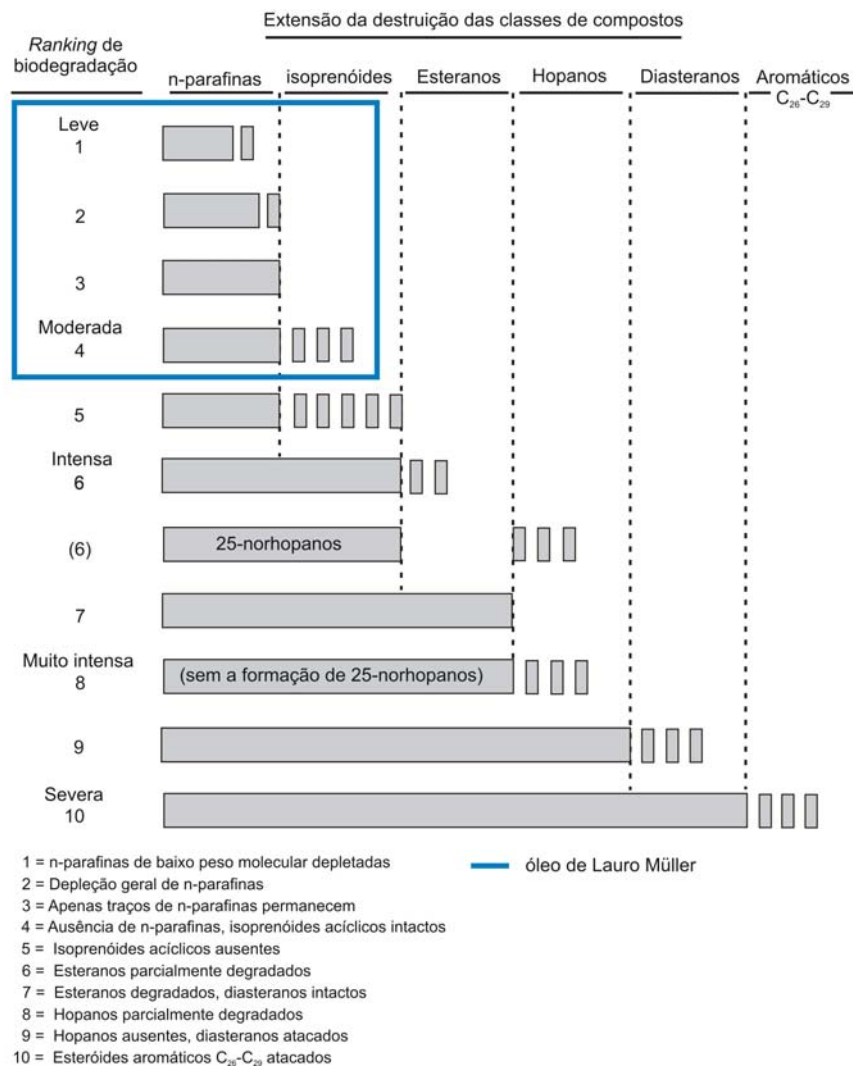


Fig. 7.18 – Continuação.



**Fig. 7.19 – Estágio de biodegradação das amostras do óleo de Lauro Müller segundo o *ranking* de Peters & Moldowan (1993).**

No poço CAT 204, foi observado uma progressiva redução da proporção de alcanos normais com o aumento da profundidade. Na amostra mais profunda, CAT 204 - 202,6m, os isoprenóides também foram afetados, estando o esqualano (*i*C<sub>30</sub>) praticamente ausente. O ligeiro enriquecimento em <sup>13</sup>C e a ausência de quase todos os compostos aromáticos monitorados nas amostras mais profundas também sugerem um aumento da biodegradação nesse sentido (Figs. 7.20 e 7.21). Tal fato pode ser decorrente de um aumento da saturação de água nos poros nos arenitos mais profundos.

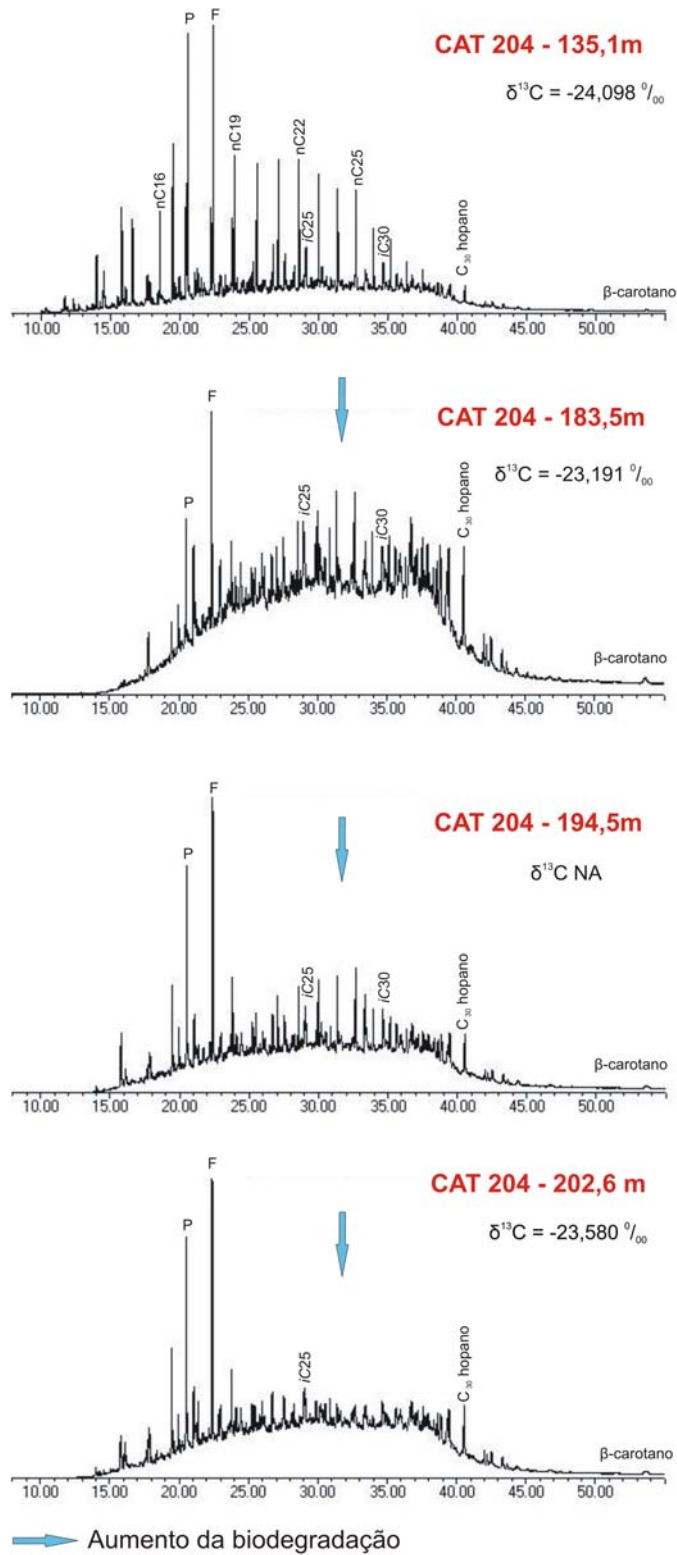


Fig. 7.20 – Íons totais dos hidrocarbonetos saturados das amostras do poço CAT 204. NA=não analisado. P = pristano, F =fitano, nC = n-alcanos, iC = isoprenóides acíclicos.

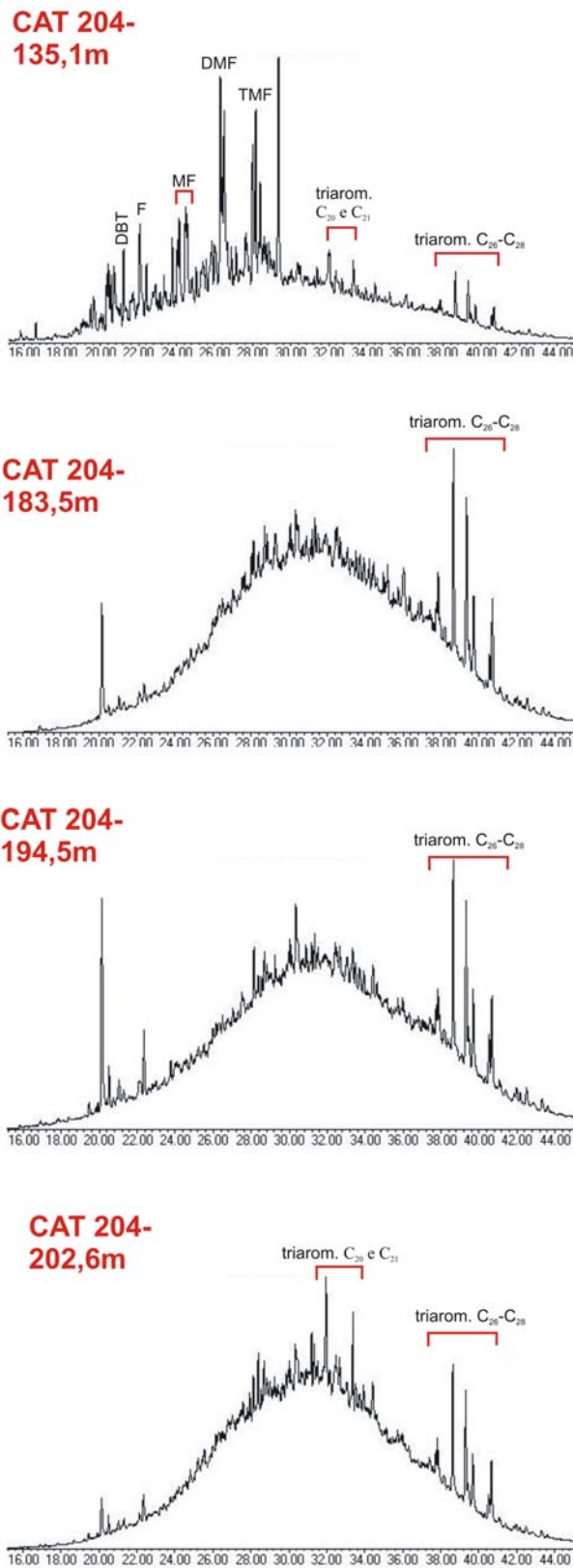


Fig. 7.21 - Íons totais dos hidrocarbonetos aromáticos das amostras do poço CAT 204. DBT = dibenzotiofeno, F = fenantreno, MF = metilfenantrenos, DMF = dimetilfenantrenos, TMF = trimetilfenantrenos, triarom. = esteróis triaromáticos.

## **7.5 O sistema petrolífero Irati-Rio Bonito na região carbonífera de Santa Catarina**

A partir da boa correlação geoquímica entre o óleo encontrado na área da Carbonífera Catarinense e os extratos da Fm. Irati buscou-se identificar os elementos e processos que constituem o sistema petrolífero Irati-Rio Bonito na região.

### **7.5.1 Geração**

Como o soterramento da Fm. Irati foi insuficiente para maturar os intervalos geradores da unidade, a eficiência desse sistema petrolífero está condicionada à presença de intrusões ígneas (Araújo *et alii*, 2000). Assim, para a identificação de possíveis áreas-geradoras é necessário compreender a distribuição espacial das intrusivas dentro da unidade. Com esse intuito foi feito um mapa de isólitais de intrusivas dentro da Fm. Irati utilizando os dados de poços do convênio DNPM/CPRM e da Carbonífera Catarinense (fig. 7.22). O mapa mostra que a presença de intrusivas na Fm. Irati ocorre em praticamente toda área de estudo, chegando a atingir 136 m de espessura. A exceção é a área situada a oeste/sudoeste do mesmo município, onde há diversos poços que não registraram a presença de intrusivas na Fm. Irati.

De 95 poços que atravessaram a Fm. Irati na região, 61% deles registraram a presença de intrusivas na unidade, as quais apresentaram espessura média de 13,87 m, enquanto a espessura média da Fm. Irati foi de 42 m. Como mostra a figura 7.23, além da espessura média das soleiras ser bem inferior à da Fm. Irati, a sua distribuição exibe forte assimetria positiva, ou seja, as menores espessuras ocorrem com maior frequência. A ocorrência de soleiras com espessura inferior à do intervalo gerador (Fm. Irati) constitui um fator determinante à presença de óleo na região. Nas regiões mais profundas da bacia, a grande espessura das intrusões, da ordem de centenas de metros (fig. 3.4), deve ter senilizado por completo os intervalos geradores da Fm. Irati.

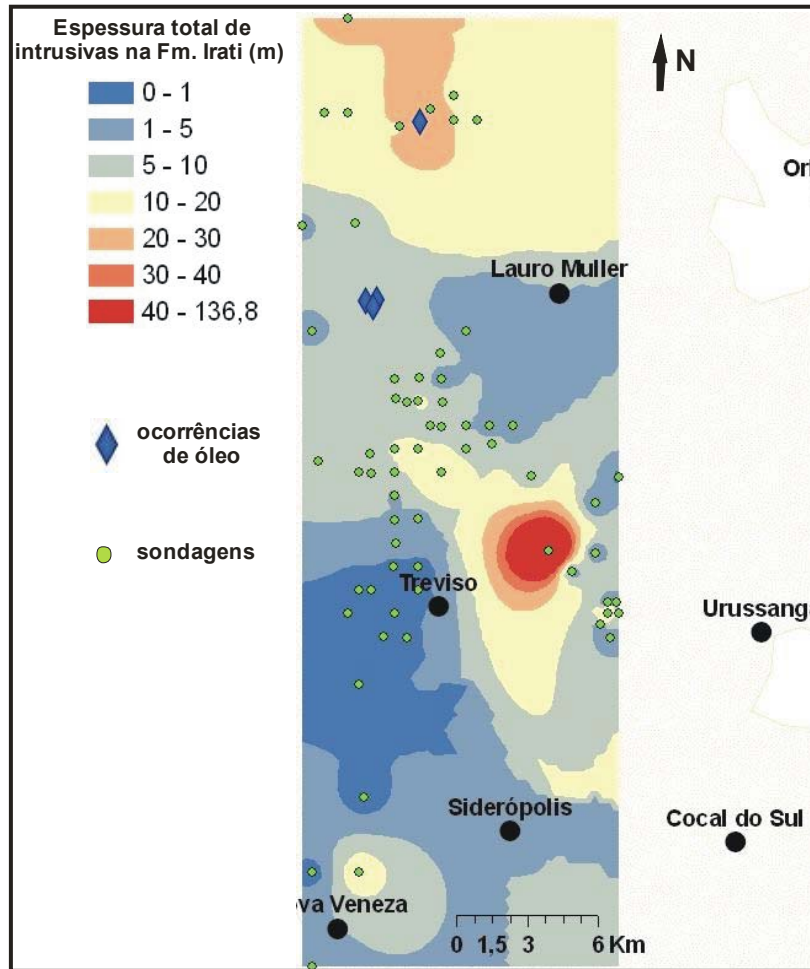
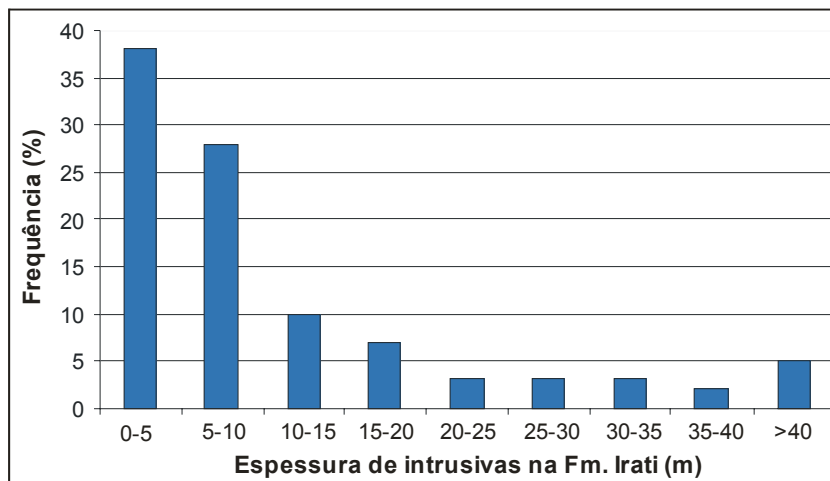


Fig. 7.22 – Mapa de isólicas de intrusivas na Formação Irati na área de estudo.



7.23 – Histograma da espessura de intrusivas na Formação Irati na região de Lauro Müller (SC). As classes possuem limite inferior aberto e limite superior fechado.

### 7.5.2 Migração

O mapa da cota da base da camada Bonito revela um mergulho regional para SW, que é controlado pela presença das falhas NW-SE na região (fig. 7.24). Tais falhas, provavelmente, estão relacionadas ao Sinclinal de Torres, uma estrutura NW-SE de maior amplitude situada a SW da área de estudo reativada durante o evento tectono-magmático do Cretáceo Inferior (Zalán *et alii*, 1990; Vitorello & Padilha, 2000) (fig. 7.25).

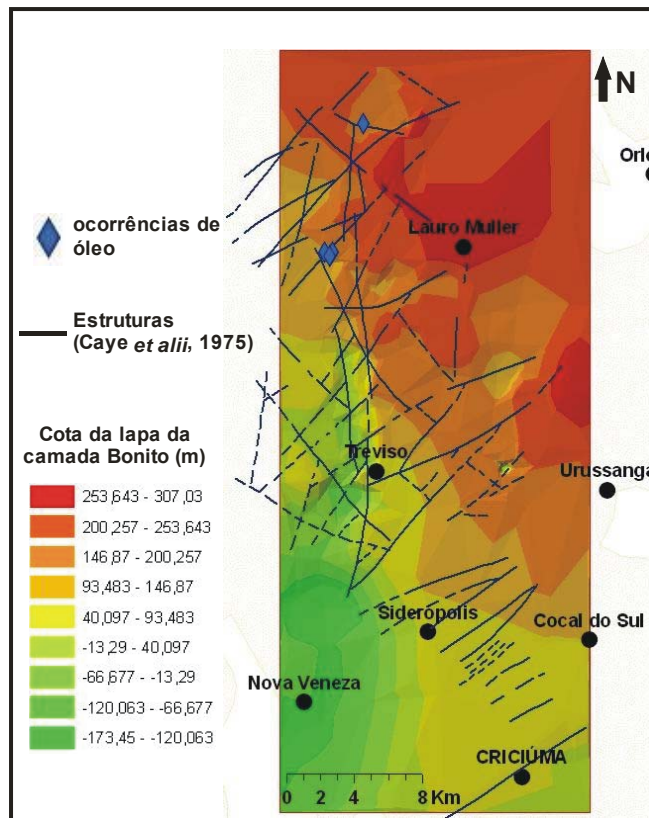
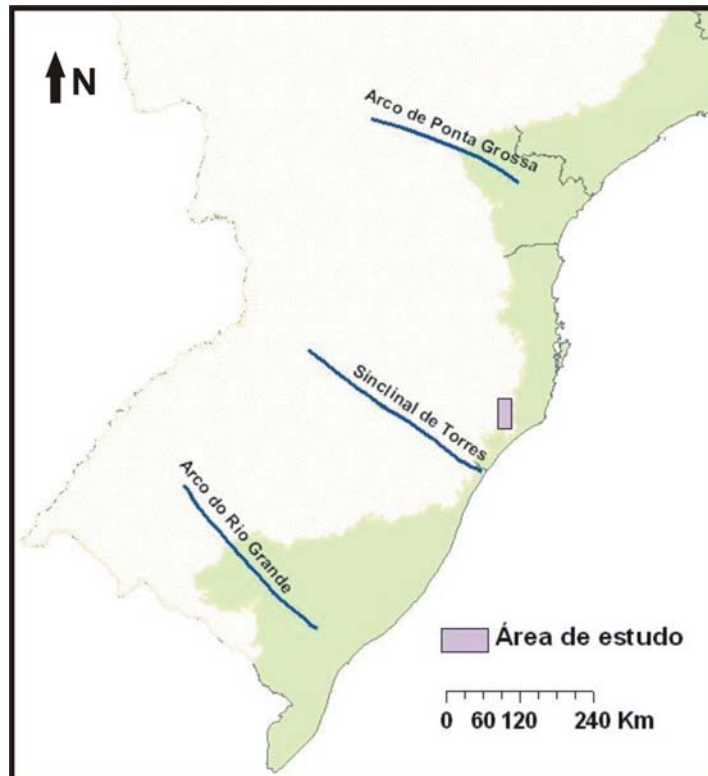


Fig. 7.24 – Mapa da cota da lapa da camada Bonito com a localização das principais estruturas da região e as ocorrências de óleo.





**Fig. 7.25 – Localização da área de estudo em relação a três das principais flexuras da Bacia do Paraná: Arco de Ponta Grossa, Sinclinal de Torres e Arco do Rio Grande.**

Também foi observada a presença de um baixo estrutural alongado de direção N-S a oeste de Treviso e outro situado entre Treviso e Urussanga, os quais refletem a presença de falhas com rejeitos verticais superiores a 150 m. Perfis geológicos que cortam essas calhas estruturais revelaram que, nesses locais, os rejeitos foram suficientes para justapor as formações Irati e Rio Bonito (figs. 7.26 e 7.27). Essa configuração deve ter condicionado a migração lateral direta da geradora para o reservatório, desde que a formação das falhas tenha ocorrido anterior ou concomitantemente ao magmatismo Serra Geral. Nos perfis geológicos é possível inferir a presença de outras falhas, com rejeitos de menor amplitude, haja vista que o mergulho das camadas sedimentares na região é em torno de  $0,5^\circ$  (CPRM, Folha Criciúma).

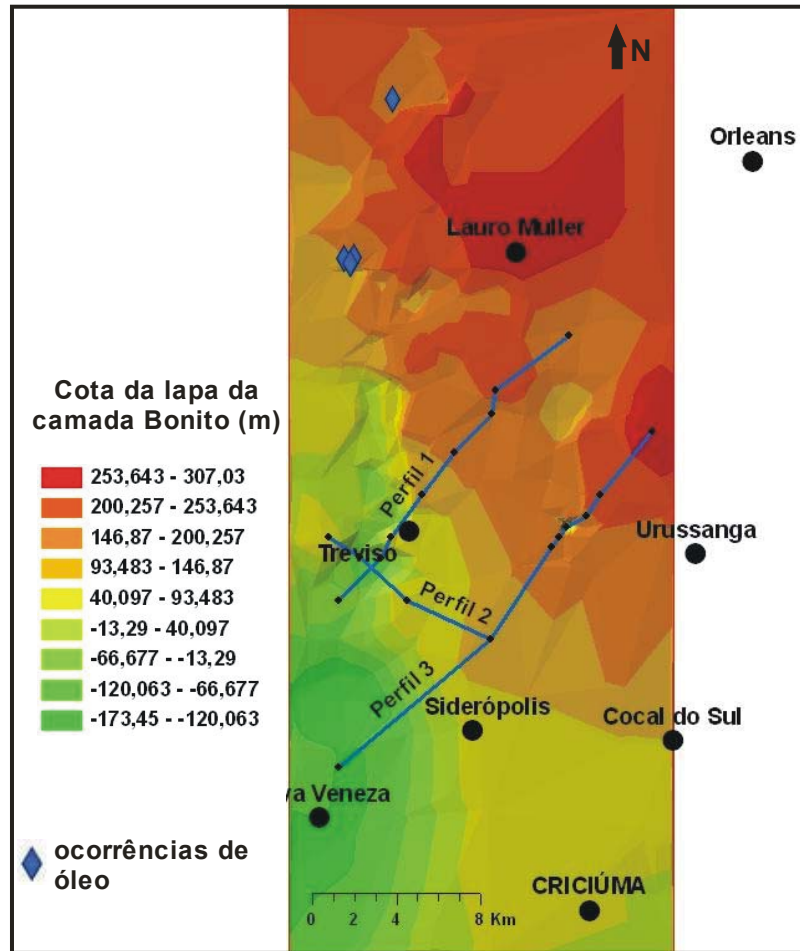


Fig. 7.26 – Representação em mapa dos perfis geológicos da figura 7.27.

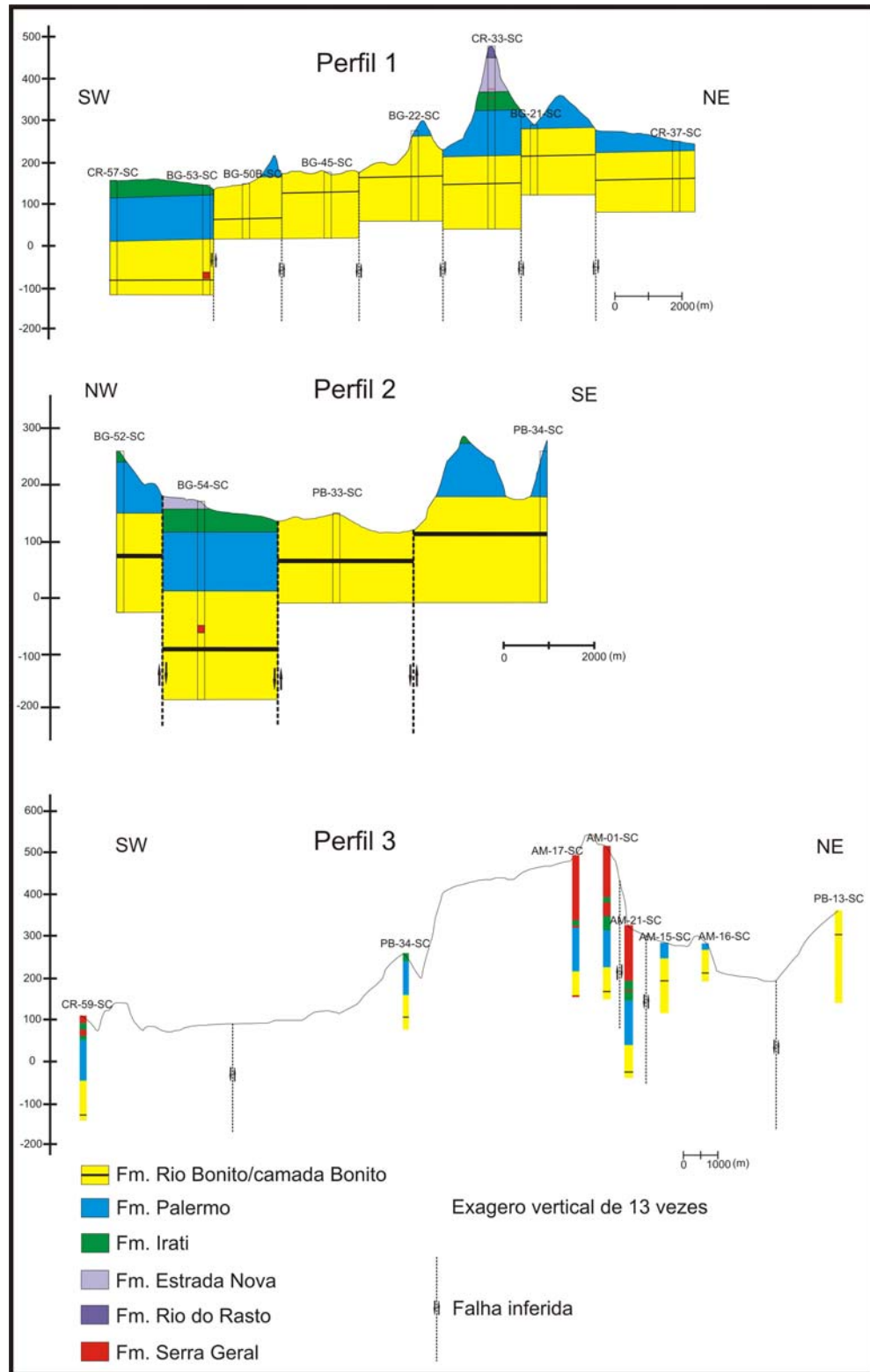


Fig. 7.27 – Seções geológicas cortando os baixos estruturais identificados no mapa de cota da camada Bonito.

Após a expulsão da rocha geradora, o óleo deve ter migrado lateralmente no sentido NE, aproveitando o mergulho regional das camadas, até alcançar alguma armadilha (trapa) ou a superfície sob a forma de *seeps* (fig. 7.28).

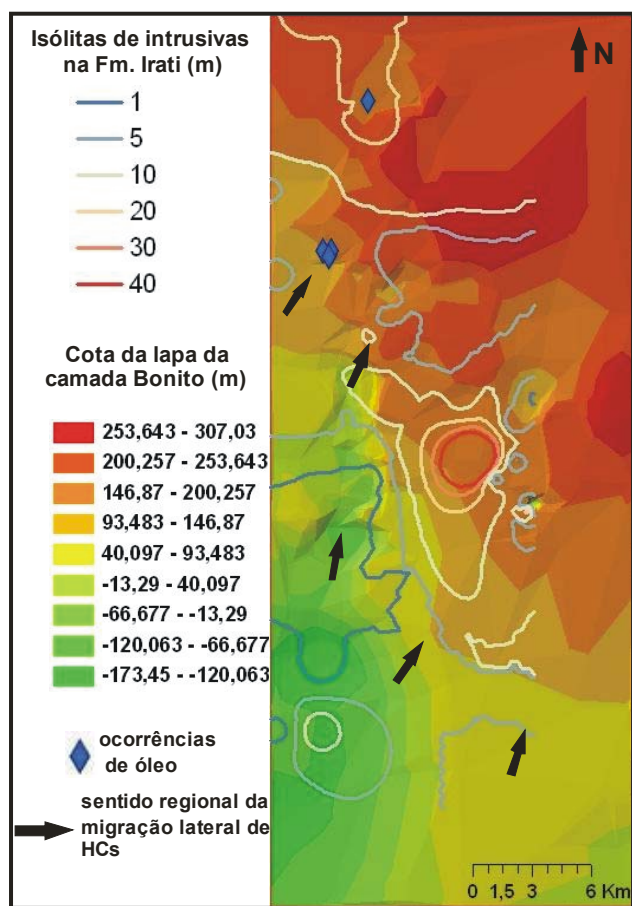


Fig. 7.28 – Sentido regional da migração de hidrocarbonetos dentro da Fm. Rio Bonito.

### 7.5.3 Trapeamento

A Fm. Palermo, constituída predominantemente por siltitos e folhelhos (ver fig. 4.2), é uma selante regional. Contudo, com base nos testemunhos analisados, o mais provável é que o óleo tenha sido trapeado estratigraficamente, devido à predominância de arenitos com baixa porosidade/permeabilidade aparente e grande variação faciológica dentro da Fm. Rio Bonito.

A grande incidência de falhas na região pode ter adicionado um componente estrutural ao trapeamento do óleo. Os perfis 1 e 3 da figura 7.27 mostram que a ocorrência de falhas antitéticas NW-SE é capaz de posicionar a Fm. Palermo de forma a barrar a migração lateral do óleo, através dos arenitos da Fm. Rio Bonito, em direção à borda da bacia.

Outra possibilidade é que a migração lateral do óleo em direção à borda da bacia tenha sido barrada pela presença de diques de diabásio, uma situação geológica análoga à proposta por Thomaz Filho (1982) para explicar a ocorrência dos arenitos asfálticos na região de Anhembi (SP) (ver as figuras 3.6 e 3.7).

### 7.5.4 Relação temporal entre os eventos

A geração/migração dos hidrocarbonetos ocorreu durante o evento Serra Geral (Cretáceo Inferior), ao qual estão relacionados os corpos intrusivos, que maturaram os intervalos potencialmente geradores da Fm. Irati, e a reativação de falhas que propiciaram a migração dos hidrocarbonetos gerados para os arenitos-reservatório da Fm. Rio Bonito e formação de trapas estruturais. Estruturas prévias podem ter sido formadas durante o final do Permiano/início do Trássico, em consequência da orogenia Tardi-Herciniana, ocorrida na margem sudoeste do Gondwana.

Na figura 7.29 encontra-se um perfil esquemático ilustrando a atuação do sistema petrolífero Irati-Rio Bonito no distrito carbonífero do sul catarinense.

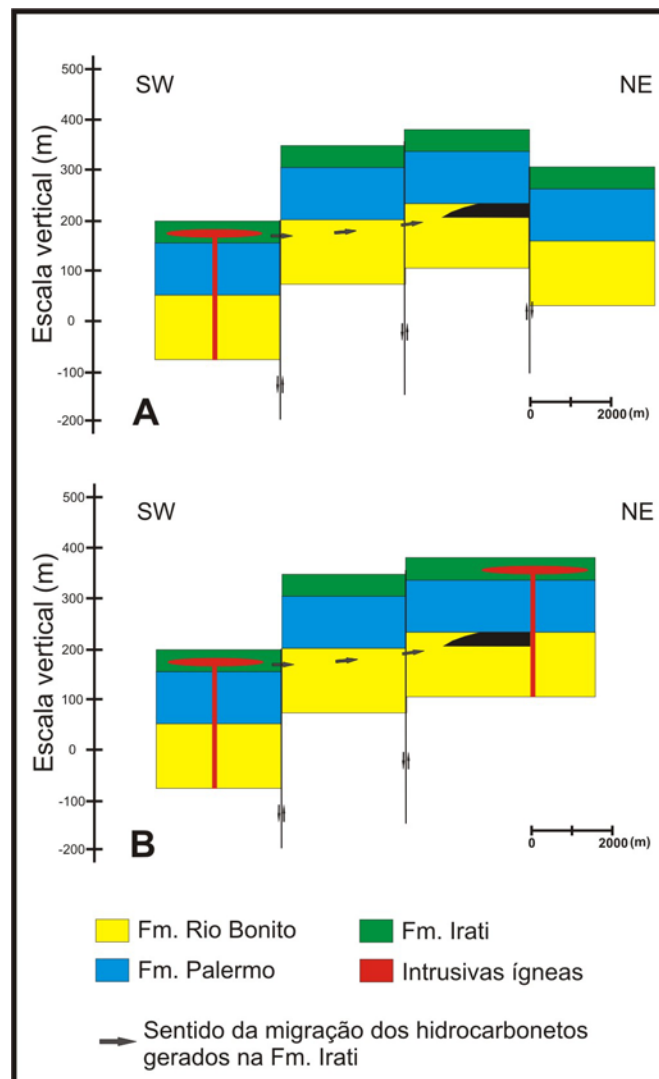


Fig. 7.29 – Seção esquemática mostrando a atuação do SP Irati-Rio Bonito no sul de SC. A) Trapeamento por falha. B) Trapeamento por dique de diabásio.

## 7.6 Efeito térmico das intrusivas ígneas na região

No poço CAT 204, situado cerca de 7 km a norte da Mina Novo Horizonte (fig. 7.30), há a presença de duas soleiras de diabásio intrudidas no Membro Assistência da Formação Irati, com espessuras de 12,7 e 21,30 m, aqui chamadas de soleiras 1 e 2 respectivamente (fig. 7.31).

O aquecimento anômalo provocou um progressivo aumento do  $\delta^{13}\text{C}$  das encaixantes em direção aos contatos com as intrusões. Valores extremos em torno de  $-15\text{‰}$  foram atingidos próximo aos contatos superior e inferior com a intrusiva 2. Contudo, também são registradas oscilações devido a mudanças de fácies orgânico (fig. 7.31 e anexo 2).

Os valores próximos de zero de S2 nas amostras do Membro Assistência resultaram em dados pouco confiáveis de Tmax, que oscilou entre 311 e 579°C, e sugerem que a presença das intrusões senilizaram por completo o intervalo, que originalmente apresenta elevados valores de IH. Os valores inferiores a 400°C, anomalmente baixos, foram omitidos na figura 7.31 para uma melhor visualização dos dados, porém podem ser observados no anexo 3.

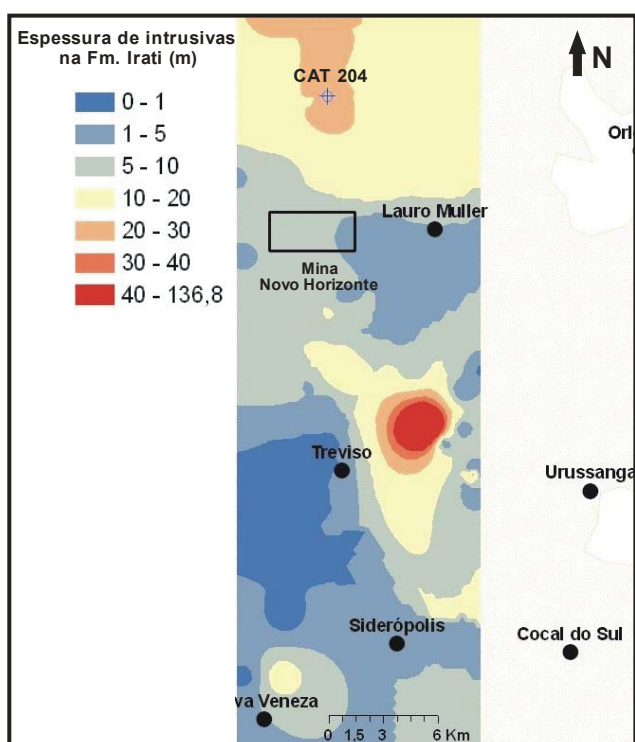


Fig. 7.30 – Localização do poço CAT 204.

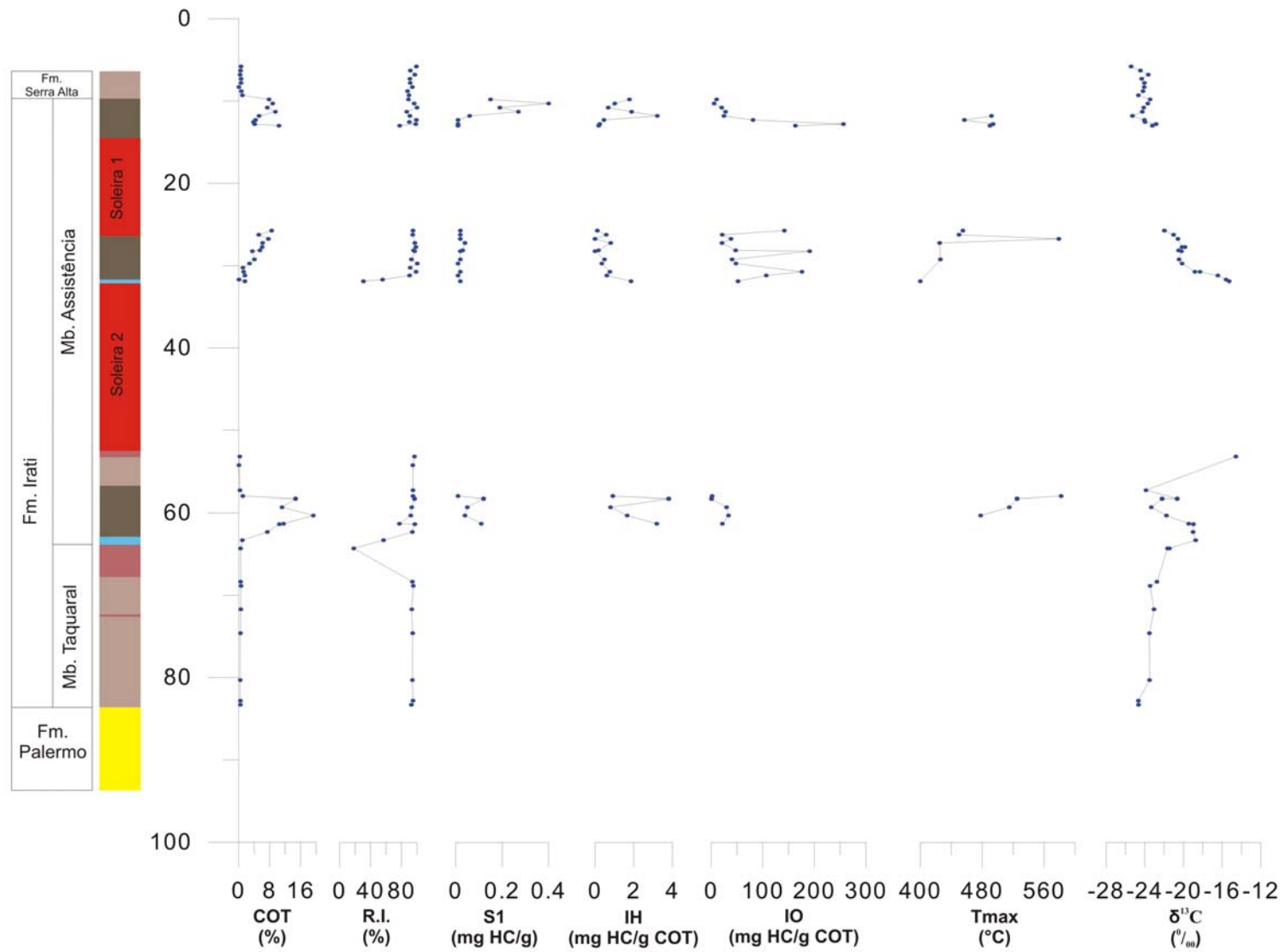


Fig. 7.31 – Dados de COT, resíduo insolúvel, pirólise e  $\delta^{13}\text{C}$  da Fm. Irati no poço CAT 204.

Como não foram obtidos dados de pirólise para as amostras do Membro Taquaral, foram utilizados parâmetros moleculares de maturação para avaliar a extensão do halo térmico abaixo da soleira 2.

Foi observado um progressivo aumento dos valores das razões  $\alpha\alpha\alpha\ 20S/(20R + 20S)$  e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  dos esteranos  $C_{29}$ , MPI 1, MPI 3 e a MDR no sentido do contato com soleira 2 (figs. 7.32 a 7.34). Apesar de serem observadas oscilações devido a mudanças no fácies orgânico, o decréscimo observado na razão de metildibenzotiofenos (MDR) e nos índices de metilfenantrenos (MPI 1 e MPI 3) acima da amostra 74,6m deve-se, em grande parte, à degradação termal dos isômeros mais estáveis que ocorre em condições de aquecimento extremo (Farrimond *et alii*, 1998).

Os valores das relações  $\alpha\alpha\alpha\ 20S/(20R + 20S)$  e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  dos esteranos  $C_{29}$  na Fm. Irati variaram de 0,43 a 0,57 e 0,52 a 0,66 respectivamente, indicando que o efeito térmico das soleiras deve ter afetado toda a unidade. Os mesmos são maiores do que os observados por Alferes (2007) numa seção da Fm. Irati não afetada termicamente por intrusivas no estado do Paraná (fig. 7.35).

A falta de amostras abaixo de 83,3m impossibilitou o cálculo da espessura total do halo termal abaixo da soleira 2. Contudo, como a base da Fm. Irati (83,3m) encontra-se matura, podemos admitir que o mesmo alcançou pelo menos 30,15m ou 1,41 vezes a espessura da intrusiva (fig. 7.34).

Por serem aplicadas em situações de elevado grau de maturação, as razões MPI 1 e MDR foram utilizadas para marcar o início da zona senil. De acordo com os valores de reflectância da vitrinita equivalente obtidos a partir dessas razões utilizando as equações de Radke & Welte (1983) e Dzou *et alii* (1995) (ver pág. 57), o início dessa zona encontra-se entre 74,6 e 80,3m (fig. 7.34). Aplicando uma interpolação linear simples aos dados de Rc2, podemos posicioná-lo em 79,1 m ou a 1,22 vezes a espessura da intrusiva inferior.



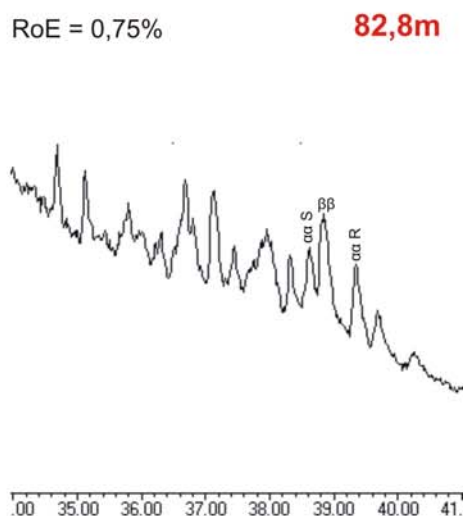
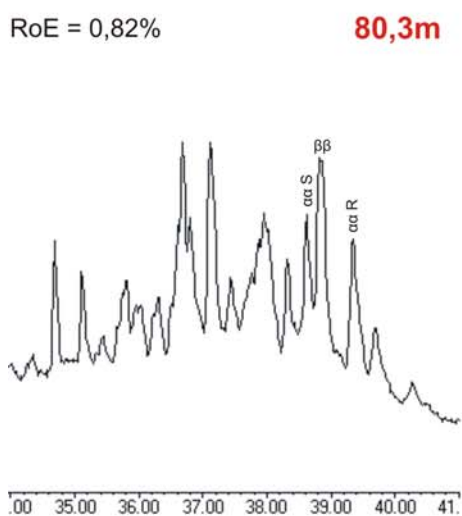
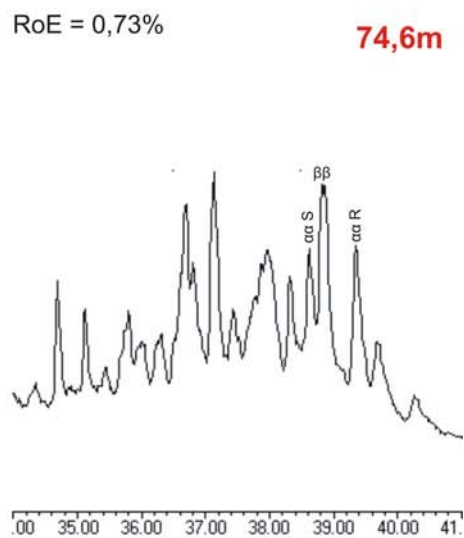
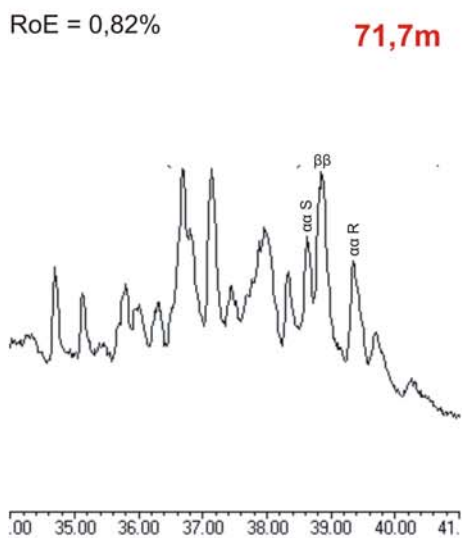
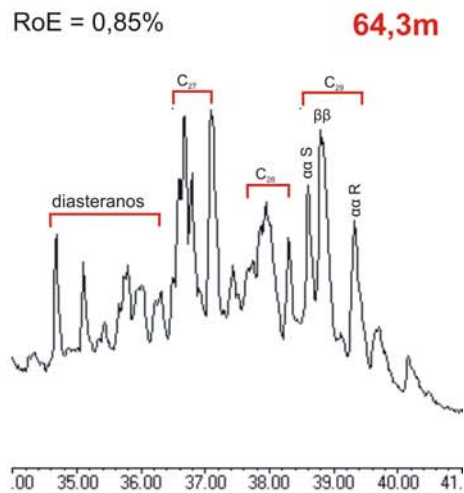
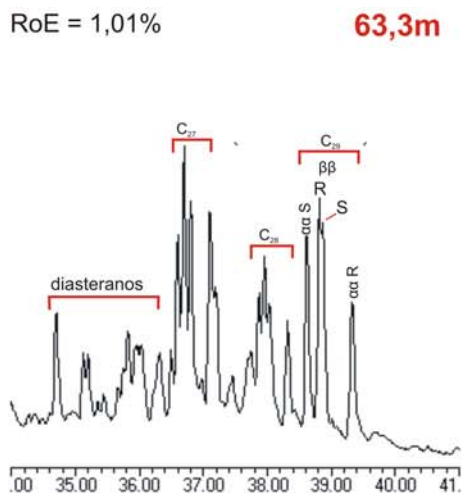


Fig. 7.32 – Fragmentograma do íon 217 de amostras da parte inferior da Fm. Irati no poço CAT 204.

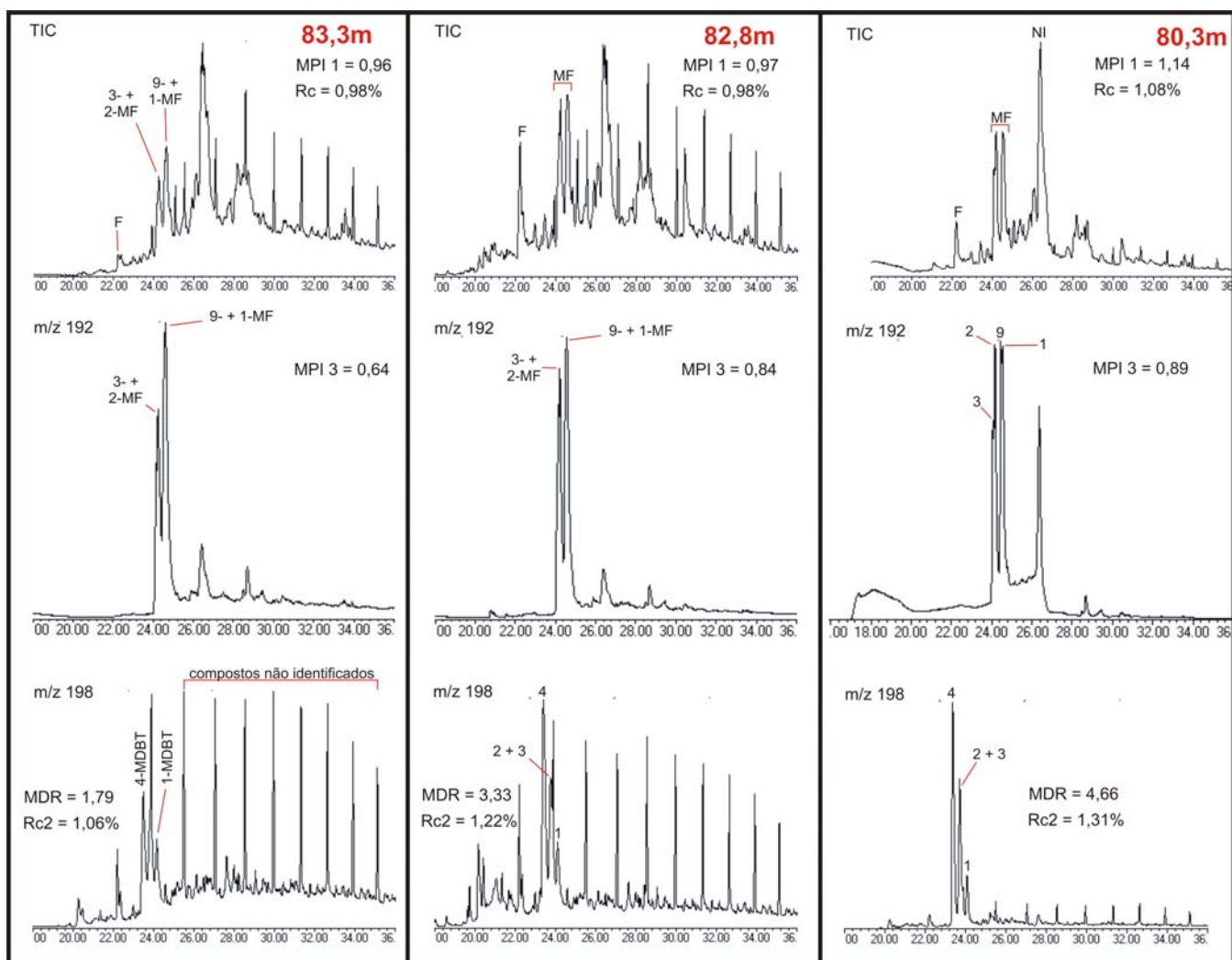


Fig. 7.33 – Cromatogramas de íons totais monitorados e dos íons 192 e 198 dos aromáticos de amostras da parte inferior da Fm. Irati no poço CAT 204. F = fenantreno, MF = metil-fenantrenos, MDBT = metildibenzotiofenos.

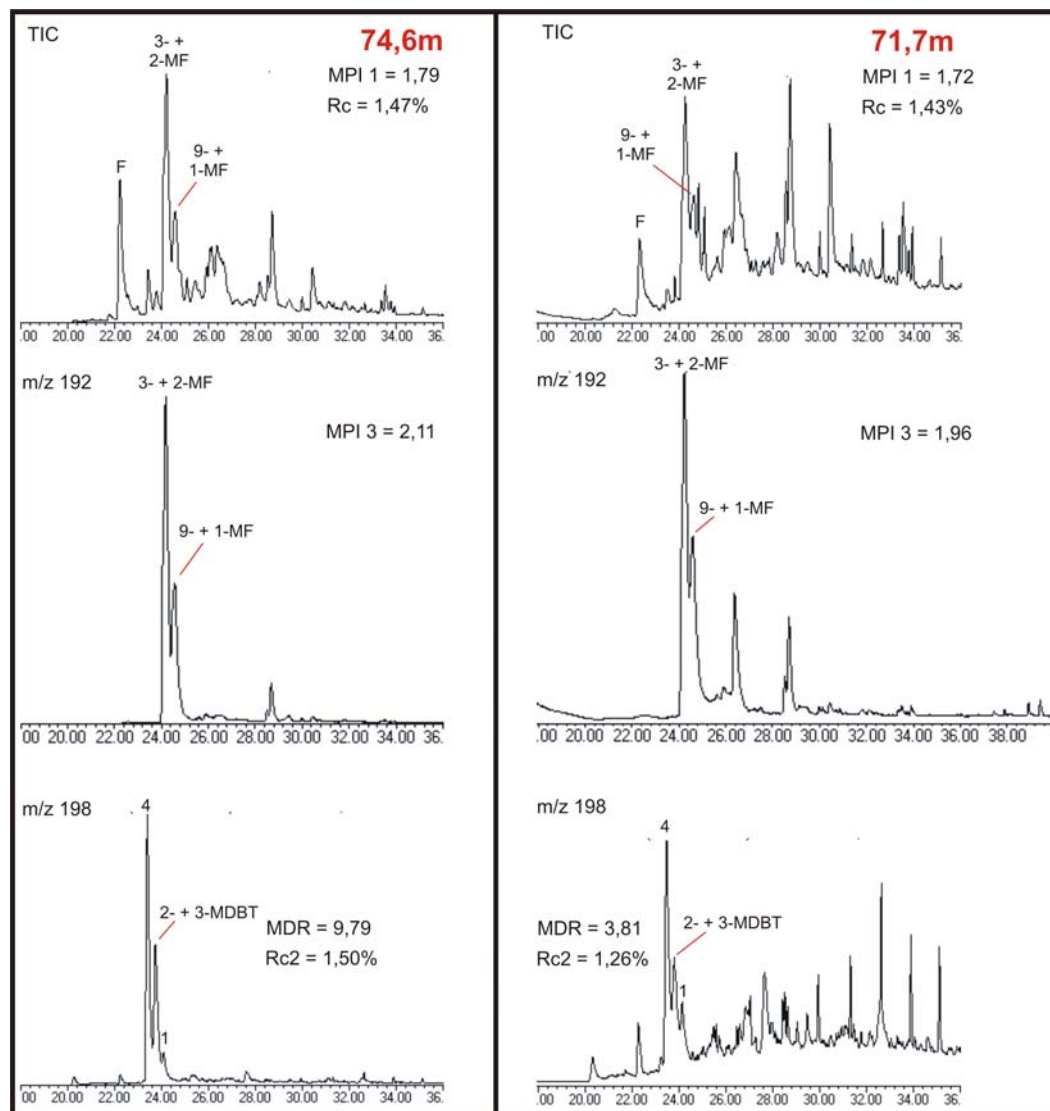


Fig. 7.33 – Continuação.

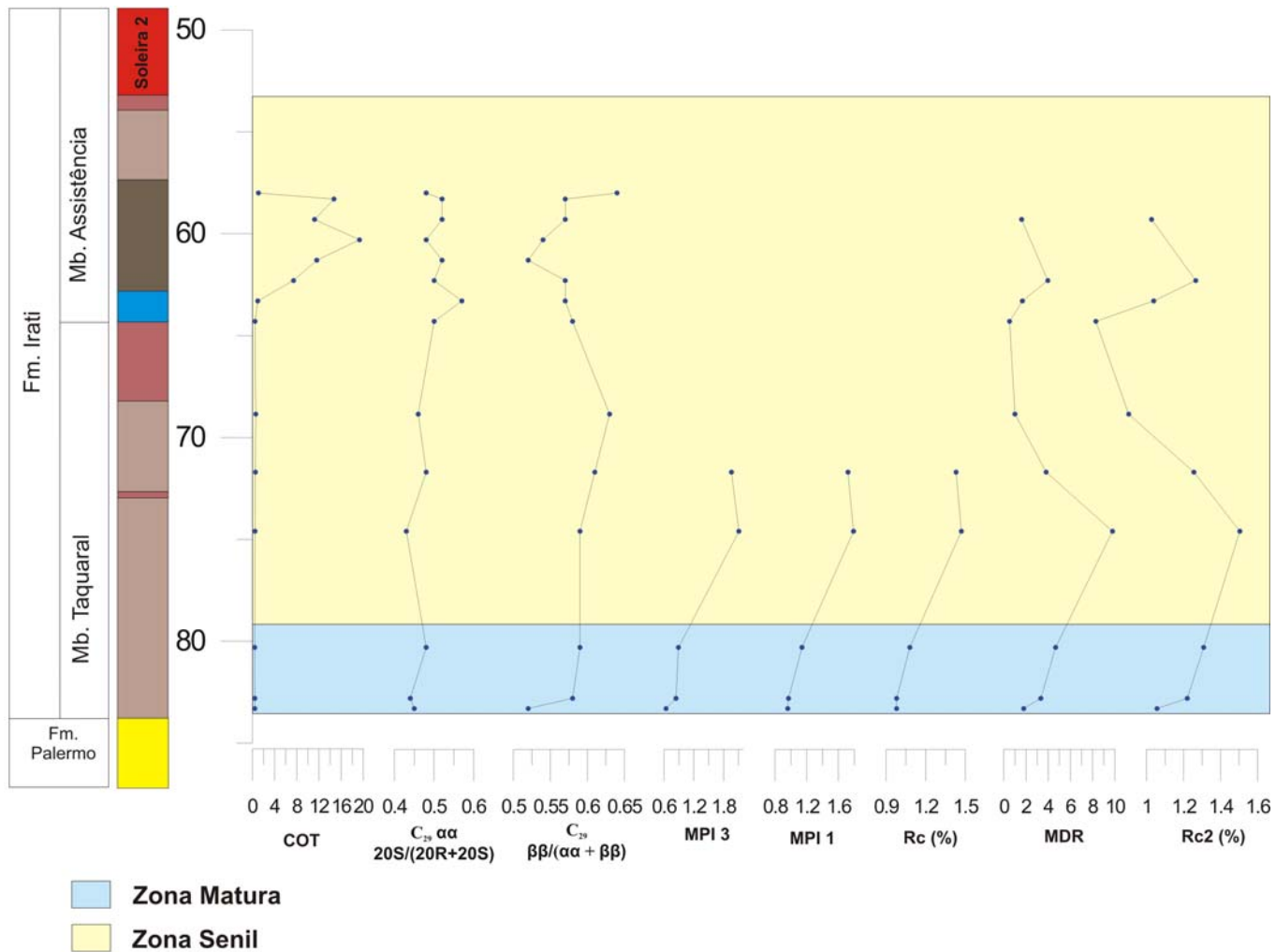


Fig. 7.34 – Razões moleculares indicadoras de maturação das amostras da Fm. Irati abaixo da soleira inferior no poço CAT 204.

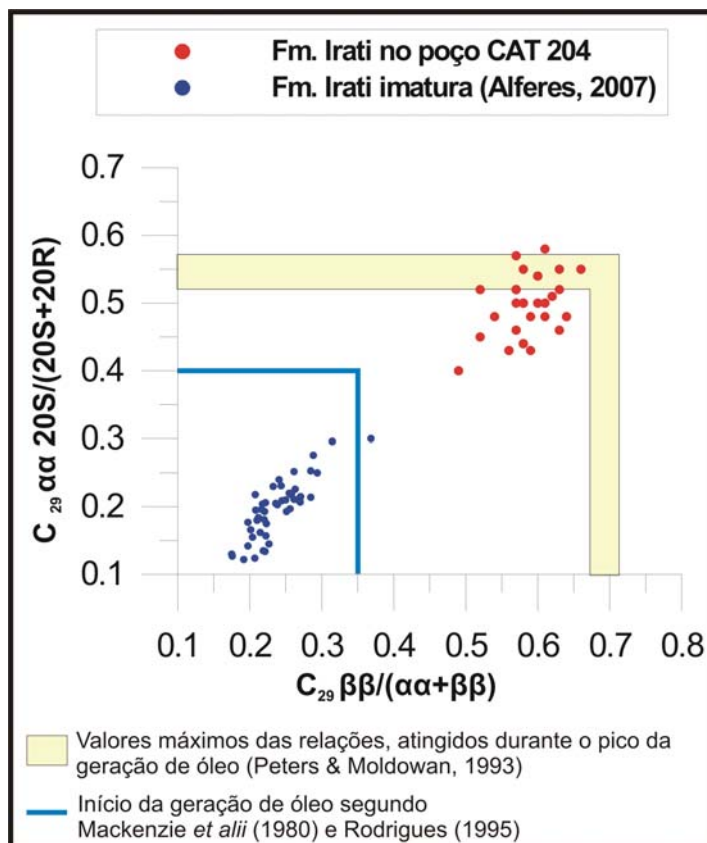


Fig. 7.35 – Gráfico das relações envolvendo os esteranos  $C_{29}$  da Fm. Irati no poço CAT 204 e numa seção não afetada por intrusivas estudada por Alferes (2007).

Na figura 7.36, encontram-se os cromatogramas de íons totais,  $m/z$  191 e  $m/z$  217 da amostra menos profunda da Formação Palermo no poço CAT 204 (156,10 m), coletada a mais de 100 m abaixo da soleira 2 (ver fig. 4.2). Nela, são observadas feições típicas de rochas maduras como: razão homohopanos  $C_{31} 22S/(22R+22S)$  maior que 0,55, baixíssima proporção de moretanos e valores maiores que 0,5 das razões  $\alpha\alpha 20S/(20R+20S)$  e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  dos esteranos  $C_{29}$ .

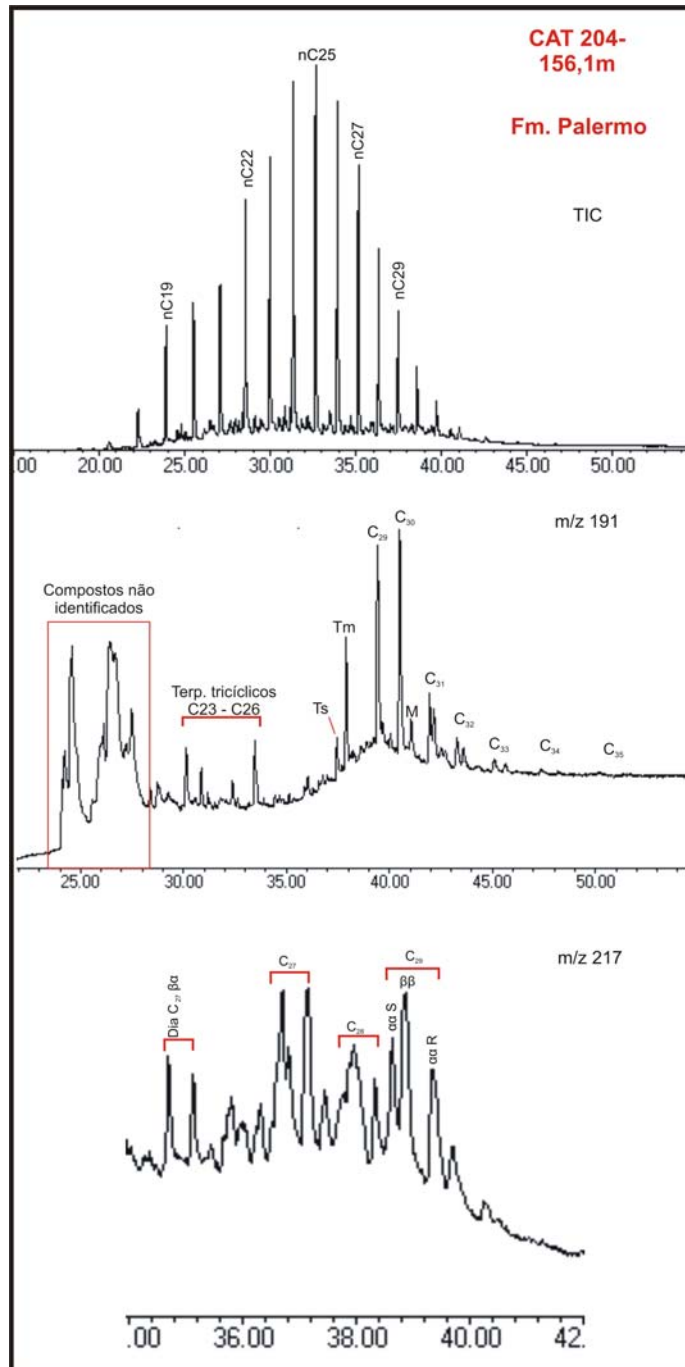


Fig. 7.36 – Cromatogramas de íons totais, m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos) da amostra CAT 204-156,10m (Fm. Palermo).

Os valores de Tmax e das relações  $22S/(22S + 22R)$  dos homohopanos  $C_{31}$  e  $\alpha\beta/(\beta\alpha + \alpha\beta)$  dos  $C_{30}$  hopanos da Fm. Palermo observados neste trabalho são mais elevados do que os reportados por Trigüis (1988) e da Silva (2006) em amostras não afetadas por intrusivas nos estados do RS, PR e SC (tabela 7.8 e figura 7.37).

| Fm. Palermo     | Tmax (°C) |
|-----------------|-----------|
| CAT 204         | 442-451   |
| Trigüis (1988)  | 431-438   |
| da Silva (2006) | 419-440   |

Tabela 7.8 – Comparação dos dados de Tmax da Fm. Palermo no poço CAT 204 e aqueles reportados em estudos anteriores.

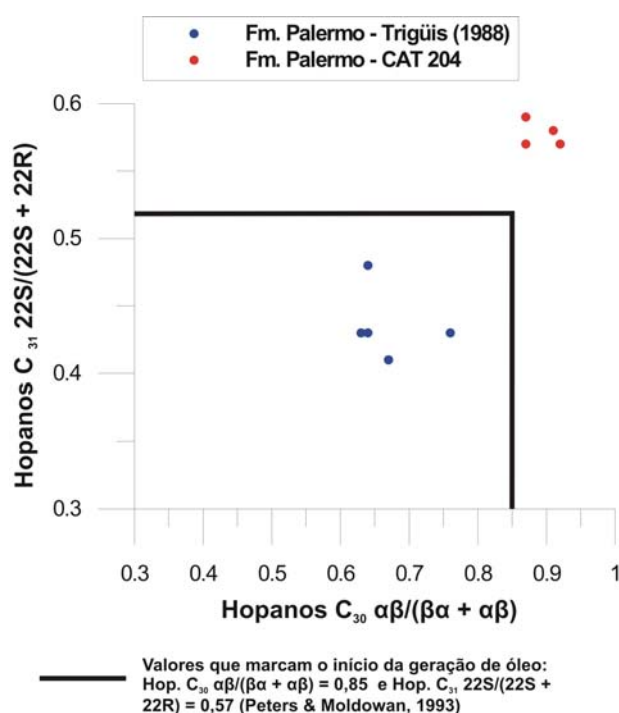


Fig. 7.37 – Gráfico hopanos C<sub>30</sub> αβ/(βα + αβ) X homohopanos C<sub>31</sub> 22S/(22S + 22R) da Fm. Palermo no poço CAT 204 e em amostras não afetadas por intrusivas (Trigüis, 1988).

Os perfis de Tmax e de biomarcadores da Fm. Palermo no poço CAT 204 (figs. 7.38 e 7.39; anexos 3 e 4) mostram que, além de estarem termicamente maduras, as amostras exibem uma tendência de diminuição do grau de maturação com o aumento da profundidade, sentido inverso ao observado em processos convencionais de maturação. Tais observações sugerem que a parte inferior da Fm. Palermo no poço CAT 204 também foi submetida ao efeito térmico de intrusivas. Contudo, por estarem situadas a uma distância de mais de 100m da soleira 2 (5 vezes a espessura da intrusão), é improvável que o horizonte tenha sido afetado pela mesma, haja vista que a espessura média da zona afetada termicamente pelas intrusões ígneas na Bacia do Paraná é igual a uma vez a espessura do corpo intrusivo (Araújo &

Trigüis, 1996; apud Corrêa, 2007). Dessa forma, pode-se cogitar que a base da Fm. Palermo tenha sofrido o efeito térmico de outro corpo intrusivo, não amostrado pelo poço CAT 204.



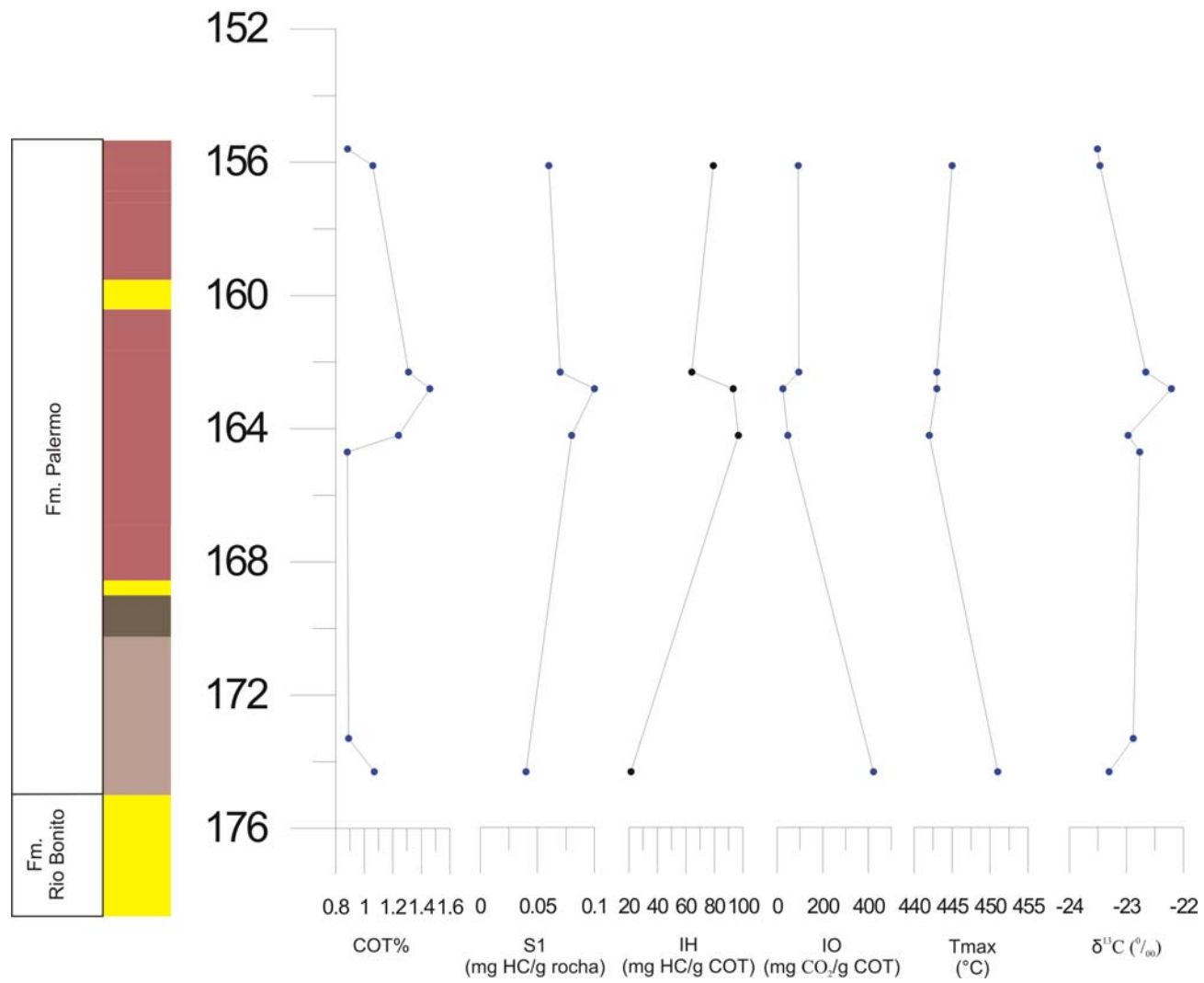


Fig. 7.38 – Dados de COT, resíduo insolúvel, pirólise e δ<sup>13</sup>C da parte inferior da Fm. Palermo no poço CAT 204.

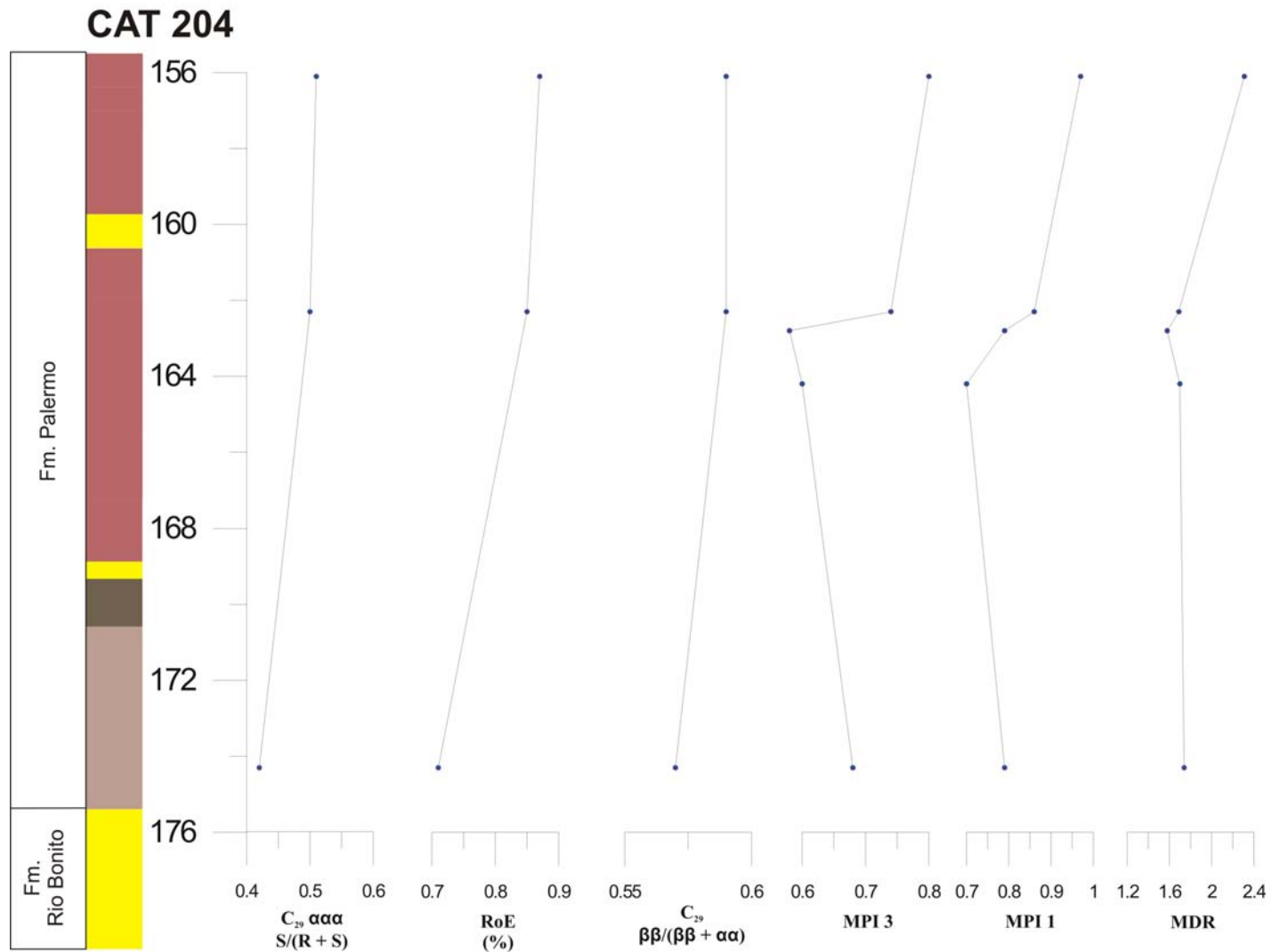


Fig. 7.39 - Razões moleculares indicadoras de maturação das amostras da parte inferior da Fm. Palermo no poço CAT 204.

Os dados de Tmax e de biomarcadores indicam que as amostras de carvão também se encontram na janela de óleo, apresentando valores superiores aos observados por Henz *et alii* (1987) e Silva & Kalkreuth (2005) em amostras não afetadas por intrusões do carvão do Rio Grande do Sul, que é considerado termicamente imaturo (tabelas 7.9 e 7.10). Os valores de reflectância equivalente (Rc) obtidos a partir do MPI 1 variaram de 0,79 a 0,88% (tabela 7.10), mostrando-se coerentes com o *rank* do carvão catarinense, “Betuminoso de Alto Volátil A”, que é caracterizado por valores de Ro entre 0,75 e 1,1%.

| Localidade          | Tmax (°C) | Hop C <sub>30</sub><br>$\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ | Hop C <sub>31</sub><br>$22S/(22R+22S)$ | Est C <sub>29</sub> $\alpha\alpha$<br>$20S/(20R+20S)$ | Est C <sub>29</sub><br>$\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ |
|---------------------|-----------|--|--|---|---|
| Lauro Müller-SC     | 441       | 0,11-0,15  | 0,59-0,61                              | 0,59-0,61   | 0,53-0,56   |
| Arroio dos Ratos-RS | 414-428   | -  | 0,47-0,53                              | -   | -   |
| Candiota-RS         | 428-436   | -  | -                                      | 0,11-0,20   | 0,39-0,49   |

**Tabela 7.9 – Comparação dos dados de Tmax e biomarcadores de camadas de carvão oriundas das jazidas do sul catarinense (este trabalho) e dos municípios gaúchos de Arroio dos Ratos (Henz *et alii*, 1987) e Candiota (Silva & Kalkreuth, 2005).**

| amostra       | MPI 3 | MPI 1 | Rc (%) |
|---------------|-------|-------|--------|
| <b>BB 1</b>   | 0,97  | 0,71  | 0,82   |
| <b>BB 2</b>   | 0,99  | 0,80  | 0,88   |
| <b>Irapuá</b> | 1,04  | 0,78  | 0,87   |
| <b>Bonito</b> | 0,91  | 0,65  | 0,79   |

**Tabela 7.10 – Índices de metilfenantrenos e reflectância da vitrinite equivalente (Rc) das camadas de carvão Barro Branco, Irapuá e Bonito.**

O fato das amostras da Fm. Palermo, coletadas a mais de 100m da intrusiva no poço CAT 204, e das camadas de carvão, coletadas de forma aleatória na área da Carbonífera Catarinense, estarem termicamente maduras sugere que a grande incidência de soleiras na região (presentes em 77% dos poços analisados) deve ter provocado um aquecimento generalizado dos sedimentos no sul de Santa Catarina.

Os dados de COT, teor de enxofre e resíduo insolúvel, pirólise e biomarcadores das camadas Barro Branco, Irapuá e Bonito encontram-se no anexo 5.

## 7.7 Comparação entre o óleo de Lauro Müller e os arenitos asfálticos de Anhembi (SP)

Também é atribuída à Fm. Irati a geração do óleo presente nas ocorrências de arenito asfáltico do alto estrutural de Anhembi, situado no centro-leste do estado de São Paulo. Nessas ocorrências, o óleo encontra-se intensamente biodegradado, apresentando aproximadamente 5° API (Thomaz Filho, 1982).

A amostra de arenito asfáltico analisada apresentou 67 % em peso de compostos NSO, alcanos normais e isoalcanos praticamente ausentes e presença de 25-norhopanos (figs. 7.40 e 7.41), caracterizando, portanto, um estágio de biodegradação intensa segundo Peters & Moldowan (1993) (fig. 7.42).

O  $\delta^{13}\text{C}$  da amostra de arenito asfáltico ficou em  $-22,96 \text{ ‰}$ , apresentando boa correlação com o óleo catarinense que apresenta  $\delta^{13}\text{C}$  médio de  $-23,62 \text{ ‰}$ . Essa pequena diferença isotópica deve-se provavelmente à intensa biodegradação a que o óleo de Anhembi foi submetido, que resultou num aumento de sua razão isotópica.

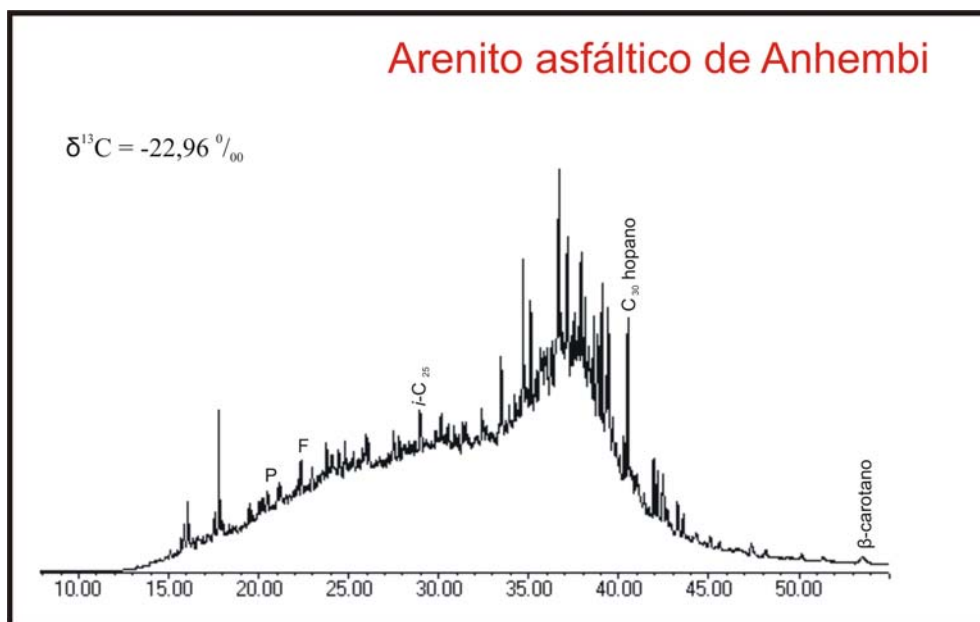


Fig. 7.40 – Cromatograma de íons totais do extrato orgânico da amostra de arenito asfáltico de Anhembi.

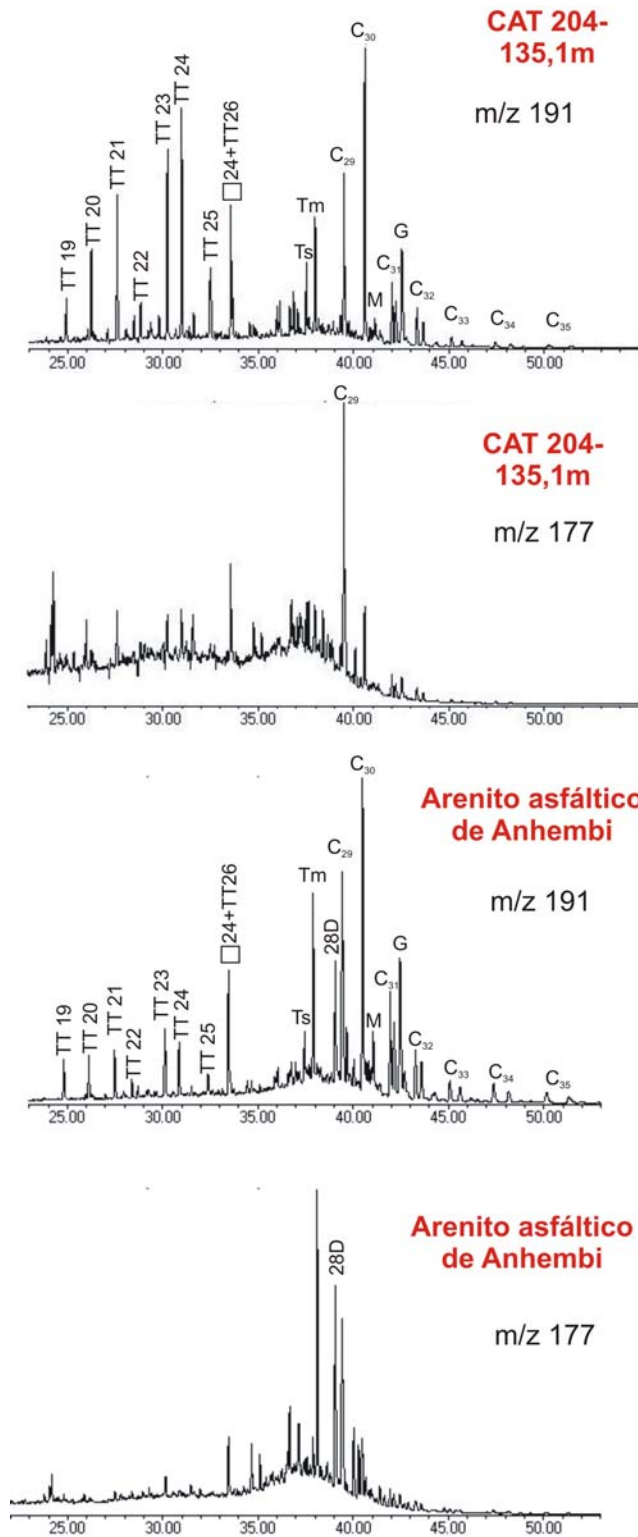
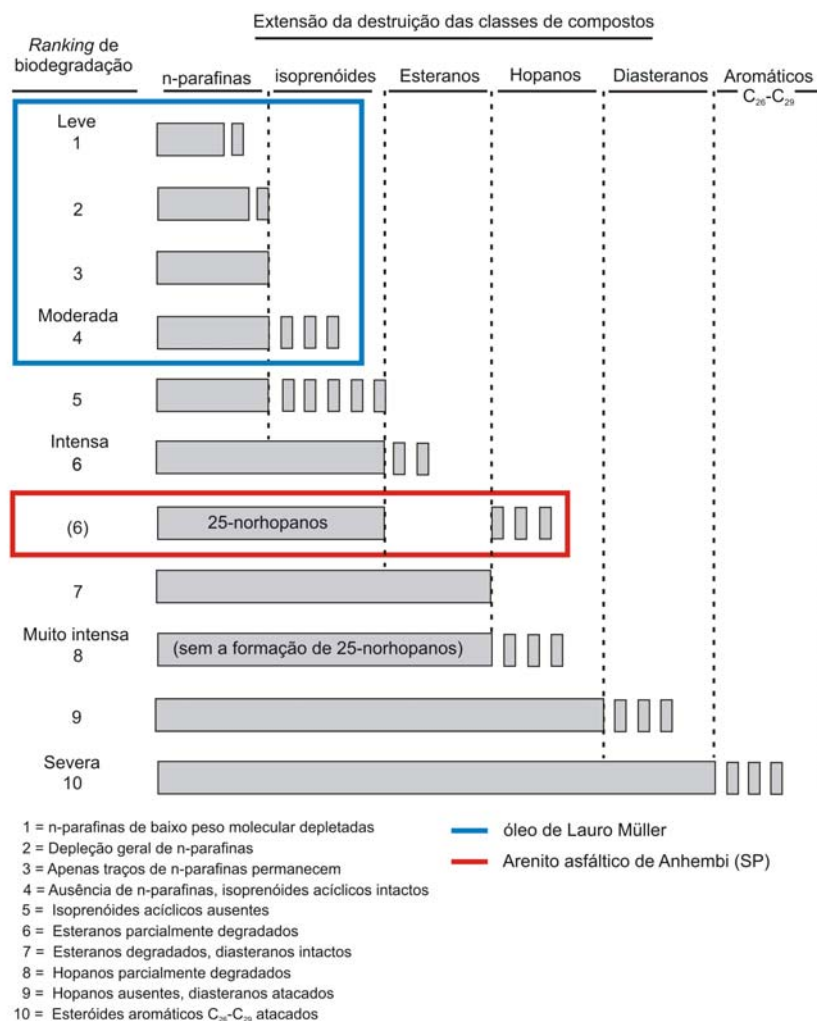


Fig. 7.41 – Fragmentogramas m/z 191 e 177 de uma amostra do óleo de Lauro Müller e do arenito asfáltico de Anhembi. 28D = hopano demetilado C<sub>28</sub> (25-norhopano), TT=terpano tricíclico, M=moretano, G=gamacerano, C<sub>30</sub>= C<sub>30</sub> hopano.



**Fig. 7.42 – Extensão da biodegradação sobre as amostras do óleo de Lauro Müller (SC) e do arenito asfáltico de Anhembi (SP), segundo o ranking de Peters & Moldowan (1993).**

Enquanto o óleo do sul catarinense apresenta a distribuição mais comum dos hopanos estendidos (C<sub>31</sub>>C<sub>32</sub>>C<sub>33</sub>>C<sub>34</sub>>C<sub>35</sub>), típica de rochas geradoras argilosas, os arenitos asfálticos apresentam maior proporção dos homólogos C<sub>34</sub> em relação aos C<sub>33</sub> (fig. 7.41), feição molecular normalmente associada a geradoras carbonáticas ou ambientes subóxicos (Waples & Machihara, 1991; Peters & Moldowan, 1993). Essa diferença pode ser explicada pela posição mais proximal na bacia ocupada pela região de Anhembi (SP) em relação ao sul de Santa Catarina, que resultou numa maior proporção de carbonatos e no desenvolvimento de ambientes subóxicos durante a deposição da Formação Irati no estado de São Paulo (figs. 7.43 e 7.44).

As maiores concentrações de Tm, do terpano tetracíclico C<sub>24</sub> e dos terpanos tricíclicos C<sub>19</sub> e C<sub>20</sub> nos arenitos asfálticos de Anhembi (fig. 7.41) sugerem uma maior contribuição da matéria orgânica terrestre. Tal fato é decorrente da maior proximidade à área-fonte do estado de São Paulo em relação ao sul catarinense.

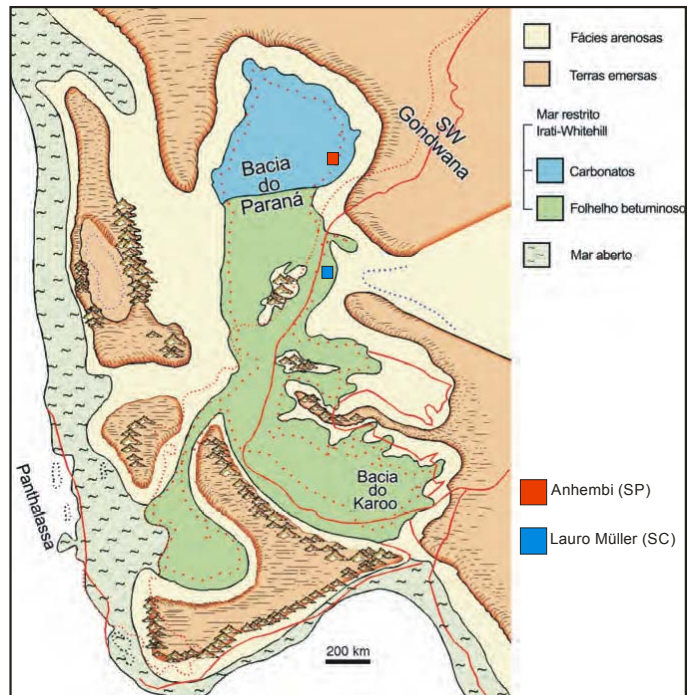


Fig. 7.43 – Localização das duas ocorrências de óleo no contexto deposicional da Fm. Irati (mapa paleogeográfico retirado de Milani *et alii*, 2007).



Fig. 7.44 – Fm. Irati no poço CAT 204 (sem as intrusivas) em Lauro Müller – SC e numa pedreira de calcário no estado de SP.



Também é notável uma diferença quanto à abundância relativa dos terpanos tricíclicos  $C_{23}$  e  $C_{24}$ . Nas amostras do óleo de Lauro Müller, a razão tricíclicos  $C_{23}/C_{24}$  é sempre inferior a 1, enquanto na amostra de arenito asfáltico tal razão é maior que 1 (figs. 7.41 e 7.2).

A amostra de Anhembi apresenta proporções significativamente maiores de diasteranos em relação aos esteranos regulares (fig. 7.45), o que também reflete a maior oxigenação do ambiente em que foram depositadas as seções carbonáticas da Fm. Irati no estado de São Paulo.

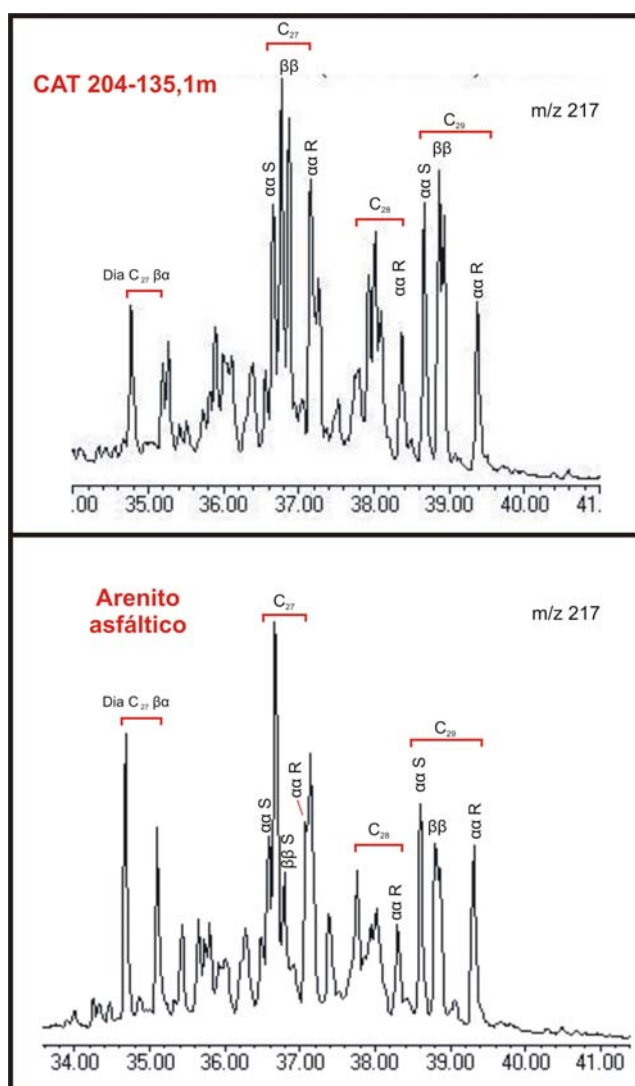


Fig. 7.45 – Fragmentograma m/z 217 (esteranos) das amostras do arenito asfáltico de Anhembi e do óleo de Lauro Müller. Cxx = esteranos regulares, Dia = diasteranos.

Outra diferença notável entre os óleos são os valores inferiores das razões esteranos  $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20R+20S)$  e  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  observados no arenito asfáltico de Anhembi

que sugerem uma menor evolução térmica deste em relação óleo de Lauro Muller (figs. 7.45 e 7.46).

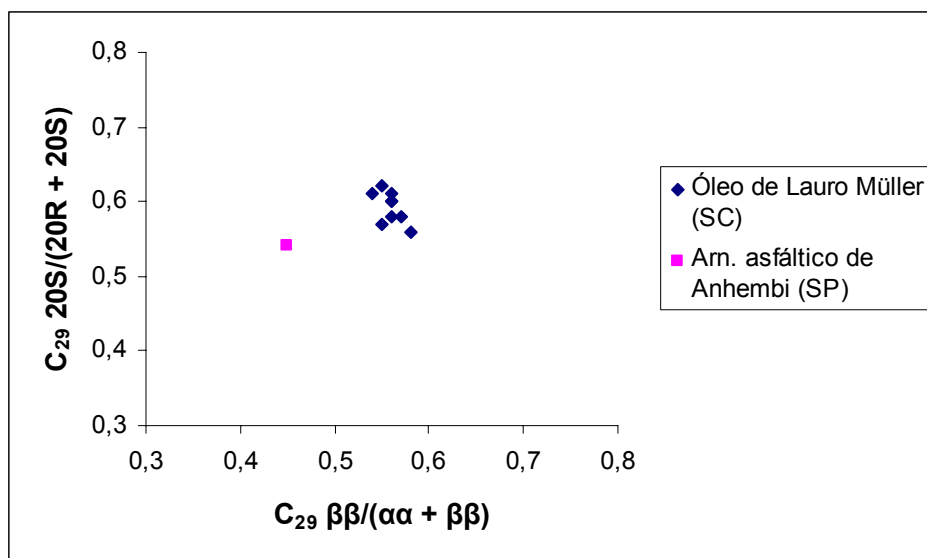


Fig. 7.46 – Gráfico esteranos  $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$  X esteranos  $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20R+20S)$  com os pontos relativos às amostras do arenito asfáltico de Anhembi e do óleo de Lauro Muller.

A completa biodegradação do fenantreno e dos metilfenantrenos impossibilitou o cálculo do MPI 1 e do valor de reflectância equivalente ( $R_c\%$ ) na amostra de arenito asfáltico. Contudo, a razão entre os esteróides triaromáticos  $C_{28} S/(S + R)$  também indica um estágio de maturação mais baixo dos arenitos asfálticos em relação ao óleo catarinense (tabela 7.11).

| Amostra        | Triarom. C28<br>S/(S+R) |
|----------------|-------------------------|
| CAT 204-135,1m | 0,66                    |
| CAT 204-183,5m | 0,63                    |
| CAT 204-194,5m | 0,63                    |
| CAT 204-202,6m | 0,64                    |
| Óleo 1         | 0,6                     |
| Óleo 2         | 0,63                    |
| CAT 179A       | 0,62                    |
| CAT 175B       | 0,6                     |
| CAT 215        | 0,63                    |
| Arn. asfáltico | 0,56                    |

Tabela 7.11 – Razão  $S/(S+R)$  dos esteróides triaromáticos  $C_{28}$  das amostras do óleo de Lauro Müller e do arenito asfáltico de Anhembi.

O maior grau de evolução térmica apresentado pelo óleo de Lauro Müller pode ser explicado pela grande incidência de soleiras que afetaram a Fm. Irati na região, enquanto no alto estrutural de Anhembi as ocorrências de arenito asfáltico estão associadas à presença de diques. As soleiras são mais eficazes na maturação de intervalos geradores do que os diques, pois além de geralmente apresentarem maior espessura, intrudem paralelamente ao acamamento das encaixantes, resultando numa maior área de contato com o intervalo gerador.