CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS NEO-PERMIANOS DA FORMAÇÃO IRATI- BORDA LESTE DA BACIA DO PARANÁ, SÃO PAULO

Álissa Carvalho Lisboa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL

Aprovada por:

_____

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

_____

Profa. Débora de Almeida Azevedo, D.Sc.

_____

Dr. Félix Thadeu Teixeira Gonçalves, D.Sc.

_____

Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, Ph.D.

_____

Prof. Nelson Francisco Favilla Ebecken, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Setembro de 2006

LISBOA, ALISSA CARVALHO

Caracterização Geoquímica Orgânica dos Folhelhos neo-Permianos da Formação Irati-Borda da Bacia do Paraná, São Paulo [Rio de Janeiro] 2006.

XVIII, 153 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Civil, 2006)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Formação Irati

2. Biomarcadores

3. Folhelho oleígeno

4. Geoquímica Orgânica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“A ciência não pode resolver o mistério definitivo da natureza, porque em última análise nós mesmos somos parte do mistério que estamos tentando resolver”.

Max Plank

Agradecimentos

A Deus, pela vida e por criar para mim as possibilidades e condições para a realização deste mestrado.

Em especial a minha família, pelo carinho, amor, compreensão e apoio incondicional ao longo de todos esses anos.

Ao professor Luis Landau por proporcionar um curso altamente qualificado, pela indispensável ajuda, colaboração e apoio em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Félix T. T. Gonçalves que apesar de não estar oficialmente inscrito como meu orientador, foi imprescindível para a conclusão da minha dissertação e para o meu desenvolvimento profissional. Agradeço pela brilhante dedicação e por sempre ter abdicado do seu "precioso tempo!".

A minha orientadora Débora Almeida Azevedo, pela orientação, dedicação, disponibilidade e paciência que foram imprescindíveis para a execução deste trabalho e para meu desenvolvimento profissional.

A minha amiga Verônica, irmã de alma, pela amizade, compreensão, paciência e companheirismo, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu amigo Jeferson, com quem pude contar com todo apoio, carinho e amizade e dedicação durante todo esse tempo.

A minha amiga Cristiane, pela parceria durante todo esse trabalho e pela verdadeira amizade adquirida durante esse mestrado!...Que essa seja eterna!

A minha grande amiga Luciene, que sempre esteve presente durante toda a minha vida acadêmica, pela amizade, apoio e carinho, não só no mestrado, mas sempre!

A minha amiga Luciana Soler, pois mesmo apesar da distância, nunca se mostrou ausente. Muito obrigada pelo carinho, amizade e apoio!

Aos colegas de turma: Juliana Boechat, Thammy, Juliana Vieira, Carlos Roriz, Christian Niño, Dennis Miller, Patrícia Fintelman, Jorge, Fabíola, Gustavo Bastas, Gustavo Bechara, Fábio Lima e Denis, pelo companheirismo, incentivo e apoio... sem contar dos momentos de descontração!!!

Aos amigos Eldues, Josias, Fabio e Alessandro, motivação e força durante todos esses anos.

Aos colegas Carlos Araújo e Flávio Fernandes pelo apoio durante a execução dessa dissertação, além do auxílio prestado durante o trabalho de campo.

Ao meu supervisor de estágio, hoje amigo, Emanoel Nazareno, com quem pude contar com a aprendizagem da técnica de cromatografia gasosa além do apoio, amizade e palavras de conforto nas horas mais difíceis.

Ao meu grande amigo Henrique Borges, pela amizade e carinho, e por ceder seu computador para execução da minha tese.

A minha equipe de trabalho da Halliburton, por ter me liberado para a finalização desse trabalho, pela credibilidade, apoio e compreensão.

A toda equipe do Lamce pelo suporte oferecido para execução desse trabalho.

A Gerência de Geoquímica do CENPES/PETROBRÁS pela realização das análises de COT e pirólise de Rock Eval.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-02) pelo suporte financeiro para a execução desse trabalho.

Em fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a execução desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DOS FOLHELHOS NEO-PERMIANOS DA FORMAÇÃO IRATI- BORDA LESTE DA BACIA DO PARANÁ, SÃO PAULO

Álissa Carvalho Lisboa
Setembro/2006

Orientadores: Luiz Landau
Débora de Almeida Azevedo

Programa: Engenharia Civil

A Formação Irati é considerada uma das mais importantes rochas geradoras de hidrocarbonetos da bacia do Paraná, sendo constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar rochas potencialmente geradoras da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná e correlacioná-las com as ocorrências de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia com base em parâmetros geoquímicos orgânicos. Um total de 29 amostras coletadas em afloramentos da região da cidade de Rio Claro (SP) foram submetidos a análises de teor de carbono orgânico (COT), pirólise Rock-Eval, extração, cromatografia líquida e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas da fração de hidrocarbonetos saturados. Os dados de COT e pirólise revelaram altos teores orgânicos e potenciais geradores nas amostras imaturas, bem como um predomínio de querogênio tipo I. Em um dos afloramentos amostrados, devido à influência térmica de intrusões ígneas, as amostras mostram baixos valores de COT e de potencial gerador. Os dados de biomarcadores indicam que a Formação Irati depositou-se em um ambiente marinho anóxico com coluna d'água estratificada e salinidade elevada. Parâmetros moleculares de maturação, assim como a presença de compostos insaturados confirmam o baixo grau de evolução térmica da maioria das amostras analisadas. A comparação dos parâmetros geoquímicos das amostras dos extratos orgânicos da Formação Irati com óleos dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia revelou a existência de uma boa correlação.

Abstract of dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ORGANIC CHEOCHEMISTRY CHARACTERIZATION OF NEO-PERMIAN IRATI SHALES -, PARANA BASIN, SÃO PAULO

Álissa Carvalho Lisboa

Setembro/2006

Orientadores: Luiz Landau

Débora de Almeida Azevedo

Programa: Engenharia Civil

The Irati Formation is considered one of the most important potential hydrocarbons source rock of the Paraná Basin. It comprises organic-rich shales and carbonates with a potential to generate liquid hydrocarbons. Despite depth, the maturation level is relatively low. Only in the intervals affected by igneous intrusions, the thermal organic evolution has increased. The main goal of this study is to characterize the potential source rocks of the Irati formation in the eastern border of the Parana Basin based on organic geochemical parameters, and its correlate with tar sands of Piramboia Formation. A set of 29 samples of oil shale were collected from different outcrops in the surroundings of the city of Rio Claro (SP). The samples were submitted to total organic carbon (COT), Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography analysis, and gas chromatography coupled to mass spectrometry analysis of the saturated fraction. The Rock Eval results revealed high organic contents and generation potential to immature rocks, as well as, the predominance of kerogen classified as type I. One of the outcrops showed low values to COT and generation potential due to the thermal influence from igneous intrusions. The biomarker results suggested that Irati Formation was deposited under marine anoxic depositional environment with stratification of water column and high salinity. Maturation parameters and the presence of unsaturated compounds also confirm the low degree of thermal evolution for the most of samples. The comparison of the geochemical parameters of Irati extracts and the tar sands of Piramboia formation revealed a good correlation.

SUMÁRIO

Capítulo 1: INTRODUÇÃO 1
1.1. Motivação 1
1.1. Objetivos 1
1.1. Apresentação 2

Capítulo 2: CONTEXTO GEOLOGICO: A BACIA DO PARANÁ 3
2.1. Localização e estratigrafia 3
2.2. Sistemas petrolíferos. 9
2.2.1. Sistemas petrolíferos da Bacia do Paraná. 11

Capítulo 3: A FORMAÇÃO IRATI 18
3.1. Introdução 18
3.2. Ambiente deposicional e levantamento geoquímico 20
3.3. Importância econômica 24

Capítulo 4: FUNDAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS E OLEOS A FORMAÇÃO IRATI 25
4.1. Carbono Orgânico Total 25
4.2. Pirólise de Rock Eval 25
4.3. Marcadores Biológicos 28
4.3.1. Biomarcadores Acíclicos 29
. 4.3.1.1.Alcanos Lineares 29
4.3.1.2. Isoprenóides Acíclicos 30
4.3.2. Biomarcadores Cíclicos 32
4.3.1.1. Terpanos bi, tri,tetra e pentacíclicos 32
4.3.1.2. Esteranos 38
4.4. Parâmetros Geoquímicos Moleculares 42

Capítulo 5: MATERIAIS E MÉTODOS 47
5.1. Amostrgem 47
5.1.1. Descrição dos pontos de coleta de amostras 47
. 5.2. Procedimento Experimental 57

5.2.1. Tratamento do Material 57
5.2.2. Análises Geoquímicas..... 59
5.2.2.1. Carbono Orgânico Total (COT) 59
5.2.2.2. Pirólise de Rock Eval 59
. 2.2.2.3. Extração 59
2.2.2.4. Fracionamento por Cromatografia Líquida 6-
2.2.2.5. Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas 61

Capítulo 6: RESULTADOS 62
6.1. Carbono Orgânico Total..... 62
6.2. Pirólise de Rock Eval 64
6.3. Cromatografia Líquida 65
6.4. Análise de Biomarcadores por CG-EM 65
6.4.1. Alcanos lineares e isoprenóides 66
6.4.2. Terpanos Bicíclicos..... 68
6.4.3. Terpanos Tricíclicos, Tetracíclicos e pentacíclicos 70
6.4.4. Esteranos e Diasteranos 78
6.4.5. Diasterenos..... 80
6.4.6. Hopenos 82

Capítulo 7: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 85
7.1. Carbono Orgânico Total..... 85
7.2. Pirólise de Rock Eval 86
7.3. Cromatografia Líquida 93
7.4. Interpretação do paleoambiente deposiconal por meio de biomarcadores..... 95
7.5. Avaliação do grau de evolução térmica a partir da análise de biomarcadores..... 104
7.5..1 Avaliação do grau evolução térmica através da correlação entre os diferentes parâmetros geoquímicos 108
7.6. Correlação geoquímica entre os folhelhos da Formação Irati e o de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia..... 113

Capítulo 8: CONCLUSÕES 118

Capítulo 9: RECOMENDAÇÕES 121

Capítulo 10: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 122

ANEXOS 131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Mapa de localização da Bacia do Paraná (MILANI *et al*.,1997) 4

Figura 2.2: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani *et al*., 1998) 5

Figura 2.3: Esquema mostrando os elementos de um sistema petrolífero hipotético (MAGOON e DOW, 1994) 10

Figura 2.4: (a) Cromatograma de íons totais; (b) Cromatograma de massas *m/z* 191; (c) cromatograma de massas *m/z* 217 para os folhelhos de Irati (SOARES, 2005) 14

Figura.2.5: Ocorrências mais expressivas de exsudações no Estado de São Paulo (modificado de Andrade & Soares *in* Thomaz Filho, 1982 16

Figura.2.6: Esquema da migração de óleo na ocorrência de Anhembi – SP (modificado de Thomaz Filho, 1982) 16

Figura.3.1: Mapa de afloramento da Formação Irati (CHAVES et al,1988) 19

Figura 4.1: Ciclo de análises e exemplo obtido através da pirólise de Rock Eval (Modificado de TISSOT e WELTE,1984) 28

Figura 4.2: Estrutura molecular do *n*-alcano ($C_{26}H_{32}$) 29

Figura 4.3: Unidade isoprênica 30

Figura 4.4:Estruturas moleculares do pristano e fitano 31

Figura 4.5:. Estruturas moleculares dos terpanos bicíclicos drimano, eudesmano e cadinano e fragmentação do íon *m/z* 123 32

Figura 4.6: Estrutura e clivagem dos terpanos tricíclicos 33

Figura 4.7: Estrutura molecular do terpano tetracíclico C_{24} 34

Figura 4.8. Estruturas moleculares dos compostos gamacerano e oleanano 35

Figura 4.9: Estruturas moleculares, sistema de numeração e íons característicos dos hopanóides 36

Figura 4.10: Transformações diagenéticas do bacteriohopanotetrol (PETERS e MOLDOWAN, 1993) 37

Figura 4.11: Estruturas moleculares dos compostos 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano 38

Figura 4.12: Estruturas de esteranos (C27-C30) (WAPLES e MACHIHARA, 1991;PETERS *et a*l., 2005) 39

Figura 4.13: Transformações diagenéticas dos esteranos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). 40

Figura 4.14: Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos do esteranos 40

Figura 4.15: Estrutura molecular dos diasteranos 41

Figura 5.1: Mapa do local de amostragem 47

Figura 5.2: (a) Foto ilustrativa de um afloramento do Membro Assistência da Formação Irati (Mineração Bonaza); (b) Foto ilustrativa ampliada mostrando a intercalação de folhelhos e calcários 50

Figura 5.3: Foto ilustrativa da faixa de afloramento da Formação Irati pertencente a Mineração Calgi (Saltinho-SP) 51

Figura 5.4: Foto ilustrativa da faixa de afloramento da Formação Irati pertencente a Mineração Partezani (Assistência-SP) 52

Figura 5.5: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na Mineração Cruzeiro (Saltinho-SP) 53

Figura 5.6: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na Pedreira da Mineração VITTI (Saltinho-SP)..... 54

Figura 5.7: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na pedreira da Mineração VITTI (Olegário-SP) 55

Figura 5.8: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na pedreira da Mineração Stavias (Rio Claro-SP) 54

Figura 5.9 Fluxograma ilustrando os processos analíticos para a caracterização geoquímica das amostras de folhelhos da Formação Irati 57

Figura 6.1: Cromatograma de massas *m/z* 85 da amostra BON-01 considerado representativo das amostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati..... 57

Figura 6.2: Espectro de massas dos compostos pristano e fitano determinados através da CG-EM na amostra BON-01 (representativa das amostras da Formação Irati) 67

Figura 6.3: Cromatograma de massas *m/z* 123; espectro de massas correspondente aos picos C_{15} (drimano) e C_{16} (homodrimano) respectivamente (amostra BON-01) ..... 69.

Figura 6.4: Cromatograma de massas *m/z* 191 das amostras BON-01 (a), CRU-02(b) e PAR-01(c) mostrando os terpanos identificados por CG-EM. (ver legenda para identificação dos compostos na tabela 6.7) 71

Figura 6.5: Cromatograma de massas *m/z* 191 mostrando os Terpanos tricíclicos detectados na amostra BON-01, considerada como representativa das amostras do folhelhos da Formação Irai analisadas 70

Figura 6.6: Espectro de massas correspondente ao terpano tricíclico em C_{20}..... 72

Figura 6.7: Espectro de massas do terpano tetracíclico C_{24} 73

Figura 6.8: (A) Cromatograma de massas *m/z* 191 da amostra CRU-02 ilustrando a faixa de retenção dos compostos não identificados nas amostras analisadas; (B) Espectro de massas do composto X (não identificado)..... 74

Figura 6.9: (A) Comparação da distribuição dos terpanos (cromatograma de massas *m/z* 191) em amostra de poço da literatura (ARAÚJO, 2001) com amostra de extrato de rocha analisada neste estudo: (a) Cromatograma de massas *m/z* 191 ilustrando as abundâncias dos terpanos no poço PL-13-SP (ARAÙJO, 2001); (B) Cromatograma de massas *m/z* 191 ilustrando as abundâncias dos terpanos para a amostra CRU-01 74

Figura 6.10: (: Cromatograma de massas *m/z* 217 da amostra BON-01 considerado representativo das ostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati..... 78

Figura 6.11: Espectro de massas dos 5α(H), 14α(H), 17α(H) (20R) colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano 80

Figura 6.12: Cromatograma de massas *m/z* 257 da amostra OLE-02 considerados representativo das amostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati 81

Figura 6.13:Espectro de massas dos biomarcadores 13β(H),-Diacolest-16,17-eno 20S e 13α(H),17β(H)-etildiacolest-16,17-eno 20R 82

Figura 6.14: Cromatograma de massas *m/z* 367 da amostra BON-01 considerado representativo das ostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati..... 83

Figura 6.15: Espectro de massas para os 17α (H), 21β(H) – hopenos em C30, C31, C32 e C33 respectivamente 84

Figura 7.1: Diagrama do tipo Van Krevlen de rocha da Formação Irati da Borda leste da Bacia do Paraná..... 87

Figura 7.2: Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores índice de Hidrogênio (IH) medidos nas amostras de rocha da Formação Irati da Borda este da Bacia do Paraná..... 88

Figura 7.3: Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores de potencial gerador (S2) medidos nas amostras de rocha da Formação Irati da borda leste da Bacia do Paraná 91

Figura 7.4: Gráfico mostrando a relação entre o índice de produção (IP) e os valore de temperatura máxima (Tmax) paras as amostras de rochas da Formação Irati da Borda leste da Bacia do Paraná analisadas através da pirólise de Rock-Eval..... 91

Figura 7.5: Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos em amostras de folhelhos da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná..... 94

Figura 7.6: Correlação entre os parâmetros indicadores de ambiente deposiconal salino i-C_{25} / nC22 para as amostras de rocha da Formação Irati 98

Figura 7.7: Correlação entre os parâmetros indicadores de ambiente deposiconal salino pristano/fitano (P/F) e gamacerano/α(H),β(H) hopano C_{30} (G/$\alpha\beta H_{30}$)referente as amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo 99

Figura 7.8: Cromatograma de massas *m/z* 191 da amostra BON-01 considerado representativo das amostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati, ilustrando elevada proporção relativa do homopano C_{34}. 100

Figura 7.9: Diagrama triangular mostrando a proporção relativa dos esteranos regulares 5α (H), 14α(H), 17α(H) 20R em C_{27}, C_{28} e C_{29} 101

Figura 7.10 Correlação entre os parâmetros indicadores de aporte de matéria orgânica de origem terrestre: homodrimano C15 (S)/ αβ hopano C30 e Tetracíclico C24/ αβ hopano C30 referente às amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo. 103

Figura 7.11; (a) Correlação entre os parâmetros indicadores de aporte de matéria orgânica de origem terrestre: homodrimano C15 (S)/ αβ hopano C30 e Tetracíclico C24/ αβ hopano C30 referente às amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo, porém com a ausência das amostras alteradas termicamente pela influência de rochas intrusivas ígneas. 101

Figura 7.12: Correlação dos parâmetros de maturação térmica (αα /(αα+ββ) C29 *(m/z* 217) e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas. 101

Figura 7.13: Correlação dos parâmetros de maturação térmica H_{32} (S/(S+R) *(m/z* 191) e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217) para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas. 110

Figura 7.14: Correlação dos parâmetros de maturação térmica Ts/Tm e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217), para as amostras de folhelhos da Formação Irati. 111

Figura 7.15: Cromatograma de massas *m/z* 367 da amostra BON-01, ilustrando a abundância dos homohop-17(21)-enos considerado representativo das amostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati 112

Figura 7.16: Cromatograma de massas *m/z* 257 da amostra BON-01, ilustrando a abundância dos diasterenos considerado representativo das amostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati 113

Figura 7.17: Correlação óleo rocha entre os extratos orgânicos da Formação Irati e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, representados pelos cromatogramas de massas *m/z* 191 das amostras BE-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Pirambóia), e BON-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Irati), respectivamente. 115

Figura 7.18: Correlação óleo rocha entre os extratos orgânicos da Formação Irati e os arenitos asfaltemos da Formação Pirambóia, representados pelos cromatogramas de massas *m/z* 217 das amostras BE-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Pirambóia), e BON-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Irati), respectivamente. 116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Lista das amostras coletadas com as respectivas identificações e localizações das Minerações 48

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos através das análises de COT e Pirólise de Rock-Eval para os folhelhos Irati 63

Tabela 6.2: Percentagem de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO; razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos dos extratos de rocha obtidos através da cromatografia líquida..... 64

Tabela 6.3: Biomarcadores e seus íons característicos monitorados através da CG-EM..... 65

Tabela 6.4: Alcanos lineares e isoprenóides identificados no cromatograma de massas *m/z* 85 da fração de hidrocarbonetos saturados dos extratos orgânicos 66

Tabela 6.5: Terpanos bicíclicos identificados nas amostras através de CG-EM..... 68

Tabela 6.6: Terpanos tricíclicos detectados através do cromatograma de massas *m/z* 191... 72

Tabela 6.7: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 191 para as amostras analisadas. 77

Tabela 6.8: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 217 para as amostras analisadas 79

Tabela 6.9: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 257 para as amostras analisadas 81

Tabela 10: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 367 para as amostras analisadas. 81

Tabela 7.1: Os parâmetros para avaliação do grau de evolução térmica de rochas geradoras segundo PETERS & MOLDOWAN (1993). 92

Tabela 7.2: Parâmetros geoquímicos para interpretação paleoambiental utilizados nesse estudo 97

Tabela 7.3: Parâmetros de maturação térmica para os folhelhos da Formação Irati analisados neste estudo..... 105

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

A Formação Irati, desde o século XIX, tem sido objeto de diversos trabalhos técnicos e científicos. Com o advento da exploração de folhelhos betuminosos no início do século XX e, em seguida, da exploração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, a realização deste tipo de trabalho revestiu-se adicionalmente de uma grande importância econômica.

Entretanto, apesar da grande quantidade de estudos desenvolvidos, ainda há carência no entendimento do processo de geração e migração de petróleo na bacia. Especificamente na borda leste da bacia, a compreensão da gênese das ocorrências de arenitos asfálticos, geralmente atribuídas às rochas geradoras presentes na Formação Irati, passa necessariamente por um melhor entendimento dessas geradoras.

1.2.Objetivos

- Caracterização geoquímica e avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Irati em afloramento da borda lesta da Bacia do Paraná.
- Reconstrução das condições gerais de deposição sobre as variações na matéria orgânica sedimentar e no potencial gerador de hidrocarbonetos.
- Avaliação do efeito térmico de intrusões ígneas sobre os processos de maturação da matéria orgânica e geração e expulsão do petróleo, através da análise comparativa das amostras coletadas em regiões próximas a diques de diabásio.
- Correlação dos hidrocarbonetos gerados pelos folhelhos betuminosos da Formação Irati com o óleo exsudado nas ocorrências de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia

1.3. Apresentação

O trabalho será apresentado em oito capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, apresentando o objetivo e a motivação do trabalho. No segundo capítulo apresenta-se uma breve descrição sobre o contexto geológico da área de estudo. No terceiro, um detalhamento sobre a Formação Irati. No quarto, Fundamentos de caracterização geoquímica orgânica de rochas e óleos. O quinto capítulo se refere aos materiais e métodos utilizados nesse trabalho. O sexto e o sétimo apresentam-se os resultados e discussões, respectivamente. Por último, o capítulo oito se refere a conclusão do trabalho.

Capítulo 2: CONTEXTO GEOLÓGICO: A BACIA DO PARANÁ

2.1. Localização e Estratigrafia

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas. Localizada na porção sudeste do continente sul-americano, ocupa uma área de 1.600.000 Km^2 (Figura 2.1). A porção situada em território brasileiro apresenta cerca de 1.100.000 Km^2, compreendendo os estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás. O restante está distribuído pelo Paraguai, Uruguai e Argentina. O seu nome deriva do Rio Paraná, que corre paralelo ao seu eixo maior, numa direção NE-SO, por cerca de 1500 Km, até defletir numa direção E-O, cruzando o Arco de Assunção e formando a fronteira entre Paraguai e Argentina.

A bacia possui uma forma alongada na direção NNE-SSO (1.750 Km de comprimento) com uma largura média de 900 Km. Dois terços da porção brasileira (734.000 Km^2) são cobertos por derrames de lava basáltica de idade Jurássica-Cretácea, que podem atingir até 1.700 m de espessura, e o restante é representado por um cinturão de afloramentos em torno da capa de lavas, onde podem ser observados os diversos pacotes sedimentares que preenchem a bacia (ZALÁN *et al*., 1990).

Várias classificações litoestratigráficas têm sido propostas para a Bacia do Paraná tentando descrever e representar o empilhamento de suas rochas e a sua evolução. A primeira coluna estratigráfica foi definida em 1908 por WHITE, precursor dos estudos estratigráficos da bacia. A partir daí foram realizados diversos trabalhos que abordaram a estratigrafia da bacia sob diferentes pontos de vistas (*e.g*. SCHENEIDER, 1974; ZÁLAN, 1990; e MILANI, 1997). Neste estudo foi adotada a carta estratigráfica proposta por MILANI (1998), mostrada na figura 2.2.



Figura 2.1: Mapa de localização da Bacia do Paraná

TEMPO (Ma)	PERÍODO	ÉPOCA	IDADE	SUPERSEQ.	LITOESTRATIGRAFIA Grupo/Formação/Membro NW LITOLOGIA SE

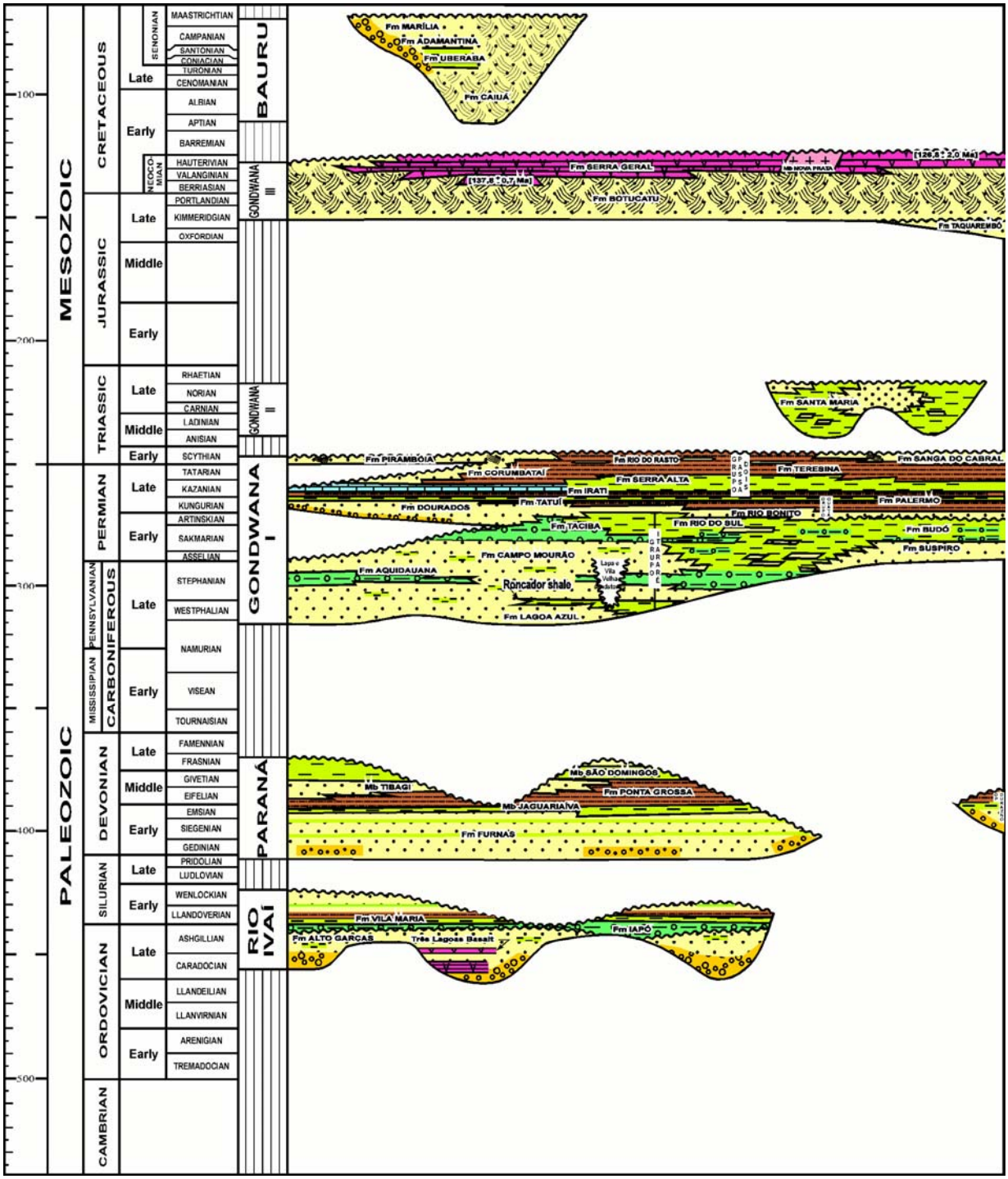


Figura 2.2: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná (MILANI *et al.*, 1997).

De acordo com MILANI (1997), o registro sedimentar da Bacia do Paraná pode ser subdividido em seis supersequências limitadas por discordâncias regionais: Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Cretáceo). Estas supersequências constituem o registro preservado de sucessivas fases de subsidência e deposição, interrompidas por períodos de erosão em ampla escala. Cada seqüência tem sua evolução condicionada por fatores particulares em termos de clima e tectônica (MILANI, 1997).

Supersequência Rio Ivaí

A supersequência Rio Ivaí de idade Ordoviaciana a Siluriana compreende as Formações Alto Garças na base, Iapó e Vila Maria no topo (Figura 2.2). Ocorre em grande parte da bacia, assentando-se discordantemente sobre as rochas do embasamento cristalino Pré-Cambriano.

É composta por conglomerados basais, e sobreposto a estes, arenitos continentais/marinhos, diamicitos glaciais, folhelhos marinhos transgressivos e arenitos marinhos regressivos, caracterizando um grande ciclo transgressivo-regressivo (ASSINE *et al*., 1998).

Supersequência Paraná

O pacote sedimentar Devoniano da bacia é representado pela supersequência Paraná que compreende as formações Furnas e Ponta Grossa (Figura 2.2). A Formação Furnas é composta por arenitos brancos a amarelados, médios a grossos, por vezes conglomeráticos (MILANI, 1997). A Formação Ponta Grossa, por sua vez, é constituída por três membros, sendo o inferior de idade Emsiana, representando um evento de inundação máxima dentro do ciclo de sedimentação Devoniana. O segundo (porção

média da unidade), de idade Eifeliana, é uma seção regressiva de arenitos deltaicos que progradaram da borda nordeste da bacia. O terceiro membro compreende um pacote sedimentar de folhelhos de idade Givetiana a Frasniana, (MILANI, 1997).

Supersequência Gondwana I

No Eocarbonífero, a Bacia do Paraná sofreu um dos episódios de maior instabilidade em sua evolução. Uma conjunção de fatores climáticos e tectônicos atuantes sobre ampla área da parte meridional do Supercontinente Gondwana, inibiu a sedimentação desta área durante um longo período, dando origem ao maior hiato no registro litológico da bacia. A supersequência Gondwana I depositou-se sobre esta grande discordância regional (Figura 2.2). Possui o maior volume de rochas sedimentares da bacia, com uma espessura que chega a atingir 2500 metros (MILANI *et al*., 1997), e compreende os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois.

O Grupo Itararé, depositado sob condições glaciais, é dividido nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba. A Formação lagoa Azul é constituída por arenitos, siltitos, lamitos; a Formação Campo Mourão é constituída predominantemente de arenitos, ocorrendo localmente folhelhos, siltitos e lamitos; e a Formação Taciba é constituída por folhelhos com intercalações arenosas.(ASSINE *et al.,* 1994).

Após o período glacial ocorreu uma fase marinha transgressiva, representada pelo grupo Guatá que compreende as formações Rio Bonito e Palermo (Figura 2.2). A Formação Rio Bonito é constituída por uma seção arenosa basal, seção média argilosa e uma superior areno-argilosa. A Formação Palermo é constituída por siltitos e siltitos arenosos, representando a inundação máxima da supersequência Gondwana I como um todo (MILANI *et al*., 1998). Durante o intervalo de tempo em que foram depositadas as Formações Palermo e Rio Bonito, foi acumulado na porção centro-oeste da bacia um espesso pacote arenoso denominado de Formação Dourados, constituída de arenito de grosso a muito fino, siltitos, folhelhos e calcário (Figura 2.2).

Em seguida, depositaram-se os sedimentos do Grupo Passa Dois, compostos pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro / Sanga do Cabral. A Formação Irati, de idade Kazaniana (Neopermiano), é representada por folhelhos, calcários, e

folhelhos betuminosos. Esta formação, objeto de estudo deste estudo, será analisada com maior detalhe no capítulo 3. Após a deposição da Formação Irati, seguiu-se, a deposição por decantação dos folhelhos da Formação Serra Alta, passando a uma seção predominantemente pelítica com estruturas relacionadas à ação de marés, representada pela Formação Teresina. Por fim, ocorre a deposição da Formação Rio do Rastro/Sanga do Cabral, que é constituída por lobos deltáicos, pelitos lacustres, arenitos eólicos e raros depósitos fluviais (MILANI, 1997)

Supersequência Gondwana II

É uma unidade de ocorrência restrita (Figura 2.2), presente somente na porção sul da bacia do Paraná, no estado do Rio Grande do Sul e no norte do Uruguai. É caracterizada por depósitos lacustre-fluviais incluindo conglomerados arenitos, e folhelhos, com camadas de gipsita e "*calcrete*", exibindo uma fauna abundante de répteis e mamíferos de metade do Neotriássico. Compreende apenas a Formação Santa Maria (MILANI *et al.*, 1998).

Supersequência Gondwana III

Engloba as Formações Botucatu e Serra Geral (Figura 2.2). A Formação Botucatu compreende um extenso campo de dunas que cobriu a bacia durante o Jurássico. Já a Formação Serra Geral representa o mais volumoso episódio de extravasamento intercontinental de lavas do planeta. Esta manifestação magmática, registro dos estágios precoces da ruptura do Gondwana (Eo-Cretáceo) e a abertura do Atlântico Sul, resultou no empilhamento de até 2000 metros de basalto sobre os sedimentos da Bacia do Paraná e a intrusão generalizada de diques e soleiras. Na porção basal da Formação Serra Gerais, os arenitos eólicos da Formação Botucatu intercalam-se com as lavas (MILANI *et al.*, 1994)

Supersequência Bauru

Segundo Milani (1997) a Supersequência Bauru (Figura 2.2) corresponde uma unidade predominantemente arenosa relacionada a um contexto deposicional que envolve ambientes alúvio-fluviais (Grupo Bauru) e eólicos (Grupo Cuiabá). Esta unidade atinge uma espessura de até 250 metros (MILANI *et al*., 1997).

2.2. Sistemas Petrolíferos

MAGOON e DOW (1994) definiram sistema petrolífero como um "*sistema natural que abrange um gerador ativo e o petróleo a este relacionado, incluindo todos os elementos essenciais e os processos necessários para a formação de acumulações.*"

Os *elementos essenciais* incluem: rocha geradora de petróleo, rocha reservatório, rocha selante, rochas de sobrecarga e trapa; os *processos* incluem: formação da trapa e geração, migração, acumulação e preservação do petróleo. Para a existência de um sistema petrolífero é fundamental a ocorrência dos elementos e processos essenciais de forma adequada no tempo e no espaço.

Uma *rocha geradora* deve possuir matéria orgânica (querogênio) em quantidade e qualidade adequada, bem como ter sido submetida ao estágio de evolução térmica necessária para a degradação do querogênio. É aceito de um modo geral que deva conter um mínimo de 0,5 a 1,0% de teor de carbono orgânico total (COT, em peso). O tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada nesta rocha e do estágio de evolução térmica. Matérias orgânicas derivadas de vegetais superiores tendem a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre, tende a gerar óleo (TISSOT e WELT, 1984).

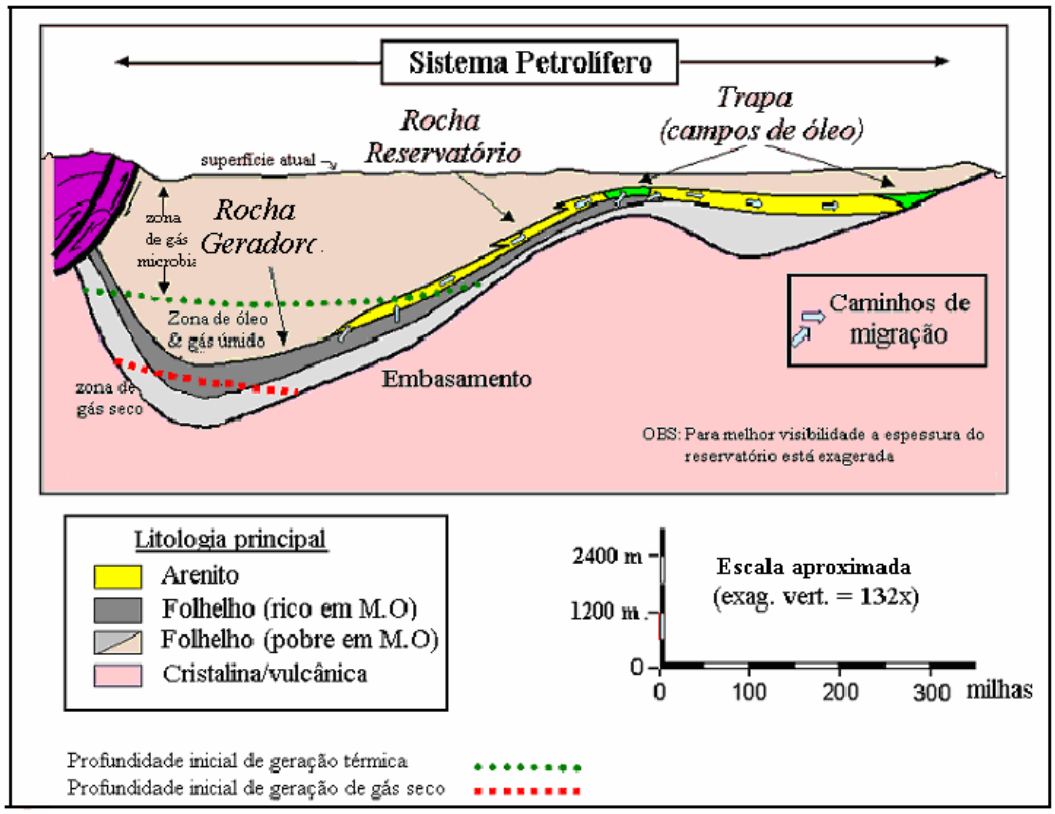


Figura 2.3: Esquema mostrando os elementos de um sistema petrolífero hipotético (MAGOON e DOW, 1994)

O petróleo é acumulado em rochas denominadas *reservatórios*. Essas rochas possuem porosidade e permeabilidade (efetivas) que permite a produção do petróleo (óleo e gás) até a superfície. O petróleo é retido em rochas denominadas *selantes*, que são rochas de baixa permeabilidade associada com alta pressão capilar, de modo a impedir o escape do petróleo.

Caso estejam associadas adequadamente (estrutural ou estratigraficamente), rochas selante e reservatórios, formam a *trapa*, situações geológicas em que o arranjo espacial dessas rochas possibilita a acumulação de petróleo. Para que seja possível a formação de uma jazida petrolífera, é fundamental que a formação da trapa seja contemporânea ou anteceda os processos de geração e migração de petróleo.

O processo de *geração* de petróleo ocorre através de uma série de reações termoquímicas, que dependem da maturação térmica (função da temperatura e tempo geológico) e que transformam o querogênio em óleo ou gás. O petróleo gerado nessas

rochas é expulso da rocha geradora *(migração primária*), e se desloca através do meio poroso até as trapas (*migração secundária*) (TISSOT e WELT, 1984).

A relação genética entre a rocha geradora e o petróleo é fundamental para a definição de um sistema petrolífero. Essa relação pode ser comprovada por meio da correlação geoquímica entre a matéria orgânica presente na rocha geradora matura e o petróleo. Segundo MAGOON E DOW (1994), um sistema petrolífero pode ser determinado com três níveis de certeza:

- *Conhecido*: é aquele onde existe uma boa correlação geoquímica entre a rocha geradora e as acumulações de petróleo. É representado pelo símbolo (!)
- *Hipotético*: a informação geoquímica demonstra a existência de uma rocha geradora, mas não existe correlação geoquímica entre a mesma e as acumulações de petróleo. É representado pelo símbolo (.)
- *Especulativo*: a existência da rocha geradora é baseada apenas em evidências geológicas e/ou geofísicas. É representado pelo símbolo (?)

Segundo MAGOON e DOW (1994), um sistema petrolífero é designado pelo nome da rocha geradora, seguido pelo nome da rocha reservatório principal, ou seja, do reservatório que contém o maior volume de hidrocarbonetos, e finalmente, pelo símbolo indicativo do nível de certeza.

2.2.1. Sistemas Petrolíferos da Bacia do Paraná

Rochas geradoras

Os estudos geológicos e geoquímicos realizados ao longo das últimas décadas levaram à identificação de dois intervalos como os principais geradores de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná: os folhelhos Devonianos da Formação Ponta Grossa, o os folhelhos neo-Permianos da Formação Irati (MILANI *et al*., 1998).

A Formação Ponta Grossa é constituída por folhelhos, folhelhos siltosos e siltitos localmente carbonosos, fossilíferos e micáceos com intercalações de arenitos cinza-claros (SCHENEIDER *et al*., 1974). O teor de carbono orgânico varia de 1 a 3% com

média de 0,5%, com predominância de matéria orgânica de origem marinha e/ou mista na porção oeste da bacia, e de origem continental na parte leste (ZÁLAN *et al*. 1990,GOULART e JARDIM, 1982).

Os folhelhos desta formação apresentam potencial conhecido para gás e condensado. Estudos geoquímicos mostram que esta formação alcança níveis supermaturos em grande parte da Bacia (GOULART e JARDIM, 1982; ZÁLAN, 1990) . O valor do potencial gerador de hidrocarbonetos (S_2), alcança um máximo de 6,6 Kg HC/Ton de rocha, e baixos valores determinados para o Índice de hidrogênio (IH) são decorrentes provavelmente ao elevado nível de evolução térmica, que foi confirmado através do uso de reflectância de vitrinitas e técnicas de alteração térmica (ZALÁN *et al.,* 1990). Um dos principais reservatórios de gases oriundos desta formação é constituído pelos arenitos Grupo Itararé, sendo este selado por uma soleira de diabásio. A composição química do gás recuperado neste reservatório (porção Leste do estado de São Paulo) é composta aproximadamente por: 85,3% de metano, 5% etano, 2,7% propano, 1,61% isobutano, 1,23% butano, 0,3% isopentano, 0,53% pentano, 2,4% nitrogênio e 0,86% dióxido de carbono (ZALÁN *et al.,* 1990).

A Formação Irati apresenta folhelhos muito ricos em matéria orgânica amorfa, propiciando desta forma a geração de hidrocarbonetos líquidos. Estudos geoquímicos revelam que o teor de carbono orgânico total nesta formação varia de 0,1 a 23%, com média de cerca de 2%. O potencial de geração de hidrocarbonetos (S2) alcança valores de 100 – 200 mgHC/g de rocha. Análises de petrografia orgânica e índices de hidrogênio revelam dominância de matéria orgânica do tipo I, algálica e liptinítica. (ZÁLAN *et al*., 1990). Os maiores índices estão associados aos folhelhos betuminosos do membro Assistência, localizado na parte leste da bacia (GOULART e JARDIM, 1982; ZALÁN *et al.,* 1990). A Formação Irati apresenta de modo geral, baixo grau de evolução térmica, com exceção do depocentro da bacia, onde pode ter alcançado o início da janela de geração, e das regiões onde sofreram o feito térmico de intrusões ígneas (GOULART e JARDIM, 1982).

A característica dos hidrocarbonetos gerados pela Formação Irati, recuperado na Formação Rio Bonito (poços na região sul do estado do Paraná) é de óleo pesado com grau API na faixa de 22° a 33°, acidez menor que 0,22 mg KOH/g e teor de enxofre entre 0,2% a 9% (ZÁLAN *et al*., 1990). Para confirmação da origem desses

hidrocarbonetos os autores realizaram uma correlação geoquímica (óleo-rocha) através da análise de biomarcadores onde sugeriram a Formação Irati como rocha geradora. Os cromatogramas obtidos mostraram elevada proporção de isoparafinas em relação as *n*-parafinas com elevada concentração dos isoprenóides pristano e fitano. Baixas abundâncias dos compostos terpanos e esteranos; presença de gamacerano e elevada abundancia do hopano C_{30}.

Varias caracterizações geoquímicas através da análise de biomarcadores já foram realizadas para a Formação Irati (ZÁLAN *et al*., 1990; C CORREA DA SILVA *et al*.,1990; SANTOS NETO, E. V. 1993; ARAÚJO, 2001).

A figura 2.4 mostra os perfis de distribuição para as n-parafinas, terpanos e esteranos para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas por SOARES, 2005.

Os arenitos asfálticos (estado de São Paulo) contem hidrocarbonetos que também foram interpretados como sendo de origem dos folhelhos de Irati. A característica do óleo recuperado nesta região é de 3% de conteúdo de enxofre, e 5° API. Como encontram-se em superfície, se apresentam biodegradados e quimicamente alterados. Os perfis cromatográficos para esses óleos mostram ausência de n-parafinas e isoprenóides com abundancia de biomarcadores relativamente alta (ZÁLAN *et al*., 1990).

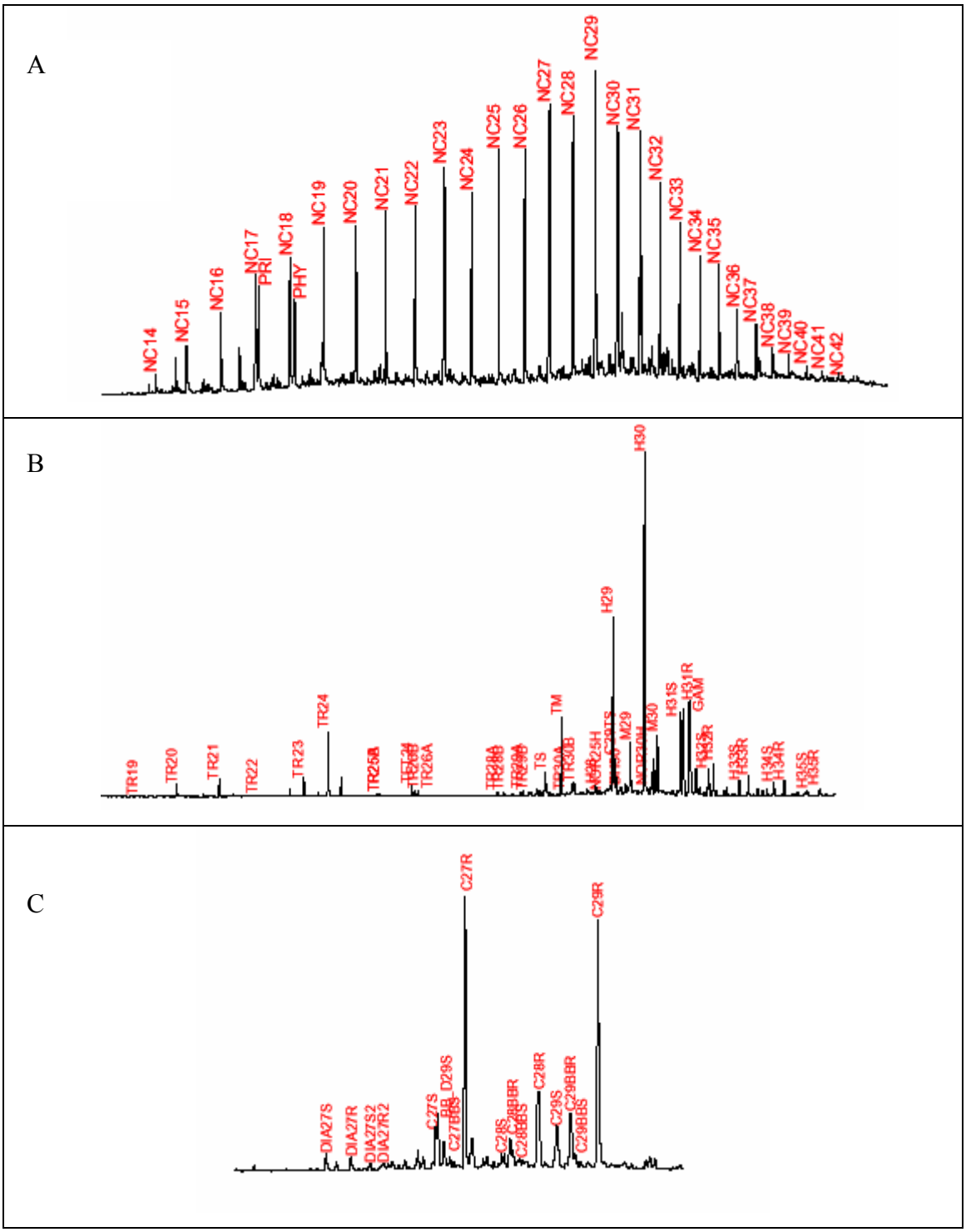


Figura 2.4: (a) Cromatograma de íons totais; (b) Cromatograma de massas *m/z* 191; (c) cromatograma de massas *m/z* 217 para os folhelhos de Irati (SOARES, 2005)

Rochas Reservatório

Há ocorrência de hidrocarbonetos produzidos pelos geradores Irati e Ponta Grossa em diversos reservatórios da Bacia. Na Formação Rio Bonito, Pirambóia e Formação Palermo, por exemplo, ocorre a presença de hidrocarbonetos migrados da Formação Irati, enquanto na Formação Itararé e Furnas os hidrocarbonetos são de origem da Formação ponta Grossa. Em conseqüência destas ocorrências, há controvérsias na literatura para a determinação dos sistemas petrolíferos da Bacia, pois diversos autores não seguem os conceitos determinados por MAGOON e DAW (1994), onde definem que o principal reservatório é aquele que possui maior volume de óleo *in place*. Assim, acabam identificando vários sistemas petrolíferos ocorrentes na Bacia.

Em termos de volume, a principal ocorrência de óleo oriunda da Formação Irati é representada pelos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, região do Anhembi, estado de São Paulo, com volume estimado de 6 milhões de barris de óleo *in place* (THOMAZ FILHO, 1982) (Figura 2.5). Segundo o autor o óleo é caracterizado como pesado, imaturo, de alta viscosidade (aproximadamente 5° API), com médio a alto teor de enxofre (2 a 3% em peso).O mecanismo de trapeamento é tipicamente estrutural, e diques de diabásio atuaram como importantes elementos de migração secundária do óleo (Figura 2.6). Análises geoquímicas através biomarcadores revelam que o óleo recuperado nesta Formação possui dominância de n-alcanos de elevado peso molecular, abundância do composto gamacerano e evidências de biodgradação em algumas amostras (Zálan *et al.,* 1990).

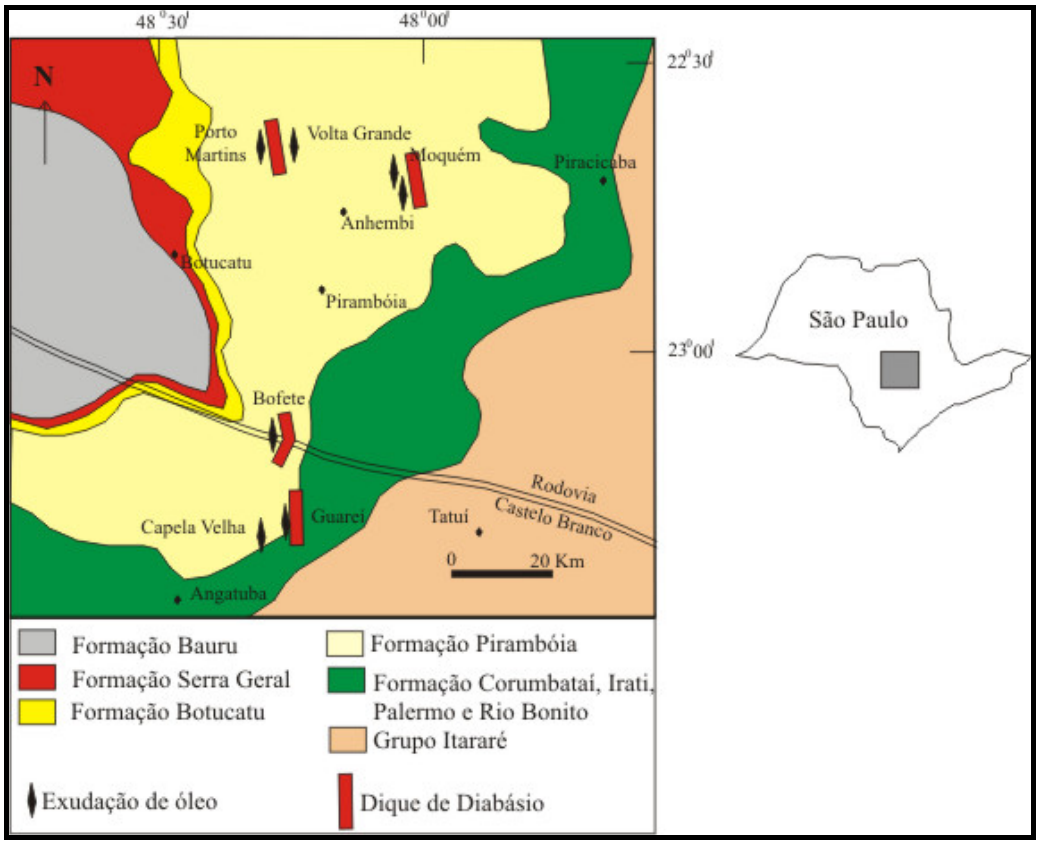


Figura. 2.5 – Ocorrências mais expressivas de exsudações no Estado de São Paulo (modificado de Andrade & Soares *in* Thomaz Filho, 1982).

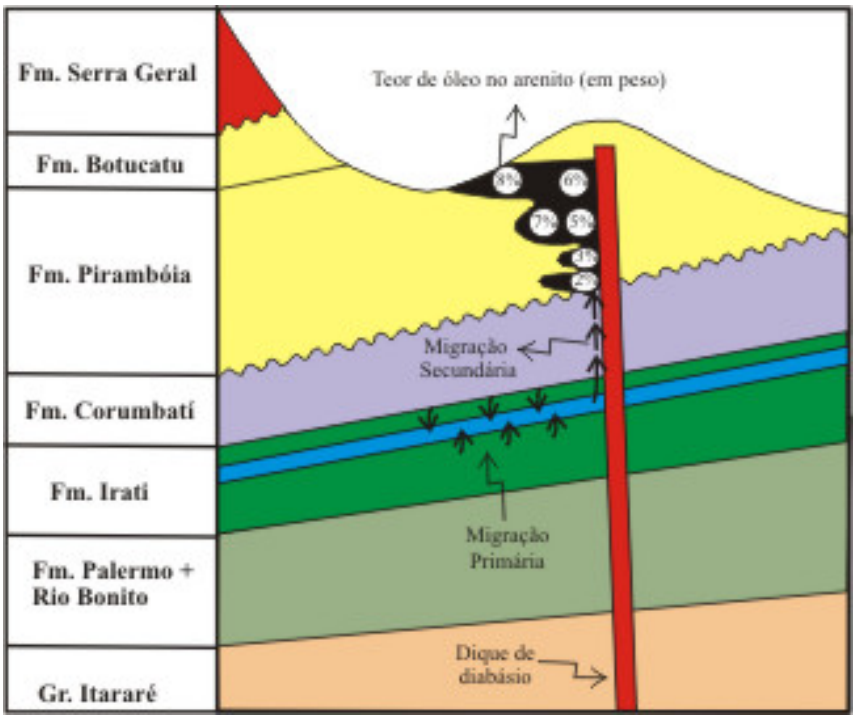


Figura. 2.6 Esquema da migração de óleo na ocorrência de Anhembi – SP (modificado de Thomaz Filho, 1982).

Os arenitos das Formações Rio Ivaí e Furnas (Siluriano) e do Grupo Itararé (Permo-Carbonífero), possuem características de reservatório apenas regulares (porosidades de 6 a 16%), mas suficientes para a produção de gás e condensado, como por exemplo, na acumulação subcomercial de Cuiabá paulista, onde os arenitos do grupo Itararé com 9% de porosidade produziram gás com vazão de 51000m^3 dia. No poço estratigráfico Altônia (calha central da bacia) estes arenitos apresentam-se com 150m de espessura total e porosidades da ordem de 20%. (MILANI *et al*., 1990).

Geração e migração

Durante o Eo-Cretáceo a Bacia do Paraná sofreu intenso magmatismo, tanto na forma de espessos derrames subaéreos quanto em diques e soleiras que foram introduzidas entre os seus pacotes sedimentares. O aquecimento adicional originado por essas intrusões promoveu maturação térmica anômala, colocando em evidência a natureza atípica aos sistemas petrolíferos da Bacia. Nas áreas mais próximas a estas intrusões ocorreu rápido craqueamento da matéria orgânica e expulsão do material volátil, permanecendo como resíduo apenas o material carbonizado. A matéria orgânica foi desta forma alterada localmente, o que provocou o aparecimento de zonas maturas ou mesmo supermaturas em meio a zonas menos evoluídas.

Os estudos realizados na bacia mostram que devido à presença de corpos intrusivos Formação Ponta Grossa alcançou elevados níveis de maturação térmica em grande parte da bacia. Já a Formação Irati encontra-se na sua maioria imatura, com exceção do depocentro da bacia, onde pode ter alcançado o início da janela de geração, e das regiões onde sofreram o feito térmico de intrusões ígneas (GOULART e JARDIM, 1982).

Capítulo 3: A FORMAÇÂO IRATI

3.1 Introdução

A Formação Irati é considerada uma das principais seqüências geradoras de hidrocarbonetos Bacia do Paraná. Em território brasileiro, a área aflorante dessa unidade tem uma forma de um grande "S", que inicia no estado de São Paulo e prolonga-se por aproximadamente 1700 km, continuamente, até a fronteira do Brasil com o Uruguai e Paraguai (Figura 3.1). Constituída principalmente por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica, a Formação Irati também concentra um dos maiores recursos mundiais de folhelho betuminoso (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004).

A Formação Irati corresponde à porção basal do Grupo Passa Dois, estando situada estratigraficamente acima da Formação Palermo (Grupo Guatá) e abaixo da Formação Serra Alta (Grupo Passa Dois). O termo Irati foi usado primeiramente por WHITE (1908), para designar a seqüência de folhelhos com presença de fósseis do réptil *Mesossauros brasilienses,* que aflora na cidade homônima no Estado do Paraná. É constituída por folhelhos e argilitos cinza escuros, folhelhos cinza escuros betuminosos, bem como por siltitos, arenitos e calcários. Ocorre de forma generalizada na bacia, com espessuras da ordem de 130m em superfície, sendo subdividida nos membros Assistência e Taquaral (FULFARO *et al*., 1980; ZÁLAN *et al.,* 1990). O Membro Taquaral ocorre em toda a Bacia do Paraná, apresentando espessuras da ordem de 10m em São Paulo, e de 20 m no Paraná e em Santa Catarina. Este Membro foi proposto para designar uma camada pouco espessa de siltitos argilosos, de coloração cinza-escura, localizada na base da Formação Irati (FÚLFARO *et al*., 1980). O Membro Assistência, por sua vez, apresenta espessura média da ordem de 30m, ocorrendo em toda a Bacia do Paraná. Consiste numa seção de folhelhos cinza escuros e folhelhos pretos pirobetuminosos associados a calcários, por vezes dolomíticos, situados na parte superior da formação (FULFARO *et al*., 1980).

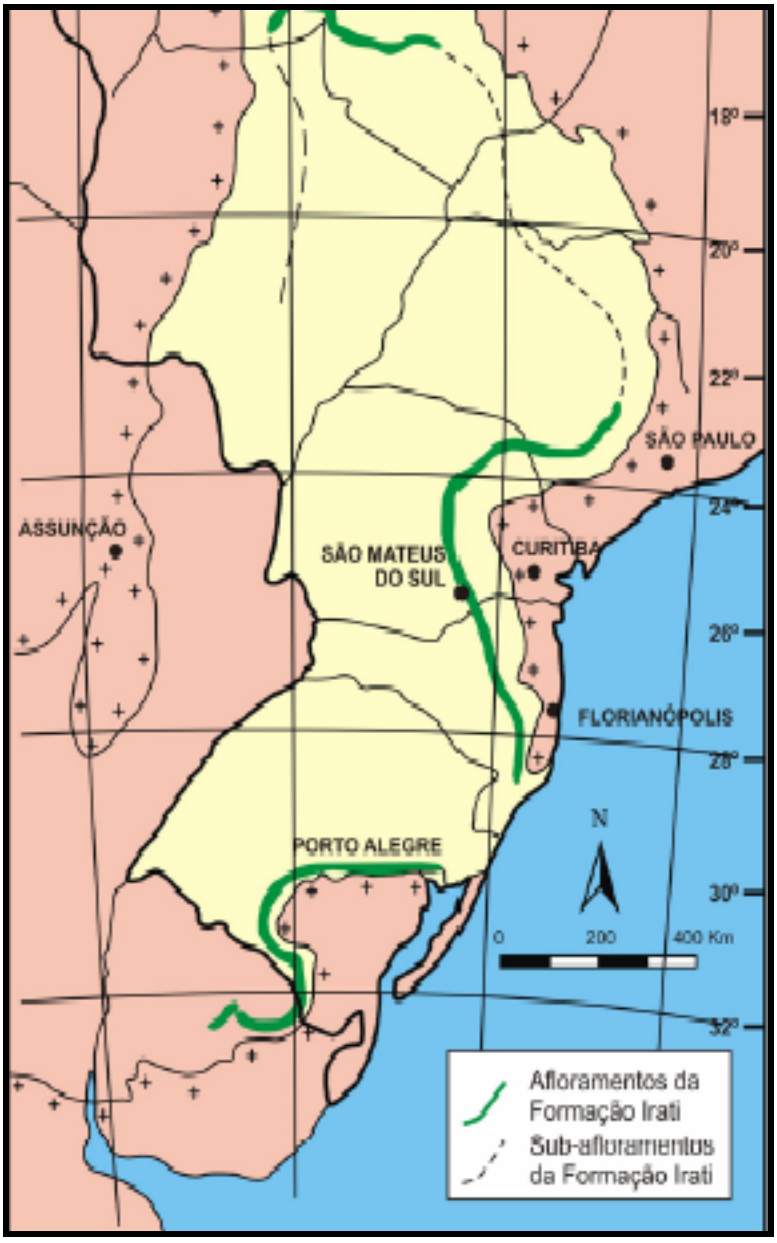


Figura 3.1- Mapa de afloramento da Formação Irati (CHAVES et al,1988)

3.2 Ambiente deposicional e levantamento geoquímico

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

O ambiente de sedimentação da Formação Irati ainda é motivo de controvérsia entre os pesquisadores, não havendo um consenso a respeito do ambiente deposicional. Diversos estudos a este respeito foram realizados ao longo dos anos, com base em análises faciológicas e dados de geoquímica orgânica e inorgânica. Em seguida apresenta-se de forma resumida alguns dos trabalhos de caracterização geoquímica orgânica mais importantes realizados na Formação Irati.

GOULART e JARDIM (1982), utilizando informações obtidas a partir de amostras de poços situados na área de concessão da Paulipetro, avaliaram geoquimicamente toda a área da bacia do Paraná, onde caracterizaram os folhelhos da Formação Irati como sendo constituídos de matéria orgânica amorfa de boa a excelente qualidade para geração, sendo esta de origem marinha e/ou mista nas partes central e oriental da bacia, enquanto que para oeste e noroeste o predomínio é de origem continental. O valor médio dos teores de carbono orgânico total foi estimado em 1%, sendo os menores valores determinados para porção inferior, cuja matéria orgânica é de origem continental, e os maiores valores determinados para a porção superior (maior espessura das geradoras) onde a matéria orgânica é de origem marinha.

Os autores mencionados acima verificaram que a porção leste da bacia se encontra em um estágio imaturo de evolução térmica. Estudos teóricos evidenciaram que o depocentro deve estar na zona de maturidade, podendo ter entrado na janela de óleo ao fim da época de atividade magmática. Em virtude do grande número de rochas

intrusivas, valores de supermaturidade ocorrem dispersos por toda bacia. A avaliação realizada pelos autores, baseada nos modelos teóricos, mostra que vastas áreas da Formação Irati, que não foram totalmente "queimadas" pelas intrusões e que ainda tem um bom potencial gerador, podem ter gerado recentemente ou mesmo estar gerando. Isto explica a freqüência com que são encontradas as geradoras contendo óleo com variados graus de maturação (de acordo com dados cromatográficos) que ainda não migrou.

ZÁLAN *et al*. (1990) caracterizou a Formação Irati como uma das principais rochas potencialmente geradoras de hidrocarbontetos da Bacia do Paraná. Os resultados mostram que o teor de carbono orgânico total (COT) varia de 0,1 a 23,0%, com média de 2%, sendo que os maiores valores foram determinados para o Membro Assistência na porção leste da Bacia. Os índices de oxigênio e hidrogênio, determinados através da pirólise de Rock Eval, mostraram dominância de matéria orgânica do tipo I. O potencial de geração S_2 alcança valores de 273 kg HC/ton de rocha na parte oriental da Bacia, enquanto a oeste estes valores diminuem para zero. Através da análise de biomarcadores os autores verificaram a presença de hidrocarbonetos da classe dos terpanos, como o hopano desmetilado (provavelmente produto da biodegradação do hopano); dominância de norhopano; baixa concentração de diterpanos em relação aos triterpanos; elevada concentração de gamacerano; (caracterizando um ambiente salino de deposição); maior abundância do C_{29} esterano entre os esteranos o que sugere contribuição de matéria orgânica terrestre. Os autores concluíram que a maturação térmica da Formação Irati ocorreu por processo de soterramento normal no depocentro da bacia e pelo calor de rochas intrusivas ígneas, sendo este último mais efetivo.

SANTOS NETO (1993) mostrou que no intervalo estudado (estado de São Paulo) a Formação Irati encontra-se imatura desde que não influenciada pelo calor de rochas intrusivas ígneas. No estudo o autor mostra que o Membro Assistência é o intervalo litoestratigráfico da Bacia do Paraná onde se concentraram as rochas mais ricas em matéria orgânica e com maior potencial gerador de petróleo. Em áreas com pouca ou nenhuma influência térmica de intrusivas, os teores de carbono orgânico total e o potencial gerador de hidrocarbonetos atingem valores médios de 4 a 5% em torno de 26 Kg HC/ton de rocha respectivamente, sendo a matéria orgânica do tipo I e tipo II, representadas por valores de índice de hidrogênio em torno de 500 mg HC/g COT e

valores de índice de oxigênio em torno de 30 mg de CO_2/g de COT. Através da análise cromatográfica de biomarcadores, o autor sugeriu a deposição da Formação em ambiente hipersalino. Tal fato foi evidenciado pela presença de grande proporção relativa de gamacerano em relação aos terpanos, baixas razões pristano/fitano e presença dos isoprenóides iC_{25} e iC_{30}. Foi evidenciado também aporte de matéria orgânica de origem continental devido ao predomínio de esteranos com 29 átomos de carbono.

FERREIRA *et al*. (1994), visando esclarecer a origem dos indícios de óleo e gás na Bacia do Paraná, efetuaram um estudo geoquímico detalhado integrando os dados geoquímicos de poços exploratórios da bacia, onde foi investigado o papel das intrusões ígneas no processo de geração e migração. Neste estudo os autores sugerem que a Formação Irati apresenta características consideradas pouco favoráveis para a gênese de acumulações significativas de hidrocarbonetos. Entretanto, a presença de óleos pouco evoluídos termicamente indicou que em certas áreas, a Formação Irati, embora imatura e pouco espessa, propiciou geração e migração precoces de óleo. Tal fato foi evidenciado através dos resultados de pirólise de Rock Eval onde foram obtidos valores de Tmax inferiores a 440°C e teores extremamente elevados de betume, algumas vezes ultrapassando 15 KgHC/ton de rocha. As intrusões de diabásio sob certas condições geológicas, podem propiciar a geração e migração primária de óleo e gás. O processo, entretanto, é pouco efetivo para originar acumulações comerciais de óleo e gás.

ARAÚJO *et al*. (1994) caracterizaram as fácies orgânicas da Formação Irati através de parâmetros de biomarcadores, concluindo que as camadas betuminosas do Membros Assistência são as mais ricas fontes de matéria orgânica da formação. Neste estudo, os autores concluíram que a formação compreende duas fácies orgânicas, uma composta predominantemente por matéria orgânica amorfa (80%) com elevado teor de carbono orgânico total (acima de 24%), e a outra com predominância de fitoclastos (65%) e palinomorfos com baixo teor de carbono orgânico total (<1%). Parâmetros de biomarcadores mostraram que as camadas apresentam elevada razão terpano/esterano associadas à degradação biológica ou térmica dos esteranos; similares variações nos isótopos de carbono (cerca de –19‰ e -26‰); , presença de β-carotano e isoprenóides acíclicos (principalmente i-C_{25} e iC_{30}); elevada abundância de gamacerano, indicando ambiente deposicional salino; e dominância de C_{29} esteranos em relação aos demais

esteranos. Estudos de maturação também foram executados onde concluíram que a formação é geralmente imatura pelo processo normal de soterramento, e matura a senil para as seções termicamente afetadas pela presença de rochas intrusivas ígneas.

MENDONÇA FILHO (1993), através de um estudo geoquímico e petrográfico, caracterizou a Formação Irati como sendo predominantemente composta por matéria orgânica amorfa com querogênio do tipo II. As amostras de folhelhos imaturas exibiram conteúdo de carbono orgânico (6 a 13%) e potencial de geração elevados (até 82 mg de hidrocarbonetos/g de rocha), as quais apresentaram matéria orgânica de qualidade adequada para a geração de hidrocarbonetos. As amostras influenciadas pelo calor de rochas intrusivas exibiram baixos valores para esses parâmetros. A análise cromatográfica através de biomarcadores sugeriu contribuição terrestre plantônica (maior abundância do C_{29} esterano em relação aos demais compostos da classe), e deposição da matéria orgânica sob condições moderadas a fortemente redutoras com a presença de níveis hipersalinos (baixas razões pristano/fitano e abundância de gamacerano).

ARAÚJO (2001), através de análises de geoquímica orgânica e inorgânica, definiu três associações regionais de litofácies pertencente a domínios deposicionais diferenciados: rampa interna carbonática, rampa intermediária e rampa distal, que foram discriminadas pelo aumento da lâmina d'água e pela progressiva perda de energia dos processos de corrente. As associações compõem uma arquitetura estratigráfica constituída exclusivamente por tratos de sistema de mar alto que caracterizaram as seqüências deposicionais de Irati (S_1, S_2 e S_3). Até o desenvolvimento do sistema deposicional carbonático, no trato de sistemas de mar alto da seqüência Irati I, dominam as litofácies silicicásticas em ambiente deposiconal oxidante. Tal fato é evidenciado pelos baixos teores de carbono orgânico total (COT <1%), índice de hidrogênio inferior a 100 mg de HC/g COT, pobre teor de enxofre total (S<1%) e predomínio de constituintes orgânicos de grupo dos fitoclastos (~90%) em relação aos dos palinomorfos e da matéria orgânica amorfa. Nas fases transgressivas 2 e 3, a subida acelerada do nível do mar fez com que ocorresse diminuição do sistema deposicional carbonático, em ambiente anóxicos. Nessas fases mostraram elevados teores de COT (>15%), índice de hidrogênio acima de 700 mg HC/g COT e teor de enxofre a 8%, domínio de matéria orgânica de origem autóctone (amorfa ~95%)

3.3.Importância Econômica

Os folhelhos neo-Permianos da Formação Irati constituem a maior reserva de "xisto'' do Brasil, sendo também considerados como uma das maiores do mundo.

A Unidade de Negócio da Industrialização do xisto brasileira (SIX) pertence à Petrobrás está localizada em São Mateus do Sul, Paraná. Foi por meio desta unidade que o país desenvolveu tecnologia própria auto-sustentável para o processamento de xisto, sendo considerado um dos sistemas economicamente mais viáveis do mundo, com menor custo em relação ao óleo extraído do petróleo. Em 2003 o faturamento da Unidade foi de R$ 130 milhões (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004).

Das 7.800 toneladas de xisto processado por dia pela Unidade São Mateus do Sul, são geradas cerca de 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de GLP e 75 toneladas de enxofre. (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004). A mina atualmente explorada pela SIX, possui cerca de 380 hectares e seis anos de vida.

A unidade também possui grande destaque pelo aproveitamento de pneus através da reciclagem de 140 mil toneladas de pneus por ano. Os pneus são misturados ao xisto, onde passam pelo mesmo processo utilizado para extração dos derivados. No co-processamento de pneu e xisto são obtidos gases, óleo combustível e enxofre, utilizado na agricultura, em indústrias farmacêuticas e de vulcanização. Cada pneu retortado fornece 52% de óleo, 2,4% de água, 3,6 % de gás e 42 % de resíduo que misturado ao xisto já beneficiado, serve de insumo para termoelétricas ou pode retornar ao solo sem comprometer o meio ambiente (REVISTA PETRO & QUÍMICA, 2004).

Capítulo 4: FUNDAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS E ÓLEOS

A geoquímica orgânica tem desempenhado um importante papel no estudo e avaliação do potencial petrolífero de bacias sedimentares, auxiliando na identificação de rochas geradoras e petróleos, na caracterização do grau de evolução térmica, na reconstrução da história de geração e migração.

Neste capítulo, apresenta-se um resumo dos fundamentos da caracterização de rochas geradoras e petróleos, com ênfase nas técnicas analíticas e ferramentas usadas nesse trabalho. Esse resumo servirá de base para a discussão dos resultados em capítulos posteriores.

4.1. Carbono Orgânico Total

O teor de carbono orgânico reflete a quantidade de matéria orgânica presente na rocha sedimentar. Esta, por sua vez, é o resultado final da interação entre fatores como a quantidade de biomassa disponível para acumulação, a taxa de sedimentação no sítio deposicional, e o grau de preservação da biomassa durante a deposição e a diagênese precoce (TISSOT e WELTE, 1984). Posteriormente, o valor de COT é ainda influenciado pelo soterramento sedimentar e as reações responsáveis pela transformação da matéria orgânica em petróleo, diminuindo progressivamente ao longo da metagênese e catagênese (TISSOT e WELTE, 1984).

De modo geral, é aceito que as rochas sedimentares devem apresentar valores de COT maiores que 1% para serem consideradas como rochas potencialmente geradoras de petróleo (PETERS e CASSA, 1994).

4.2. Pirólise de Rock-Eval

Na pirólise Rock-Eval, simula-se em condições de laboratório o processo natural de meta/catagênese da matéria orgânica e a geração do petróleo. Pequenas amostras de rocha são aquecidas em um micro-forno com atmosfera inerte para que não ocorra combustão. As taxas de aquecimento e temperaturas usadas na pirólise (25°C/min e até

600°C respectivamente) são várias ordens de grandeza maiores do que as que controlam o processo de geração na natureza (da ordem de alguns °C/M.a), a fim de compensar o pouco tempo da análise (da ordem de 30 min) (ESPITALIÉ *et al*., 1985). Durante o processo de aquecimento, são liberados, sucessivamente, os hidrocarbonetos livres porventura existente na amostra e o gás carbônico gerados pelo craqueamento térmico do querogênio (matéria orgânica insolúvel presente nas rochas sedimentares). Estes gases são registrados por uma unidade analógico-digital sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados os três picos (denominados de S1, S2 e S3) usados nos estudos geoquímicos (figura 4.1).

O pico S1 equivale à quantidade (em mgHC/g Rocha) de hidrocarbonetos livres (betume), que podem ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. O pico S2 corresponde à quantidade (também em mg HC/g Rocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio, sendo denominado de potencial gerador e correspondendo à quantidade de petróleo que a rocha analisada teria condição de produzir caso submetida às condições de soterramento adequadas. Finalmente, o pico S3 representa a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg CO_2/gRocha), (ESPITALIÉ *et al*., 1985).

Como a conversão do querogênio em petróleo ocasiona uma progressiva redução do potencial gerador (S2) acompanhada por um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S1), usa-se a relação S1/S1+S2 (denominada índice de produção ou IP), como um indicador do avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha geradora.

A temperatura (em °C) em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio é denominada de Tmax e também reflete o grau de evolução térmica da matéria orgânica, sendo usada como parâmetro de maturação. De modo geral, as rochas termicamente imaturas apresentam valores de Tmax < 435-440°C e de IP < 0,1 enquanto aquelas que alcançaram o pico de geração apresentam valores de Tmax entre 445-450°C e de IP da ordem 0,4.

Uma vez que os picos S2 e S3 refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, ESPITALIÉ *et al*., (1985) propuseram os índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razãoS2/COT e expresso em mgHC/gCOT)

e de oxigênio (IO, calculado pela razão S3/COT e expresso em mgCO_2/gCOT). Estes índices, que são correlacionáveis respectivamente às razões H/C e O/C obtidas através de análises elementares, refletem a interação entre a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica de origem algálica é rica em hidrogênio (TISSOT e WELTE, 1984). Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio. Os três tipos básicos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo van Krevelen (ESPITALIÉ *et al*., 1985).

Os querogênios do tipo III, de origem essencialmente terrestre, caracterizam-se geralmente por baixos valores de IH (<300mgHC/gCOT) e altos de IO (>100-200mgCO_2/gCOT). Os querogênios do tipo II, derivados predominantemente de biomassa marinha, apresentam valores de IH entre 400-700mgHC/gCOT, enquanto os querogênios do tipo I, geralmente de origem lacustre, possuem valores mais altos de IH (>600-700mgHC/gCOT). Ambos (tipos I e II) apresentam baixos valores de IO (<100mgCO_2/gCOT). Estes valores se referem apenas a rochas geradoras imaturas, uma vez que com o avanço do processo de maturação, os valores de IH e IO tendem a diminuir, aproximando-se de zero.

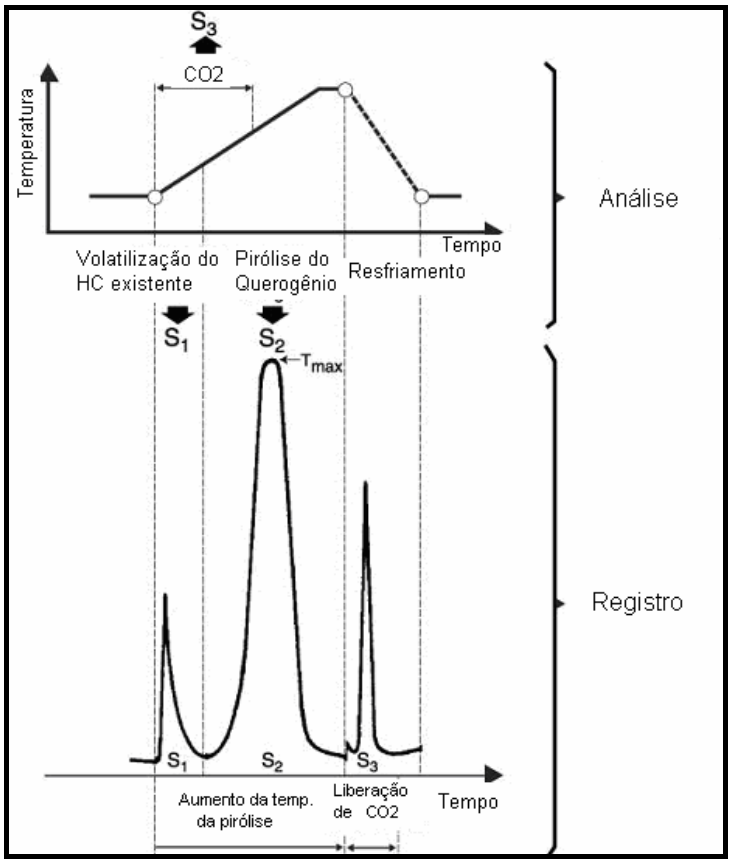


Figura 4.1: Ciclo de Análise e exemplo de registro obtido como resultado da Pirólise Rock-Eval (Modificado de TISSOT e WELTE,1984)

4.3. Marcadores Biológicos

Os marcadores biológicos, ou biomarcadores, são uma classe de compostos orgânicos detectados na geosfera cujo esqueleto orgânico básico sugere inequívoca ligação com precursores orgânicos naturais presentes em organismos contemporâneos. Como as modificações estruturais dos biomarcadores são sistemáticas e seqüenciais, é possível correlacionar de forma clara o precursor biológico com o composto geológico encontrado em rochas sedimentares e petróleos (PHILP, 1985).

A presença, distribuição, abundância relativa e até variações na estereoquímica de determinados compostos em amostras de óleo, rocha ou sedimento, funcionam como uma espécie de "impressão digital", fornecendo informações sobre sua origem, ambiente deposicional, estágio de maturação térmica e de biodegradação, etc. Por esta razão, a análise de biomarcadores se tornou uma da ferramentas mais importantes na

avaliação de sistemas petrolíferos, permitindo, por exemplo, a realização de correlações óleo-óleo e óleo-rocha, a definição de tendências regionais de alteração de óleos, entre outras (PHILP,1985; PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Em seguida, são apresentados, de forma resumida, as principais características das principais famílias de compostos usados em análises de amostras de óleo, rocha ou sedimento e estudos de sistema petrolífero.

4.3.1. Biomarcadores Acíclicos

4.3.1.1 Alcanos lineares

Alcanos lineares ou n-alcanos são hidrocarbonetos acíclicos (figura 4.2) que formam uma série homóloga conforme a fórmula geral $C_n H_{2n+2}$, sendo o metano (CH_4) o primeiro da série.

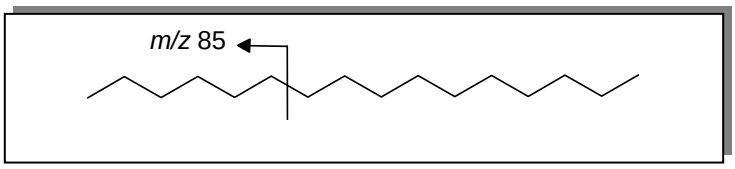


Figura 4.2.: Estrutura molecular de *n*-alcano ($C_{16}H_{32}$)

As aplicações dos parâmetros derivados das análises cromatográficas dos *n*-alcanos incluem a determinação da evolução térmica das rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional.

Segundo TISSOT e WELTE (1984), amostras de matéria orgânica com contribuição de plantas terrestres predominam os *n*-alcanos entre C_{25} e C_{33}, enquanto nos oriundos de matéria orgânica marinha predominam aqueles entre C_{15} e C_{17}. Segundo esses autores, a presença mesmo em pequena proporção, de matéria orgânica terrestre (~10%), define a distribuição dos *n*-alcanos.

Com o aumento da evolução térmica ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos de alta massa molecular, o que ocasiona um aumento na abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa de C_{15} - $C_{17,}$ o que pode comprometer a interpretação ambiental.

Os alcanos analisados por CG-EM podem ser monitorados através do cromatograma de massas do íon *m/z* 85 (Figura 4.2). Seus espectros de massas apresentam como característica a ocorrência de grupos de picos espaçados de 14 unidades de massa (correspondendo a acréscimo de CH_2), onde os picos C_nH_{2n+1} são os mais abundantes. Em um grupo de íons relativos a espécies homólogas, as abundâncias diminuem gradualmente com o aumento das massas e, assim, de um modo geral, esses compostos apresentam íons moleculares pouco abundantes.

Nos processo de biodegradação, os *n*-alcanos são os primeiros compostos consumidos pelas bactérias.

4.3.1.2. Isoprenóides acíclicos

Os isoprenóides pertencem ao grupo dos alcanos ramificados, sendo formados a partir de diferentes combinações entre unidades de isopreno (C_5; figura 4.3). Como resultado dessas combinações, formam-se isoprenóides regulares com ligação cabeça-cauda *(head-to-tail*) e isoprenóides irregulares com ligação cabeça-cabeça (*head-to-head*) e cauda-cauda (*tail-to-tail*). Os compostos com ligações do tipo *head-to-head* são mais abundantes, incluindo, por exemplo, os compostos pristano, fitano (figura 4.4) e outros membros da série homóloga acima de C_{40} e C_{45}.

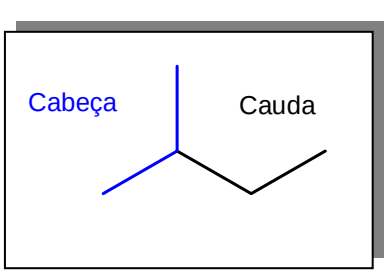


Figura 4.3.: Unidade isoprênica

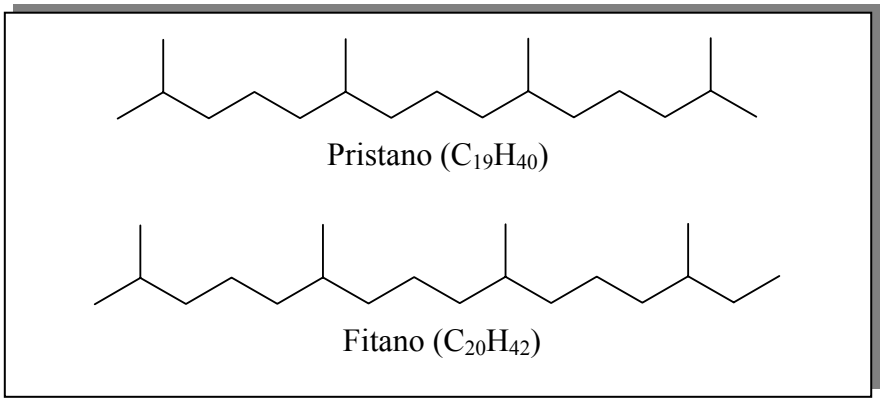


Figura 4.4: Estruturas moleculares do Pristano e Fitano

Tanto o pristano e o fitano, quanto os isoprenóides com menor número de átomos de carbono derivam, primariamente, da cadeia lateral fitil da clorofila, composto presente em organismos fototróficos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Sob condições anóxicas a cadeia lateral fitil é clivada, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano.

A razão pristano/fitano é considerada por PETERS e MOLDOWAN (1993) como o melhor indicador de condições anóxicas, particularmente quando os teores de enxofre e porfirinas são elevados. Segundo os autores, as variações na razão pristano/fitano poderiam indicar flutuações no processo de oxidação, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila. A partir daí, sugeriram que a razão poderia ser usada para indicar diferentes tipos de ambientes. As altas razões indicariam um ambiente oxidante, terrestre, e as baixas, um ambiente mais redutor, marinho.

É importante salientar que não se deve utilizar a razão pristano/fitano como parâmetro único para descrever o potencial redox do ambiente, pois outras fontes destes compostos, além da clorofila têm sido constatadas, como os lipídios da *Archaebacteria* (halofílica ou metanogência) e o tocoferol (precursor de pristano). Dessa forma a razão pode ser afetada pelas diferenças nas contribuições dos organismos e não apenas pelo efeito redutor ou oxidante do meio (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

4.3.2. Biomarcadores Cíclicos

4.3.2.1. Terpanos bi, tri, tetra e pentacíclicos

Os Terpanos constituem uma classe de biomarcadores de grande importância na geoquímica orgânica. Estes compostos são extensivamente empregados em diversos parâmetros de maturação, biodegradação, idade geológica e origem da matéria orgânica**.**

Os terpanos mais comuns em óleos e sedimentos são terpanos bicíclicos (sesquiterpanos), tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

Terpanos Bicíclicos

Dentre os terpanos bicíclicos destacam-se os drimanos, eudesmanos e cadinanos (figura 4.5). Os drimanos estão presentes em amostras geológicas desde o período cambriano, o que descarta uma origem ligada a vegetais superiores. Acredita-se que esses compostos têm origem microbiana ou podem resultar da biodegradação de hopanos. Os eudesmanos o e cadinanos não são constituintes comuns em óleos. São originários de vegetais superiores e quando presentes em uma amostra são indicadores inequívocos da contribuição destes organismos (ALEXANDER *et. al*., 1983). Os terpanos bicíclicos são monitorados em CG-EM através do íon *m/z* 123 .

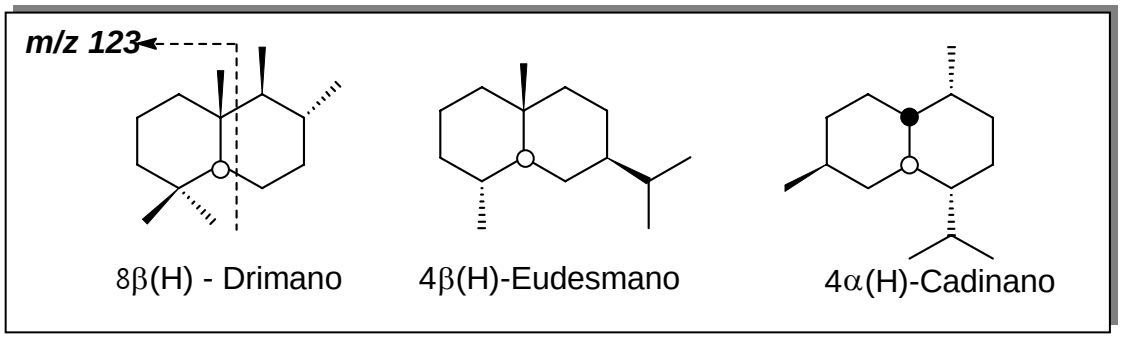


Figura 4.5: Estruturas moleculares dos terpanos bicíclicos drimano, eudesmano e cadinano, mostrando a fragmentação do íon *m/z* 123.

Terpanos tricíclicos

Muitos óleos e extratos de rocha possuem uma série homóloga de terpanos tricíclicos do tipo *cheilanthane* (figura 4.6) na faixa de C_{19} a C_{45} e até mais, embora a maior abundância seja encontrada nos homólogos até C_{26}. Eles ocorrem com predominantemente com configuração 13β(H), 14α(H) e a partir do homólogo C_{25}, como uma mistura de diastereoisômeros na posição 22R e 22S (PETERS E MOLDOWAN, 1983).

Um precursor proposto para estes compostos é o triciclohexaprenol, que é formado a partir de um constituinte celular universal, o hexaprenol (OURISSON *et al.*, 1982). Segundo SIMONEIT *et al.,* (1990), entretanto, os terpanos tricíclicos podem ser originários de algas *tasmanaceas,* abundantes no Alasca e na Tasmânia durante o Permiano. Entretanto, essas associações não comprovam a origem algal destes compostos, uma vez que as bactérias procarióticas também foram identificadas como possíveis precursores dos terpanos tricíclicos (AQUINO NETO *et al*., 1986; OURISSON *et al*., 1982; PETERS e MOLDOWAN,1993).

Devido à sua grande resistência a degradação bacteriana, estes compostos são utilizados na correlação de óleos intensamente biodegradados (CONNAN *et al*., 1980)

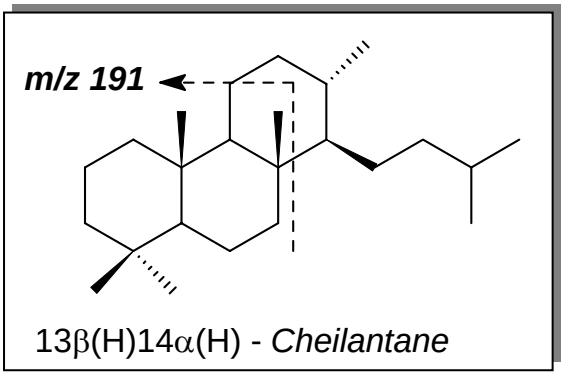


Figura 4.6.: Estrutura e clivagem dos terpanos tricíclicos

Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos (figura 4.7.) formam uma série mais restrita em relação aos tricíclicos, tendo como componentes mais comuns àqueles correspondentes a faixa de C_{24} a $C_{27.}$ A presença destes compostos tem sido detectada em amostras de óleos provenientes de uma variedade de ambientes deposicionais. PHILP (1985) sugeriu uma origem como sendo provenientes da degradação termocatalítica e microbiana dos precursores hopanos, com abertura do anel E dos hopanóides. No entanto, segundo WAPLES e MACHIARA (1991), ainda não é claro se existe uma única origem para o C_{24} tetracíclico, pois também ocorre associado a alginitas ou a matéria orgânica terrestre.

Já os C_{25}, C_{26} e C_{27} terpanos tetracíclicos têm sido encontrados em rochas carbonáticas e evaporíticas e, provavelmente não ocorreram em abundância em outros tipos de ambientes sedimentares (AQUINO NETO *et al*., 1983; WAPLES e MACHIARA ,1991)

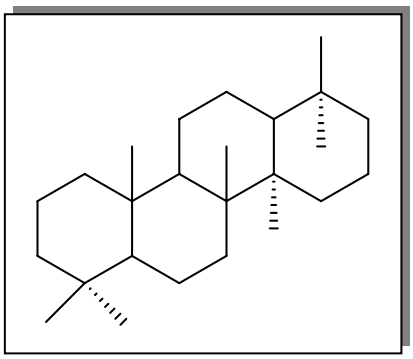


Figura 4.7: Estrutura molecular do terpano tetracíclico C_{24}

Terpanos pentacíclicos

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

Nesta classe encontram-se os compostos hopanóides e os não hopanóides. Entre os não-hopanóides destacam-se o gamacerano e o oleanano (figura 4.8). O gamacerano tem sido encontrado em muitos óleos e sedimentos e, quando presente em elevada abundância, é considerado um indicador de deposição em um ambiente deposicional hipersalino (PETERS e MOLDOWAN, 1993) ou com forte estratificação de corpo d'água (DAMSTÉ *et al*., 1995). Já o oleanano, tem ocorrência mais restrita, sendo encontrado principalmente com configuração 18α(H). É oriundo de vegetais superiores (angiospermas), sendo considerado um indicador de matéria orgânica de idade cretácea ou mais recente.

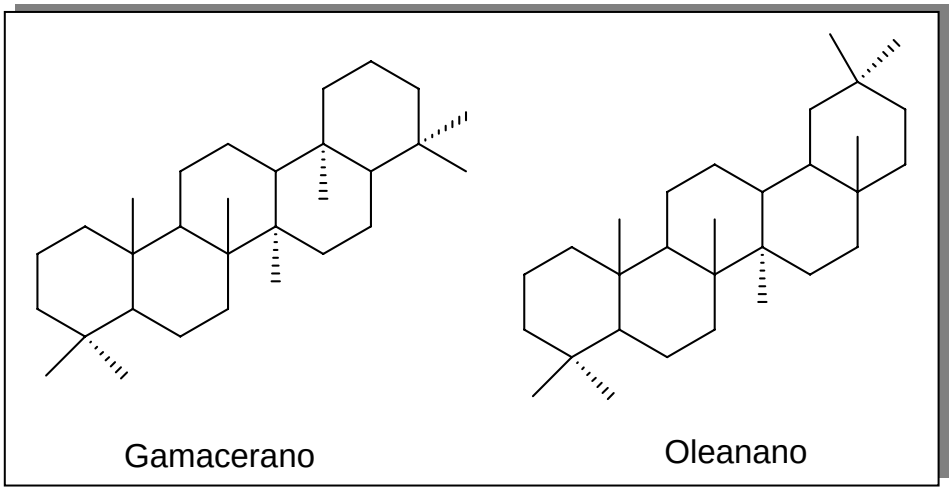


Figura 4.8: Estruturas moleculares dos compostos gamacerano e oleanano

Entre os hopanóides, os hopanos são os mais comuns e bem estudados. Seus precursores são encontrados em bactérias e cianobactérias. A estrutura básica e o sistema de numeração para a série dos hopanos são mostrados na figura 4.8. A cadeia lateral na posição 21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos C_{30}, os norhopanos (C_{27} a C_{29}) e os hopanos estendidos, ou homohopanos, que variam de C_{31} a C_{35}. .

Os hopanóides apresentam dois importantes íons de fragmentação que facilitam sua identificação. O primeiro íon, *m/z* 191, é formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula. O segundo fragmento, é o íon *m/z* 148 + R, baseado nos anéis D e E (figura 4.9), onde o R se refere a massa da cadeia lateral R. Dessa forma, a relação *m/z* do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R.

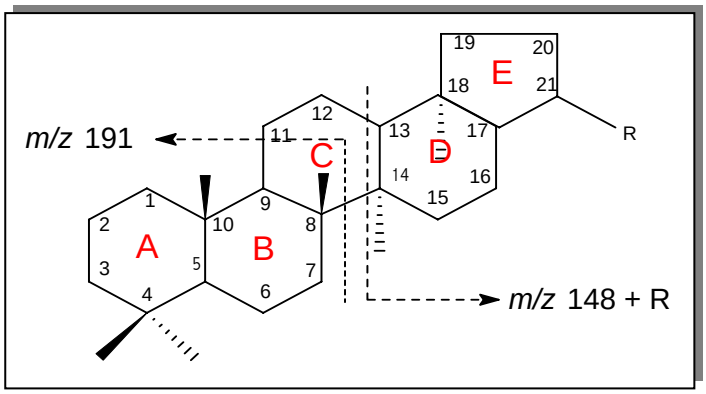


Figura 4.9.: Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos dos hopanóides.

O hopano (C_{30}) e seus homólogos ocorrem com três diferentes estereoquímicas em relação aos carbonos C_{17} e C_{21}: (1) 17β(H),21α(H) ou "ββ"; (2) 17α(H),21β(H) ou "αβ"; e (3) 17β(H),21α(H) ou "βα" (moretanos). A configuração biológica "ββ" é termicamente instável, sendo convertida às configurações "αβ" e "βα"no processo de diagênese. Conseqüentemente, a configuração "ββ" não é encontrada em óleos, a menos que exista alguma contaminação de matéria orgânica imatura. A configuração "αβ" é a mais estável termodinamicamente, e a configuração "βα", que caracteriza os moretanos, apresenta estabilidade intermediária (PETERS E MOLDOWAN, 1993). Os homohopanos contém mais um centro quiral, em C_{22}. Nesta posição, a configuração biológica é 22R e com a maturação ela é convertida a 22S, até atingir um equilíbrio na abundância relativa 22S/22R.Um resumo das transformações diagenéticas sofridas pelo bacterihopanotetrol, precursor dos hopanóides, são mostradas na figura 4.10.

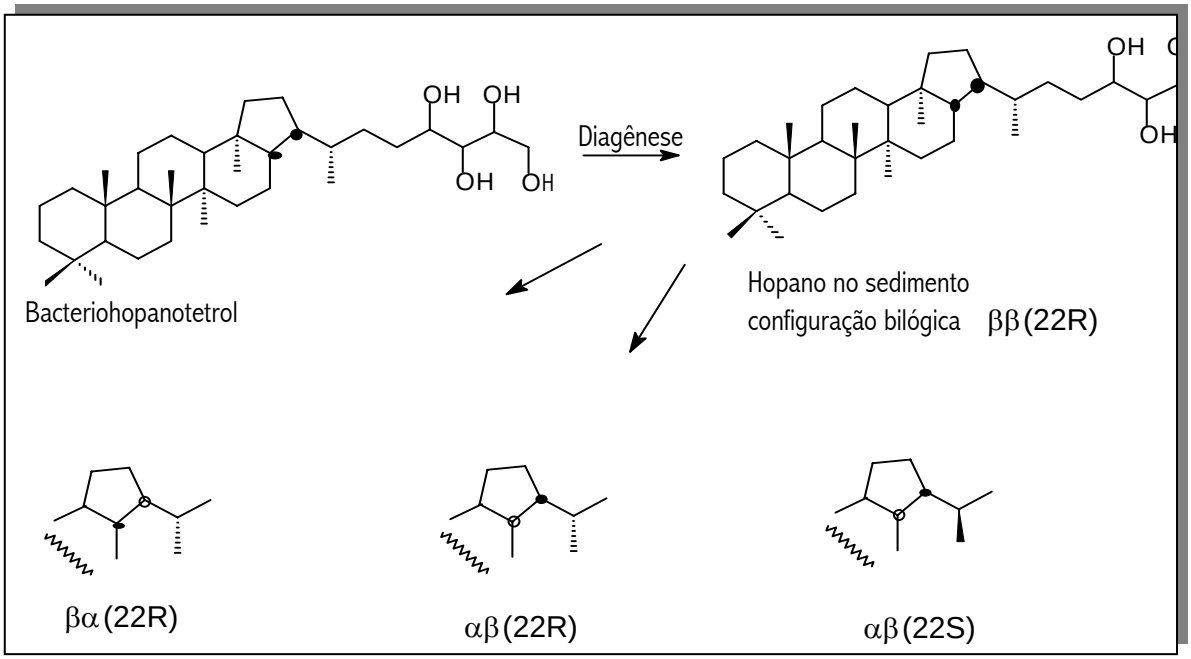


Figura 4.10: Transformações diagenéticas do bacteriohopanotetrol (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Outros compostos com esqueleto semelhante ao hopano (parcialmente modificado) têm sido detectados em óleos e rochas geradoras. Dentre eles destacam-se o 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm), o 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (figura 4.11), o 18α(H)-28,30-bisnorhopano e o 17α(H)-25-norhopano. (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os compostos Ts e Tm são usados como indicadores das condições de sedimentação e do grau de evolução térmica, o bisnorhopano é encontrado principalmente em óleos derivados de matéria orgânica depositada em ambientes anóxicos e o 17α(H)-25-norhopano é encontrado principalmente em óleos submetidos a um alto grau de biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 1993)

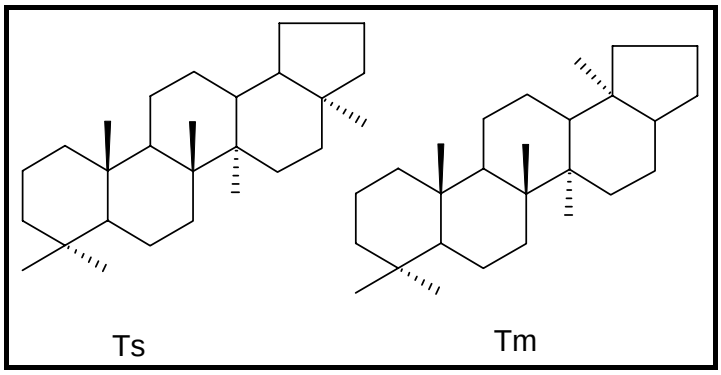


Figura 4.11: Estruturas moleculares dos compostos 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts)

4.3.2.2 Esteranos

Os esteranos são o resultado do processo diagenético dos esteróis, compostos encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas raros em organismos procariontes (VOLKMAN, 1986, 1988; WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os esteróis são importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os quatro principais precursores dos esteróis contendo 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono têm sido identificados em inúmeros organismos fotossintéticos. Durante a diagênese, esses esteróis dão origem a quatro esteranos regulares diferentes, os quais podem ser chamados de homólogos ou membros de uma série homóloga, pois diferem entre si somente pela adição de unidades de metileno (CH_2) na molécula. Estes compostos, de C_{27} a C_{29}, podem ser chamados colestano, ergostano, e sitostano, respectivamente (Figura 4.12). Em outros casos, são denominados como sendo homólogos do colestano: colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano, respectivamente (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

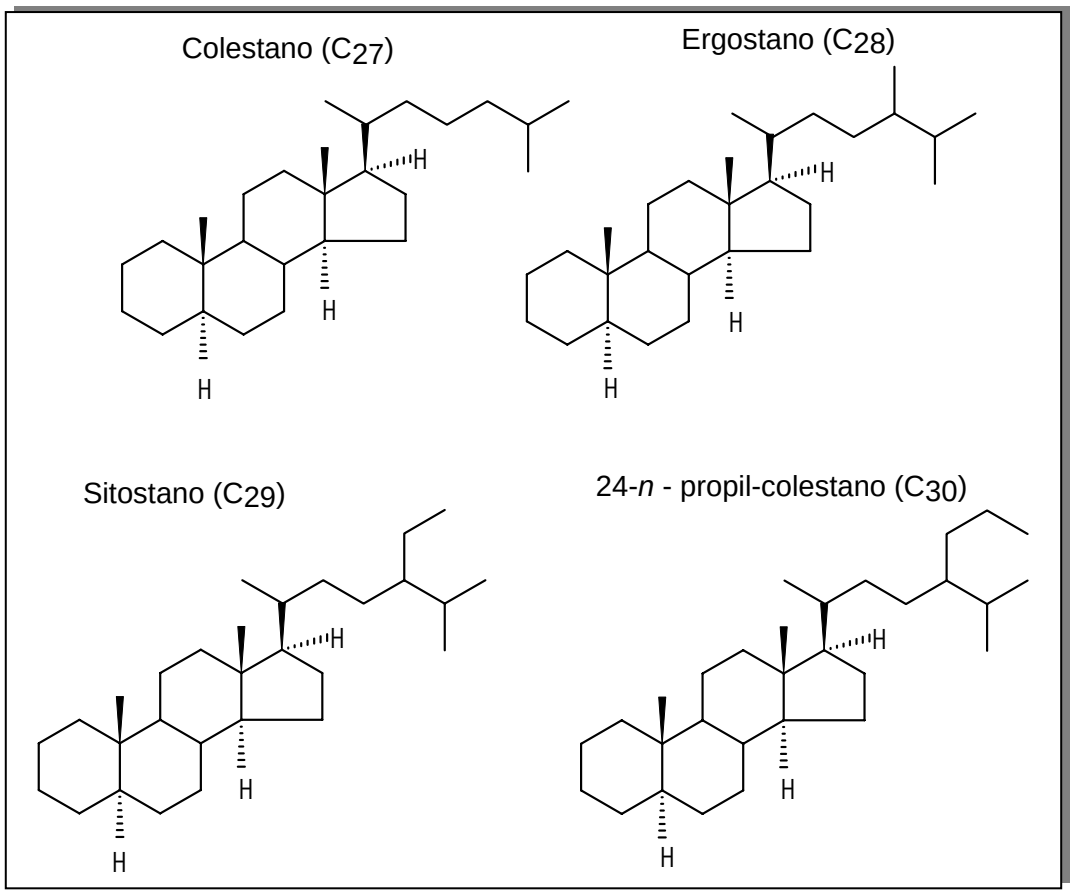


Figura 4.12: Estruturas de esteranos de C_{27} a C_{30} (WAPLES e MACHIHARA, 1991;PETERS *et a*l., 2005).

Assim como os hopanóides, os esteranos também apresentam vários centros quirais e, por isso, ocorrem com uma variedade de estereoisômeros. A configuração biológica presente nos esteróis é a 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R. Durante a diagênese se dá a isomerização para configurações termodinamicamente mais estáveis, até que seja alcançado o equilíbrio na proporção entre "ααα**R**", "ααα**S**", "αββ**R**" e "αββ**R**" de 1:1:3:3 (PETERS e MOLDOWAN, 1993; figura 4.13).

Os esteranos regulares são monitorados nas análises por CG-EM através do íon *m/z* 217. As estruturas moleculares dos esteranos e seus principais íons de fragmentação são mostradas na figura 4.14.

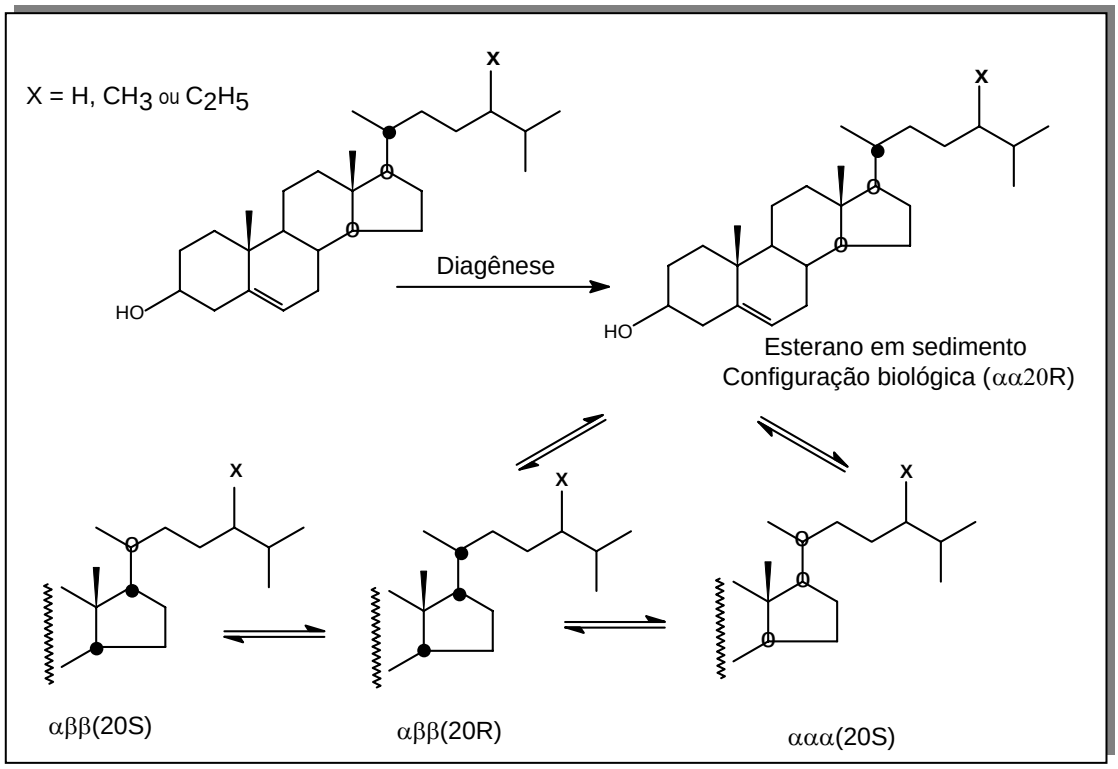


Figura 4.13: Transformações diagenéticas pelo esterol no processo de formação dos esteranos (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

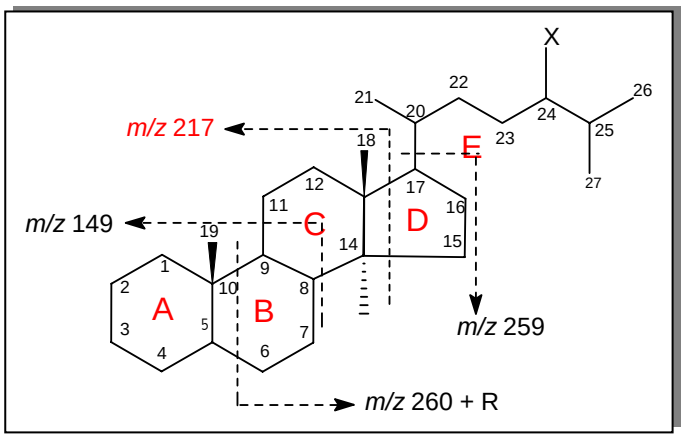


Figura 4.14: Estrutura molecular, sistema de numeração e íons característicos dos esteranos.

A complexidade da distribuição de esteranos em uma amostra geológica é afetada por dois fatores principais: origem e evolução térmica. Os esteranos que predominam em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a C_{27}, C_{28} e C_{29} (colestanos, ergostanos e estigmastanos, respectivamente), embora possam ocorrer compostos desde C_{18} até C_{30} (MACKENZIE *et al.*, 1981a).

HUANG E MEINSCHEIN (1978) propuseram que a preponderância de C_{29} esteranos poderia indicar uma forte contribuição terrestre, enquanto a dominância do C_{27} indicaria o predomínio de fitoplânctons marinhos. O C_{28} esterano é encontrado geralmente em menor quantidade relativa. Quando mais abundante poderia indicar contribuição de algas lacustres.

Diasteranos

Os diasteranos (figura 4.15) também chamados de esteranos rearranjados, são bem conhecidos na forma das espécies C_{27}, C_{28}, C_{29} e C_{30}. Estes compostos são formados por meio da conversão de esteróis durante a diagênese, em reações catalisadas por argilas em ambientes ácidos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os diasterenos são reduzidos a diasteranos apresentando maior abundância do estereoisômero 13α, 17β(H) 20S e 20R em relação ao 13β, 17α(H) 20S e 20R.

Como conseqüência, em ambientes carbonáticos anóxicos e pobres em argila, são encontradas baixas razões diasteranos/esteranos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Durante a diagênese desse tipo de sedimento, íons de bicarbonato e amônia são produzidos por atividade bacteriana, resultando num aumento da alcalinidade da água, o que por um lado, favorece uma maior preservação da matéria orgânica, mas por outro, não é propício à formação de diasteranos. Estes compostos são mais estáveis em relação aos esteranos regulares, portanto são mais resistentes aos processos de biodegradação e craqueamento térmico.

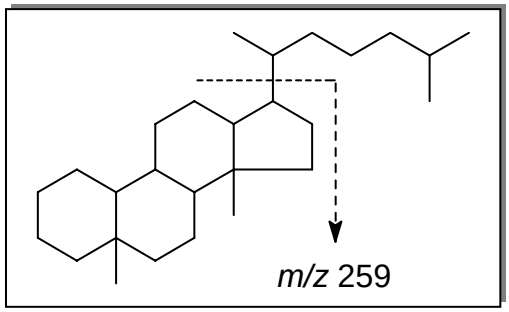


Figura 4.15: Estrutura molecular dos diasteranos

4.4. Parâmetros geoquímicos moleculares

Os índices calculados a partir das abundâncias relativas dos biomarcadores detectados na fração de hidrocarbonetos alifáticos, através da análise dos cromatograma de massas e seus respectivos íons, são usualmente empregados como parâmetros geoquímicos indicativos de estágio de evolução térmica e ambiente deposicional

Nesta seção estão apresentados alguns dos principais parâmetros geoquímicos utilizados para esse estudo. Uma discussão mais detalhada sobre o significado e utilização destes parâmetros pode ser encontrada em PETERS & MOLDOWAN (1993)

Razão pristano/fitano (P/F)

É a relação entre as abundâncias de pristano (C_{19}) e fitano (C_{18}). Uma razão P/F maior que 1 sugere deposição em ambiente oxidante, enquanto uma razão menor que 1 sugere ambiente deposicional redutor. Esta inferência sobre oxicidade do ambiente deposicional, no entanto, deve ser sempre suportada por outros dados geoquímicos, tais como teor de enxofre e índice de homohopanos.

Razão Ts/Tm

Este parâmetro é dependente da origem e do grau de evolução térmica da amostra, uma vez que o Ts é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e o Tm sensível ao processo de maturação. Em amostras oriundas de mesma origem esta razão cresce com a maturação. Ela pode ser determinada através do cromatograma de massas *m/z* 191; no entanto esse cálculo pode ser prejudicado pela ocorrência de co-eluição com terpanos tricíclicos e tetracíclicos. Neste caso, a determinação poder ser feita a partir do cromatograma de massas m/z 370 que corresponde ao íon molecular de ambos os compostos.

Índice de Gamacerano

É dado pela relação entre as abundâncias de gamacerano e 17α(H) 21β(H) – hopano (gamacerano/C_{30}-hopano). O gamacerano foi inicialmente detectado em um óleo lacustre, sendo sua origem inicialmente associada a este ambiente (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Entretanto, em estudos posteriores, este composto foi caracterizado em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos (MOLDOWAN *et al*., 1985; FU JIAMO *et al*., 1986) e em ambientes marinhos evaporíticos da margem continental brasileira (MELLO *et al*., 1988bOutros estudos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al*., 1995) também mostraram a aplicação do gamacerano na indicação da eficiência da estratificação da coluna d'água.

Razão 22S/(22S+22R) em homopanos

É muito apropriada para diferenciar estágios iniciais de maturação. A configuração biológica 22R é gradualmente convertida em uma mistura 22R + 22S, atingindo no equilíbrio valores entre 0,57 e 0,62. Esta relação é calculada a partir do cromatgrama de massas *m/z* 191, usando as abundâncias relativas de quaisquer dos pares de epímeros de C_{31} a C_{35}, mais comumente C_{31} ou C_{32}.

***Razão 20S/(20S+20R) em esteranos normais*:**

No processo de maturação, os esteranos normais sofrem crescente isomerização de C-20, que passa de sua configuração biológica 20R para 20S. No caso dos compostos C29 com configuração ααα (5α(H), 14α(H), 17α(H)) este fato provoca uma mudança na razão 20S/(20S+R) que varia de zero até cerca de 0,55 e , portanto é um parâmetro que pode ser utilizado na avaliação do estágio de maturação de uma amostra. Esta razão é calculada a partir das abundâncias relativas destes epímeros no cromatograma de massas *m/z* 217.

Razão ββ/(ββ+αα) em esteranos normais:

Índice calculado a partir das abundâncias relativas de isômeros no cromatograma de massas *m/z* 217 e também se trata de um parâmetro indicativo de maturação. A isomerização, decorrente da maturação de C_{14} a C_{17} nos esteranos regulares, que passa da configuração biológica αα para ββ provoca uma variação na razão ββ/(ββ+αα), que no esterano C_{29} se estende de zero até cerca de 0,7. A variação nas concentrações relativas destes isômeros também é atribuída a um processo de degradação seletiva deste compostos.

Correlação entre os Esteranos Regulares C_{27}-C_{28}-C_{29}:

Os esteranos mais comuns em rochas e óleos são os C_{27}, C_{28} e C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H) 20R. HUANG e MEINSCHEIN (1979) propuseram que as distribuições relativas dos esteranos C_{27}, C_{28} e C_{29} estariam relacionadas à ambientes específicos e sugeriram que os esteranos poderiam fornecer informações importantes dos paleoambientes. Propuseram também que a predominância dos C_{29} esteranos indicaria contribuição terrestre enquanto a predominância dos C_{27} esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C_{28} esteranos, quando em maior proporção, poderiam indicar maior contribuição de algas lacustres. Assim, foi sugerido o uso de um diagrama ternário para representar as proporções relativas destes três esteranos, como mostra a Figura 2.27 (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

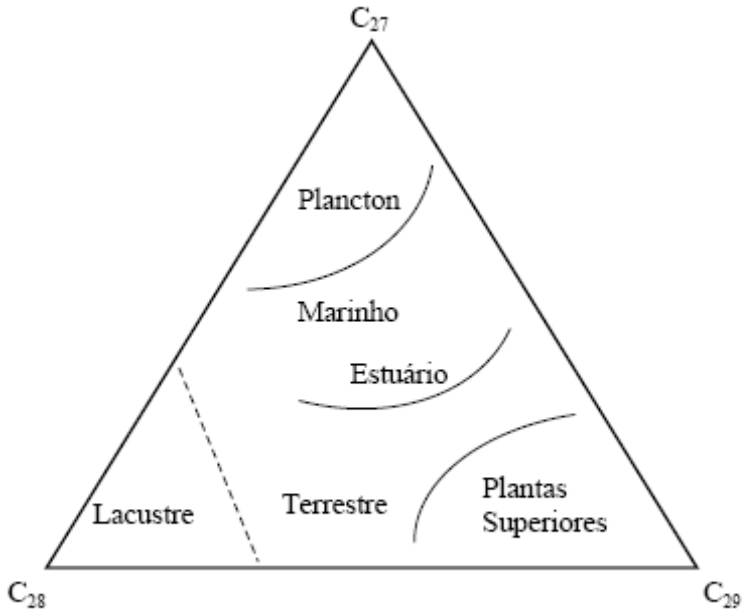


Figura 4.16. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos, adaptado do original de HUANG e MEINSCHEIN (1979) (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

O diagrama ternário dos esteranos é amplamente utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora. Apesar da ampla utilização, deve-se ter cuidado ao aplicar essa regra pura e simplesmente, pois alguns trabalhos apresentaram controvérsias. VOLKMAN (1986, 1988), por exemplo, encontrou predominância de C_{29} esterano em sedimentos marinhos.

Razão Hopano/Esteranos

Na razão hopano/esteranos, os esteranos regulares compreendem os compostos C275 α(H),14α(H),17α(H)-colestano (20S+20R) e o hopano compreende o C_{30} 17α,21β(H)-hopano (MELLO, 1988; MELLO *et al*., 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990). Esta razão reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores; PETERS *et al*., 2005). Esta razão

deve ser usada com cautela já que pode ser afetada pela maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978).

Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esteranos (indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO *et al*., 1988a e b; PETERS *et al*., 2005). Esta proposição foi confirmada por MOLDOWAN *et al*. (1985) que encontrou para amostras de óleo de origem marinha razões com valores próximos a zero.

Capítulo 5: MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Amostragem

Foram coletadas 21 amostras de folhelhos do Membro Assistência em pedreiras de empresas de mineração situadas ao longo da faixa de afloramentos da Formação Irati na região centro-sul do Estado de São Paulo, borda leste da Bacia do Paraná (Figura 5.1 e Tabela 5.1). A seleção dos pontos de amostragem levou em conta os seguintes critérios: maior proximidade possível da região de exposição dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, possibilidade e facilidade de acesso, e qualidade dos afloramentos do Membro Assistência.

5.1.1. Descrição dos pontos de coleta e das amostras

Pedreira da Mineração Bonanza

A pedreira pertencente à Mineração Bonanza está localizada na estrada Araraquara-São Pedro, Km 7, no município de Ipeúna, São Paulo**.**

A Formação Irati aflora nesta pedreira com uma espessura de cerca de 15m, dos quais 5m correspondem a um "banco de calcário" e o restante é composto por intercalações de folhelhos com rochas carbonáticas. As amostras desta pedreira, codificadas como BON-01 e BON-02. Estas amostras foram coletadas a 10 cm e 10 m acima do topo do banco de calcário respectivamente (Figura 5.2).

As amostras coletadas compreendem folhelhos bem laminado de coloração cinza e pouco intemperizadas

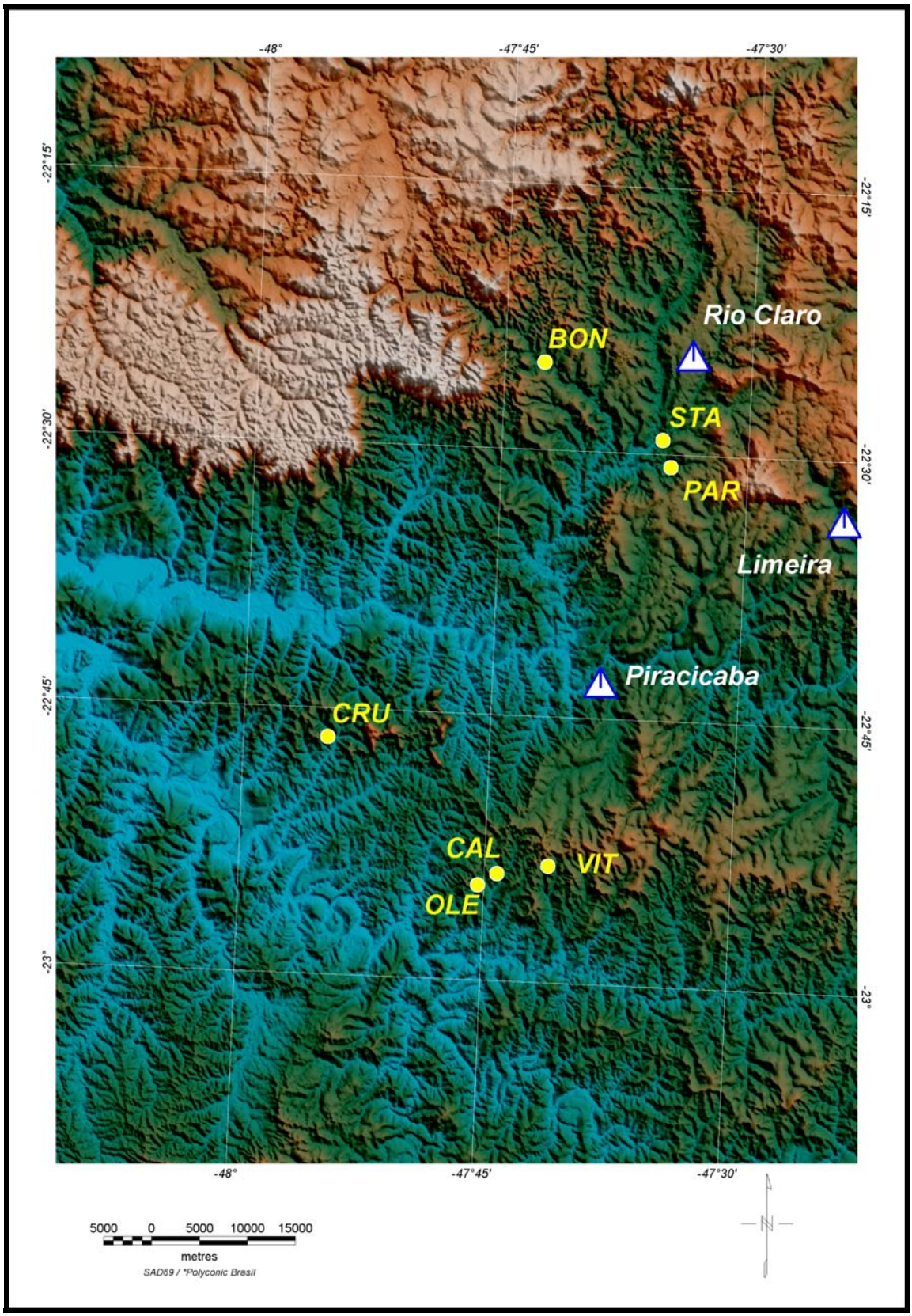


Figura 5.1: Mapa ilustrativo do local de amostragem

Tabela 5.1: Lista das amostras coletadas com as respectivas identificações e localizações das mineradoras.

AMOSTRAS	MINERAÇÃO	LOCALIZAÇÃO	COORDENADA E	COORDENADA N
BON-01	Bonanza	Ipeúna	220961	7518379
BON-02				
CAL-01	Calgi	Saltinho	219165	7464991
CAL-02				
CAL-03				
PAR-01	Partezani	Assistência	234744	7508182
PAR-02				
PAR-03				
PAR-04				
PAR-05				
CRU-01	Embracal Cruzeiro	Laranjal Paulista	200698	7778140
CRU-02				
VIT-01	Vitti	Saltinho	224439	7466076
VIT-02				
VIT-03				
VIT-04				
VIT-05				
OLE-02	Vitti	Olegário	217224	7463698
OLE-03				
STA-01	Stavias	Assistência	233732	7510928
STA-02				

Pedreira da Mineração Calgi

A pedreira da Mineração Calgi está situada na rodovia São Paulo Km 55, no município de Saltinho, Estado de São Paulo**.**

O afloramento da Formação Irati nesta pedreira possui cerca de 33 m de espessura, sendo os 3m basais compostos de calcário e o restante de intercalações de folhelhos e rochas carbonáticas. As amostras desta pedreira, codificadas como CAL-01, CAL-02 e CAL-03, foram coletadas 20 m, 18 m e 17 m acima do topo da camada de calcário basal, respectivamente (Figura 5.3).

As amostras coletadas compreendem folhelhos bem laminado de coloração cinza e pouco intemperizadas.

Pedreira da Mineração Partezani

A pedreira pertencente à Mineração Partezani, se localiza em Assistência, distrito de Rio Claro, São Paulo**.**

O afloramento da Formação Irati nesta pedreira possui cerca de 15 m de espessura, sendo a base (cerca de 4m) constituída de calcário e a porção superior composta de um pacote com intercalação de folhelhos e rochas carbonáticas. Foram coletadas amostras a 1m, 2m, 3m, 4m e 13m acima do topo da camada de calcário, as quais foram codificadas como PAR-01, PAR-02, PAR-03, PAR-04 e PAR-05, respectivamente (Figura 5.4).

As amostras coletadas compreendem folhelhos bem laminado de coloração cinza e pouco intemperizadas

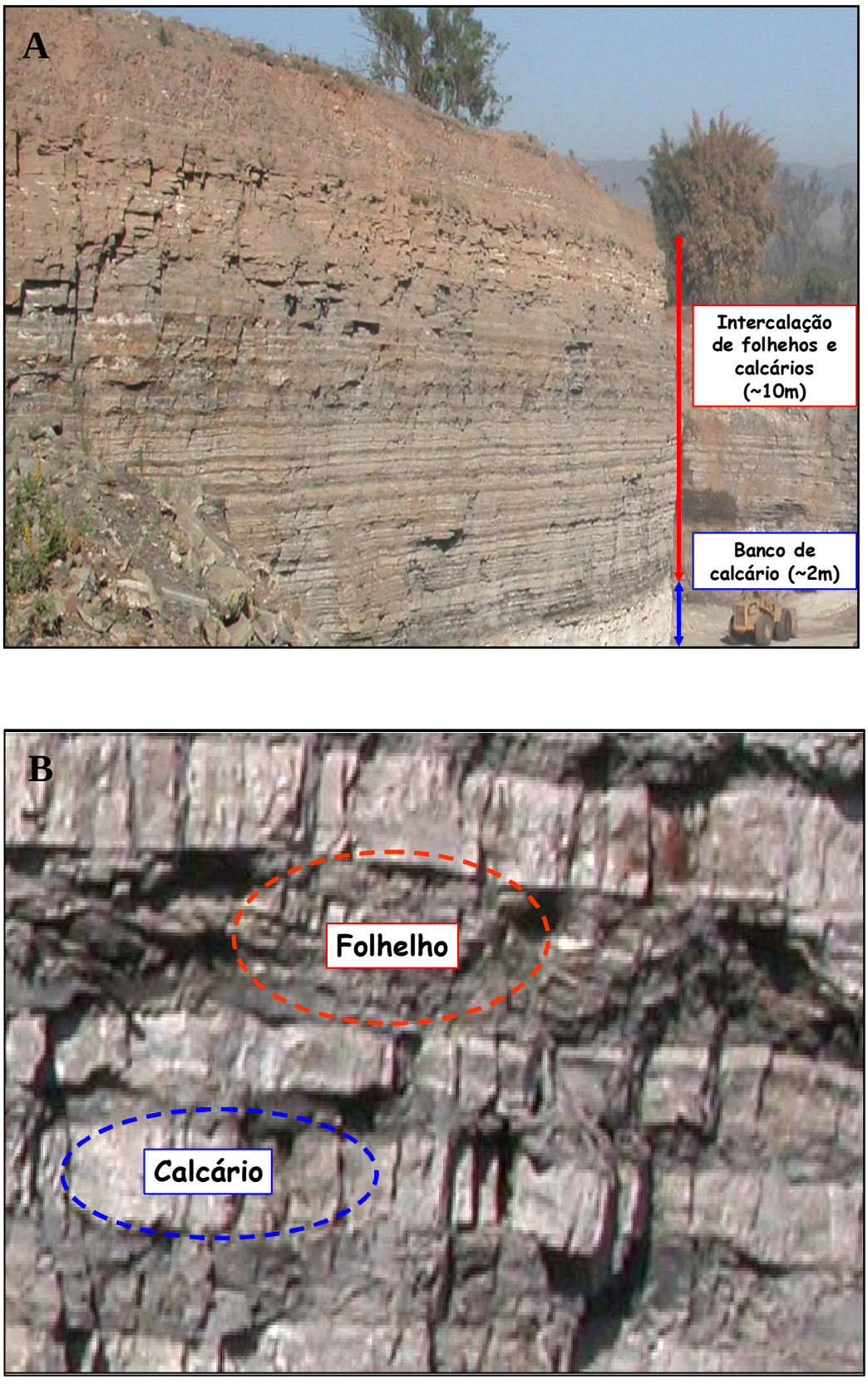


Figura 5.2: (a) Foto ilustrativa do afloramento do Membro Assistência da Formação Irati na pedreira da Mineração Bonanza; (b) Detalhe da intercalação entre folhelhos e calcários



Figura 5.3.: Afloramento da Formação Irati, pertencente a mineração Calgi (Saltinho-SP)



Figura 5.4.: Afloramento da Formação Irati na Mineração Partezani (Assistência-SP)

Pedreira da Mineração Embracal Cruzeiro

A pedreira da Mineração Embracal Cruzeiro se localiza município de Saltinho, São Paulo**.**

A Formação Irati aflora com cerca de 15m de espessura, sendo a base constituída por uma camada de 5m de calcário e o restante por intercalações de folhelhos e rochas carbonáticas. As amostras desta pedreira, codificadas como CRU-01 e CRU-02, foram coletadas 2m e 7m acima do topo da camada de calcário, respectivamente (Figura 5.5).

As amostras coletadas compreendem folhelhos bem laminados de coloração cinza e pouco intemperizadas.



Figura 5.5.: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na Mineração Cruzeiro (Saltinho-SP)

Pedreira da Mineração VITTI (Saltinho-SP)

Esta pedreira da Mineração VITTI está situada no município de Saltinho, Estado de São Paulo**.**

A Formação Irati apresenta cerca de 15 m de espessura no afloramento desta pedreira. A porção basal (com cerca de 2 m de espessura) é composta por calcário e o restante, por intercalações de folhelhos com rochas carbonáticas na porção inferior. As amostras desta pedreira foram codificadas como VIT-01, VIT-02 e VIT-03, VIT-04 e VIT-05, sendo estas coletadas a 10cm, 2 m, 5 m, 7m, 15 acima do banco de calcário respectivamente, (Figura 5.6).

As amostras coletadas compreendem folhelhos bem laminado de coloração cinza e pouco intemperizadas



Figura 5.6.: Foto lustrativa do afloramento da Formação Irati na Pedreira da Mineração VITTI (Saltinho-SP)

Pedreira da Mineração VITTI (Olegário-SP)

Esta outra pedreira pertencente à empresa Mineração VITTI está localizada no município de Olegário, São Paulo**.**

A Formação Irati aflora com uma espessura de cerca de 15 m de espessura, sendo a base constituída por uma camada de cerca de 2 m de espessura de calcário, e o restante por intercalações de folhelhos com rochas carbonáticas. As amostras desta pedreira foram codificadas como OLE-02 e OLE-03, tendo sido coletadas a 2 m e 5 m acima do topo da camada de calcário (Figura 5.7).



Figura 5.7: Foto ilustrativa do afloramento da Formação Irati na pedreira da Mineração VITTI (Olegário-SP)

Pedreira da Mineração Stavias

A pedreira pertencente à Mineração Stavias se localiza no Km 5 da Estrada Rio Claro-Piracicaba, em Assistência, distrito de Rio Claro, São Paulo**.**

O afloramento da Formação Irati correspondente a esta pedreira possui cerca de 10m de espessura, apresentando em sua porção inferior uma intrusão (soleira) de diabásio (Figura 5.8). As amostras coletadas nesta pedreira foram codificadas como STA-01 e STA-02 sendo coletadas a 10cm e 4m acima da soleira de diabásio, respectivamente.

As amostras apresentaram uma tonalidade cinza-claro, e maior dureza em relação às coletadas em outros afloramentos.



Figura 5.8: Foto ilustrativa do Afloramento da Formação Irati na pedreira da Mineração Stavias (Rio Claro-SP).

5.2 Procedimento experimental

A aquisição de dados de geoquímica orgânica envolveu o emprego de diversas técnicas analíticas. A determinação do teor de Carbono Orgânico Total (COT) e a Pirólise de Rock-Eval foram realizadas no Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. Mello (CENPES) da Petrobrás. Já as análises de cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA), no Instituto de Química da UFRJ. O fluxograma da figura 5.9 resume todo o processo analítico empreendido neste trabalho.

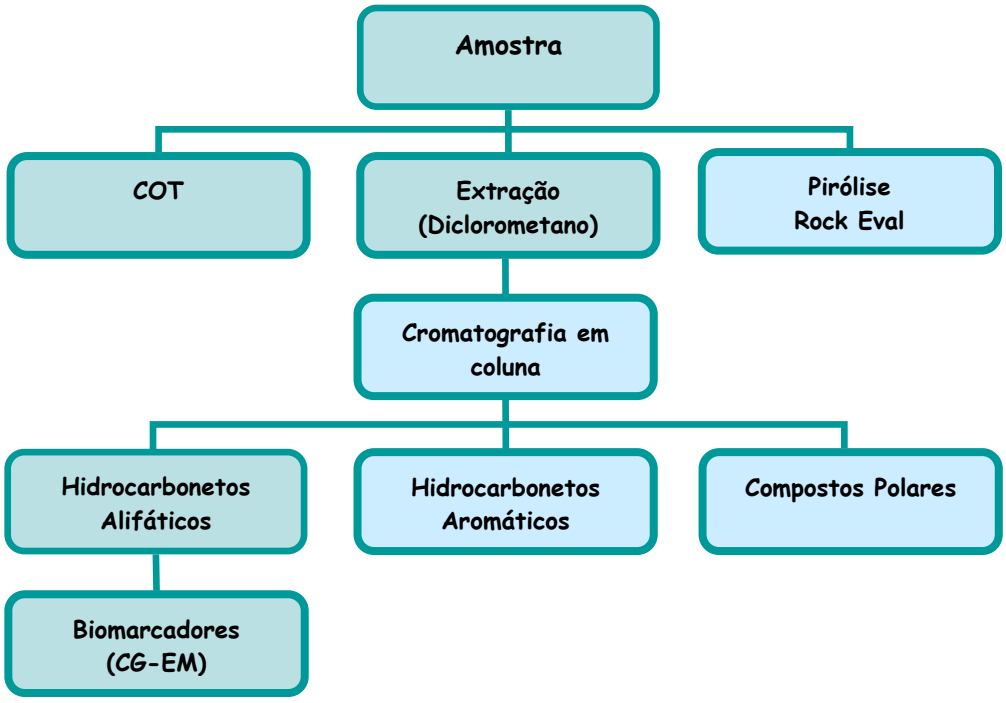


Figura 5.9: Fluxograma ilustrando os processos analíticos para a caracterização geoquímica das amostras de folhelhos da Formação Irati

5.2.1. Tratamento do material

Toda vidraria utilizada nas análises realizadas no LAGOA foram previamente lavadas com água e sabão e seqüencialmente submetidas a lavagem com solução de Extran 2% por 24 horas para a remoção de qualquer resíduo orgânico. Após esse período todo o material foi enxaguado com água corrente, e por fim com água destilada. A secagem foi feita em estufa em aproximadamente 105 ºC, com exceção da vidraria volumétrica, que foi seca em temperatura ambiente.

A sílica e o algodão necessários à cromatografia em coluna foram previamente tratados por extração em Soxhlet com diclorometano PA por 48 horas. Posteriormente a sílica foi ativada a 120 °C por 12 horas para eliminação de água e armazenada em dessecador.

Os solventes utilizados foram n-hexano, diclorometano e metanol, ambos em grau cromatográfico (TEDIA-BRASIL LTDA, Rio de janeiro)

5.2.2. Análises Geoquímicas

5.2.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

A quantificação do conteúdo de carbono orgânico total da rocha é obtida pelo emprego de um analisador de carbono elementar, que converte o CO_2, proveniente da combustão da matéria orgânica total, em medida de carbono orgânico. A eliminação de carbonatos da amostra é realizada para evitar a contaminação com CO_2 da fração inicial e se constitui na fase mais importante anterior ao procedimento analítico.

Primeiramente, a amostra foi pulverizada e peneirada a 0,177 mm (80 mesh), sendo posteriormente pesado cerca de 0,25 gramas da amostra em cadinho poroso de porcelana. A amostra devidamente pesada, foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) 6N, a quente, durante aproximadamente 1 hora, para eliminação completa dos carbonatos.

Após este procedimento, a amostra foi lavada durante 4 horas com água quente para eliminação total dos cloretos. Em seguida a amostra foi seca em estufa em temperatura em torno de 80°C, sendo novamente pesada.

Por último, é calculada a quantidade de carbonatos eliminados e resíduo insolúvel (RI), que são determinados através das fórmulas:

RI (%) = (massa do insolúvel x 100)/massa inicial da amostra

Carbonatos (%) = 100 – RI

2.2.2. Pirólise Rock-Eval

Técnica analítica que consiste na simulação em laboratório do processo natural de craqueamento da matéria orgânica (querogênio) envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores do que aquelas normalmente registradas em subsuperfície, tornando possível desta maneira, a ocorrência das reações termoquímicas num curto espaço de tempo. Esta técnica fornece informações sobre os hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S1), o potencial gerador de hidrocarbonetos (S2) e a temperatura que em que ocorre o máximo craqueamento do querogênio (Tmax)

O processo de maceração da amostra foi semelhante ao de carbono orgânico total , onde cerca de 15 a 20mg de rocha pulverizada a 0,177 mm (80 mesh) foi colocada nos cadinhos do pirolisador para análise. Para esta análise foi utilizado o equipamento Rock-Eval II, onde a amostra foi aquecida em atmosfera interte de Hélio até 550 C, por aproximadamente 20 minutos.

5.2.2.3. Extração

A extração do betume das amostras de rocha geradas na eo-diagênse ou pelo craqueamento do querogênio é a fase analítica que precede os métodos de cromatografia em coluna, cromatografia gasosa (CG), e de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Consiste basicamente, no processo de solubilização do betume contido na amostra pulverizada com solvente orgânico.

A quantidade mínima de amostra requerida para extração depende diretamente da riqueza orgânica da rocha e da presença ou não de hidrocarbonetos migrados. Para

realização dos procedimentos analíticos acima citados foram necessários aproximadamente 100 mg de extrato orgânico, quantidade que poderia ser reduzida pela averiguação dos valores de S1 oriundos da análise de pirólise, visto que a obtenção dos extratos foi precedente a estes resultados.

As amostras de rocha foram pulverizadas utilizando gral e pistilo, e colocados em um tubo de ensaio de 100 mL, no qual foram adicionados 50 mL de diclorometano. As amostras foram extraídas em ultrassom por 20 minutos a temperatura ambiente. O sobrenadante foi retirado e transferido para um balão de 100 mL. Este processo foi repetido por mais duas vezes. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório sob pressão reduzida e transferidos para frascos de vidro previamente pesados onde foram evaporados sob fluxo de nitrogênio, e então pesados em balança analítica.

5.2.2.4. Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em Coluna)

Para o fracionamento por cromatografia líquida nas frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (NSO), foi utilizada como fase estacionária sílica gel (0,063-0,200 mm, Merck – Rio de Janeiro) ativada durante a noite. Foi adicionado 2,5 g desta a 10,0 mL de hexano, e esta mistura foi vertida ao topo de uma coluna de vidro de dimensões 13 cm x 0,5 cm, e o excesso de solvente deixado eluir. Cerca de 100 mg de extrato líquido (óleo) foi transferido diretamente à coluna com o auxílio de uma pipeta Pasteur.

Foi utilizado um volume de 10,0 mL de hexano para eluição dos hidrocarbonetos alifáticos. Para a eluição da fração de hidrocarbonetos aromáticos utilizou-se 10,0 mL da solução hexano:diclorometano (1:1), enquanto para a fração dos NSO, utilizou-se um volume de 10,0 mL da solução diclorometano:metanol (9:1). Cada fração foi recolhida em um balão, e o solvente evaporado em um evaporador rotatório sob pressão reduzida.

Posteriormente as frações foram transferidas para frascos de 2,0 mL previamente pesados. O volume do solvente foi reduzido sob fluxo de nitrogênio.

5.2.2.5. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

As frações de hidrocarbonetos alifáticos foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM) em um cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 series II acoplado a um espectrômetro de massas Hewlett-Packard 5972 com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent USA (J&W; 30m x 0,25mm d.i.; df=0,25μm). A temperatura foi programada da seguinte forma: 70ºC temperatura inicial, taxa de aquecimento de 20ºC /min, até uma temperatura de 170ºC, taxa de aquecimento 2ºC/min até temperatura final de 310ºC , mantendo a isoterma por 5 min. A temperatura do injetor foi de 290 °C e do detector de 310 °C. Utilizou-se hélio como gás carreador, injeção sem divisão de fluxo por um minuto e ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

A análise foi executada através de varredura linear (SCAN) na faixa de massas 50-580 Daltons, e por monitoramento seletivo de íons (SIM).Os íons selecionados para a análise dos hidrocarbonetos saturados foram: *m*/z 85,191, 217, 218, 257, 231 e o 259.

O volume de amostra injetada para a análise em varredura linear foi de 2μL enquanto para o monitoramento seletivo de íon foi de 1μL.

6.1. Carbono Orgânico Total

As amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas apresentaram teores de carbono orgânico total (COT) entre 0,02 4 14,3 % (tabela 6.1). A maior parte das amostras apresentou valores acima de 5%, sendo os menores valores para as amostras coletadas na Mineração Stavias. Os valores de resíduo insolúvel por sua vez, variaram entre 27 a 96%, correspondendo a teores de carbonato total de 73 a 4%, respectivamente.

6.2. Pirólise Rock-Eval

Os dados geoquímicos obtidos através da pirólise de Rock-Eval estão listados na tabela 6.1, onde podem ser observados valores para S_1 variando entre 0,0 a 14,6 mg de hidrocarbonetos/g de rocha. O maior valor determinado para este parâmetro foi para a amostra PAR-01, coletada na Mineração Partezani, e os menores para as demais amostras coletadas nesta mesma pedreira.

Os valores para S_2 variam de 0,0 a 100 mg de hidrocarbonetos/g de rocha (tabela 6.1). os menores valores para esse parâmetro são referentes as amostras coletadas na mineração Partezani.

O índice de hidrogênio (IH) alcança valores de 772,7 mg de hidrocarbonetos/g de COT (tabela 6.1). Os menores valores deste índice (1,5 a 10,9 mg de hidrocarbonetos/g de COT) são referentes às amostras PAR-02, PAR-03, PAR-04, PAR-05. A amostra PAR-01 também obteve baixo valor de IH (329,9 mg de hidrocarbonetos/g de COT). Esta amostra apresenta o maior valor entre as amostras coletadas na mesma mineração, porém quando comparada as demais amostras apresenta baixo valor de IH.

O índice de oxigênio (IO), que apresenta valores entre 2,8 e 43,6 mg de CO_2/g de COT, com média de 11,0 mg de CO_2/g de COT. Os maiores são referentes as amostras PAR-02, PAR-03, PAR-04 e PAR-05 e os menores as amostras BON-01, BON-02 e CAL-03.

O índice de produção (IP), varia entre 0,0 e 0,44, sendo os menores valores relacionados às amostras PAR-02. PAR-05 e os maiores às amostras PAR-01, PAR-03 E PAR-04.

A temperatura máxima de pirólise (Tmax) alcança valores entre 325 a 487 °C, sendo a média dos valore determinados de 405°C. Valores abaixo da média estão relacionados às amostras PAR-02, PAR-04, CRU-01, CRU-02, OLE-02, OLE-03, VIT-02, VIT-03 e VIT-05. As demais apresentaram valores acima da média.

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos através das análises de COT e Pirólise de Rock-Eval para os folhelhos de Irati

Amostra	COT	RI	S1	S2	S3	TMAX	IH	IO	IP	S1+S2
BON-01	5,31	72	1,40	28,6	0,3	426	538,4	4,7	0,05	30,0
BON-02	3,71	74	1,30	20,9	0,2	415	562,5	4,6	0,06	22,2
CAL-01	14,30	96	3,10	100	2,0	425	699,4	13,6	0,03	103,1
CAL-02	4,88	77	2,30	30,9	0,3	414	634,0	5,1	0,07	33,2
CAL-03	5,05	73	3,10	39,0	0,1	411	772,7	2,8	0,07	42,1
PAR 01	5.56	28	14.6	18,3	0,3	426	329,9	5.8	0,44	32,9
PAR-02	1,31	72	0,00	0,00	0,3	325	1,5	25,2	0,00	0,00
PAR-03	1,10	50	0,10	0,20	0,2	407	19,1	20,9	0,33	0,30
PAR-04	2,34	77	0,20	0,30	0,3	398	11,5	11,5	0,40	0,50
PAR-05	0,55	85	0,00	0,10	0,2	487	10,9	43,6	0,00	0,30
CRU-01	5,52	76	3,80	34,3	0,3	387	621,0	6,0	0,10	38,1
CRU-02	8,09	77	5,00	53,0	0,5	395	654,8	6,7	0,09	58,0
STA-01	0,02	27	-	-	-	-	-	-	-	-
STA-02	0,02	64	-	-	-	-	-	-	-	-
OLE-02	4,62	76	2,80	25,5	0,5	396	552,6	11,5	0,10	28,3
OLE-03	5,31	81	2,80	28,9	0,5	400	543,9	9,4	0,09	31,7
VIT-01	6,17	88	3,80	43,0	0,3	407	696,9	4,9	0,08	46,8
VIT-02	5,61	77	3,40	33,4	0,6	391	594,7	11,2	0,09	36,8
VIT-03	5,45	80	3,20	37,8	0,4	399	694,1	7,9	0,08	41,0
VIT-04	6,17	88	3,80	43,0	0,3	407	696,9	4,9	0,08	46.8
VIT-05	5,61	77	3,40	33,4	0,6	391	594,7	11,2	0,09	36.8

COT, RI - % peso
S1, S2– mg de HC/g de rocha
S3 – mg de CO_2/g de COT
Tmax - °C
IH – Índice de Hidrogênio (S2/COT) - mg de Hc/g COT
IO – Índice de Oxigênio (S3/COT) mg de CO_2/g de COT
IP – Índice de Produção (S1/(S1+S2))

6.3 Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida foi realizada a partir do extrato orgânico obtido, sendo separadas as frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO. Os resultados do fracionamento de extrato orgânico estão representados na tabela 6.2.

Foram escolhidas para a realização da análise 2 amostras representativas para cada afloramento. Não foi possível a obtenção de extrato orgânico para as amostras coletadas nas Pedreiras: Embracal Cruzeiro, Stavias, e Partezani, com exceção da PAR-01. Para as duas últimas há possibilidade estarem termicamente alteradas pela proximidade a rochas intrusivas ígneas. Tal fato é comprovado pelas análises de COT e pirólise, como mencionadas nos itens acima já descritos neste capítulo.

As amostras apresentaram percentual de hidrocarbonetos saturados variando entre 16 a 46%; de hidrocarbonetos insaturados de 30 a 43 % e compostos NSO de 24 a 43%.

Os valores para a razão de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos aromáticos variam de 0,53 a 1,53. O valor mais elevado para esta razão pertence a amostra PAR-01, a qual apresenta estágio de evolução térmica mais desenvolvido.

Tabela 6.2: Percentagem de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO; razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos dos extratos de rocha obtidos através da cromatografia líquida

Amostra	% Saturados	% Aromáticos	% NSO	SAT/ARO
BON-01	23	36	41	0,64
BON-02	25	32	43	0,78
CRU-01	30	33	37	0,91
CRU-02	27	37	36	0,72
OLE-02	27	43	30	0,62
OLE-03	16	30	54	0,53
VIT-01	26	40	34	0,65
VIT-03	29	35	36	0,82
PAR-01	46	30	24	1,53

6.4 Análise de biomarcadores por Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-EM)

A análise de biomarcadores da fração de hidrocarbonetos saturados das amostras de extrato de rocha foi realizada através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Foram monitoradas diversas classes de biomarcadores usando seus respectivos íons característicos como mostrado na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Biomarcadores e seus íons característicos monitorados através da CG-EM

Classe de biomarcadores	*m/z*
Alcanos lineares e isoprenóides	85
Terpanos bicíclicos	123
Terpanos tri, tetra e pentacíclicos	191
Esteranos	217
Diasteranos	259
Diasterenos	257
Hopenos	365

6.4.1 Alcanos lineares e isoprenóides

As análises de alcanos lineares e dos isoprenóides foram realizadas através do estudo do cromatograma de massas *m/z* 85. A atribuição destes compostos aos correspondentes picos nos cromatogramas foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com os dados da literatura, bem como a observação de seus tempos de retenção relativos (figura 6.1) Estes compostos, seus tempos de retenção relativos, assim como íons moleculares referentes a cada composto (gerados nos espectros de massas) estão listados na tabela 6.4.

Os cromatogramas *m/z* 85 obtidos apresentaram perfil similar para todas as amostras analisadas (Figura 6.1**)**. Observa-se elevada abundância relativa de hidrocarbonetos isoprenóides em relação aos alcanos lineares; maior abundância do isoprenóide fitano (F) em relação ao pristano (P); predominância ímpar dos alcanos lineares; presença do

isoprenóide C_{25} (2,6,10,14,18 – pentametileicosano) e do iC_{30} - esqualeno. Não foi observada a presença de homólogos inferior a C_{15} e superior a C_{33}.

Tabela 6.4: Alcanos lineares e isoprenóides identificados no cromatograma de massas *m/z* 85 da fração de hidrocarbonetos saturados dos extratos de rocha

Compostos	**($M^{+\cdot}$)**	**Tempo de Retenção (min)**
Pentadecano (C_{15})	212	6,01
Hexadecano (C_{16})	226	8,58
Norpristano (iC_{18})	254	9,41
Pristano	268	10,54
Fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)	282	12,85
C_{19}	268	15,01
C_{20}	282	17,99
C_{21}	296	21,33
C_{22}	310	24,89
(2,6,10,15,19 pentametileicosano) iC_{25}	352	25,52
C_{23}	324	28,60
C_{24}	338	32,36
C_{25}	352	36,15
C_{26}	366	39,83
C_{27}	380	43,53
iC_{30} - esqualeno		
C_{28}	394	47,08
C_{29}	408	50,52
C_{30}	422	53,82
C_{31}	436	57,04
C_{32}	450	58,98
C_{33}	464	62,81
C_{34}	478	65,15
C_{35}	492	68,97

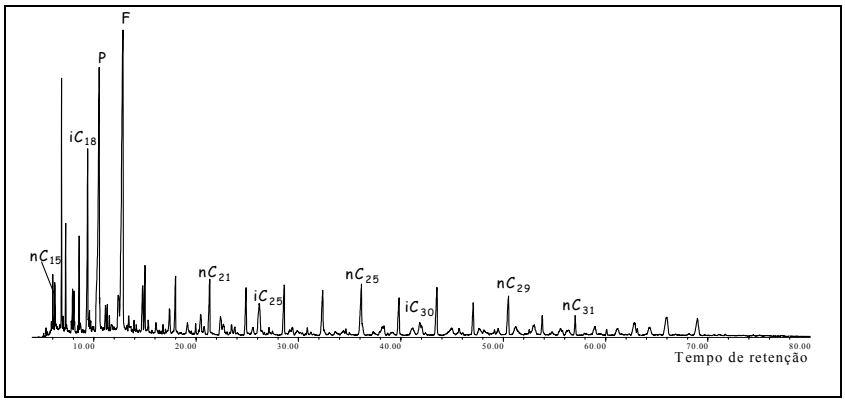


Figura 6.1: Cromatograma de massas *m/z* 85 da amostra BON-01 considerado representativo das ostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

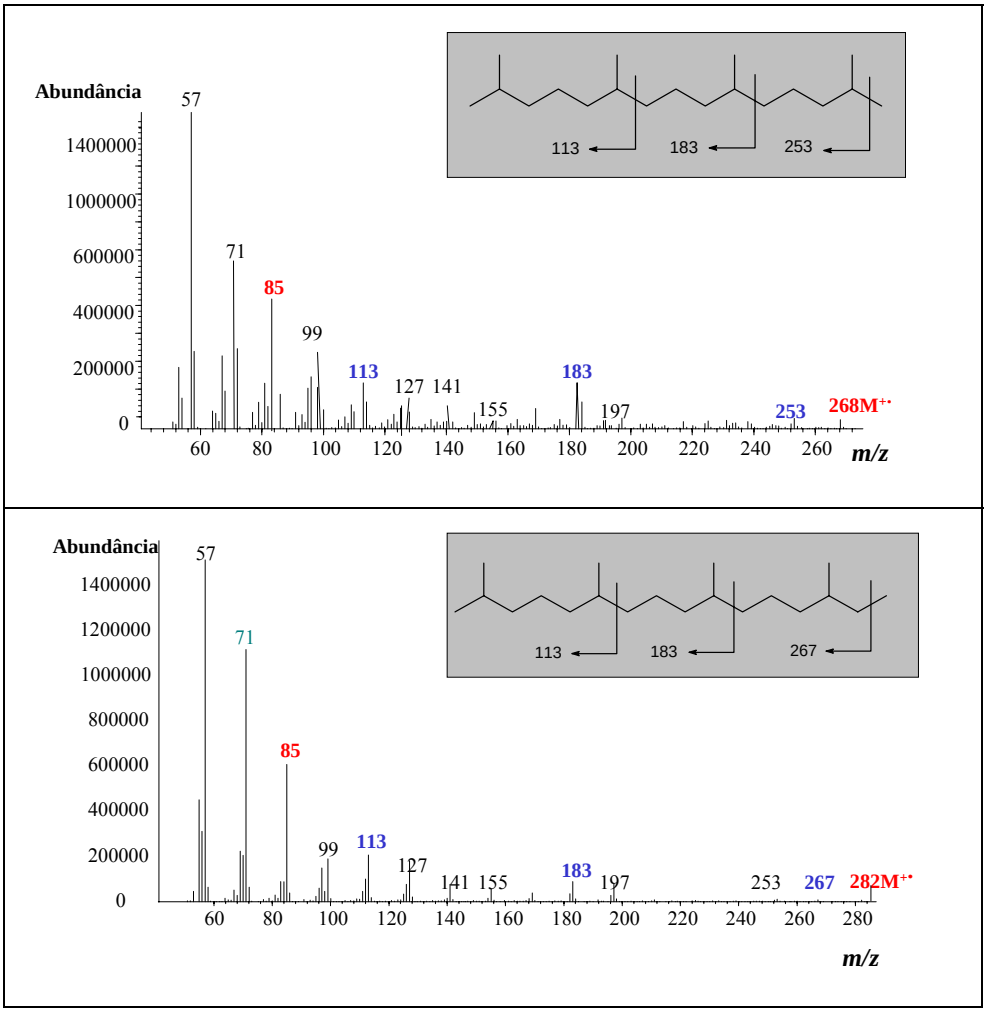


Figura 6.2: Espectro de massas dos compostos pristano e fitano determinados através da CG-EM na amostra BON-01 (representativa das amostras da Formação Irati)

6.4.2. Terpanos Bicíclicos

Os terpanos bicíclicos (sesquiterpanos) foram identificados em todas as amostras analisadas através do cromatograma de massas *m/z* 123. No cromatograma de massas *m/z* 191 esses compostos estão identificados como *S* referente a classe dos sesquiterpanos (Figura 6.3).

A análise do cromatograma *m/z* 123 mostrou a ocorrência de um grupo de bicíclicos da classe dos drimanos (figura 6.3), já descritos na literatura (PHILP , 1985). Estes compostos estão listados na tabela 6.5 . A identificação foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura bem como a observação de seus tempos de retenção relativos (PHILP, 1985; SONIBARE & EKWEOZOR, 2004).

Os espectros de massas gerados através da análise por CG-EM desses compostos estão apresentados na figura 6.3.

Os sesquiterpanos da classe dos drimanos apresentam como características espectrais três principais picos: *m/z* 208 para os drimanos, *m/z* 222 para os homodrimanos; o correspondente à perda de metila, *m/z* 193 para os drimanos e 207 para os homodrimanos, e o pico base *m/z* 123.

A tabela 6.5 apresenta os picos determinados nos cromatograma de massas *m/z* 123 e seus respectivos tempos de retenção relativos para as amostras analisadas.

Tabela 6.5: Terpanos bicíclicos identificados nas amostras através de CG-EM

Composto	Íon molecular ($M^{+\cdot}$)	Tempo de retenção (min)
C_{15}	208	7,06
C_{16}	222	8,15

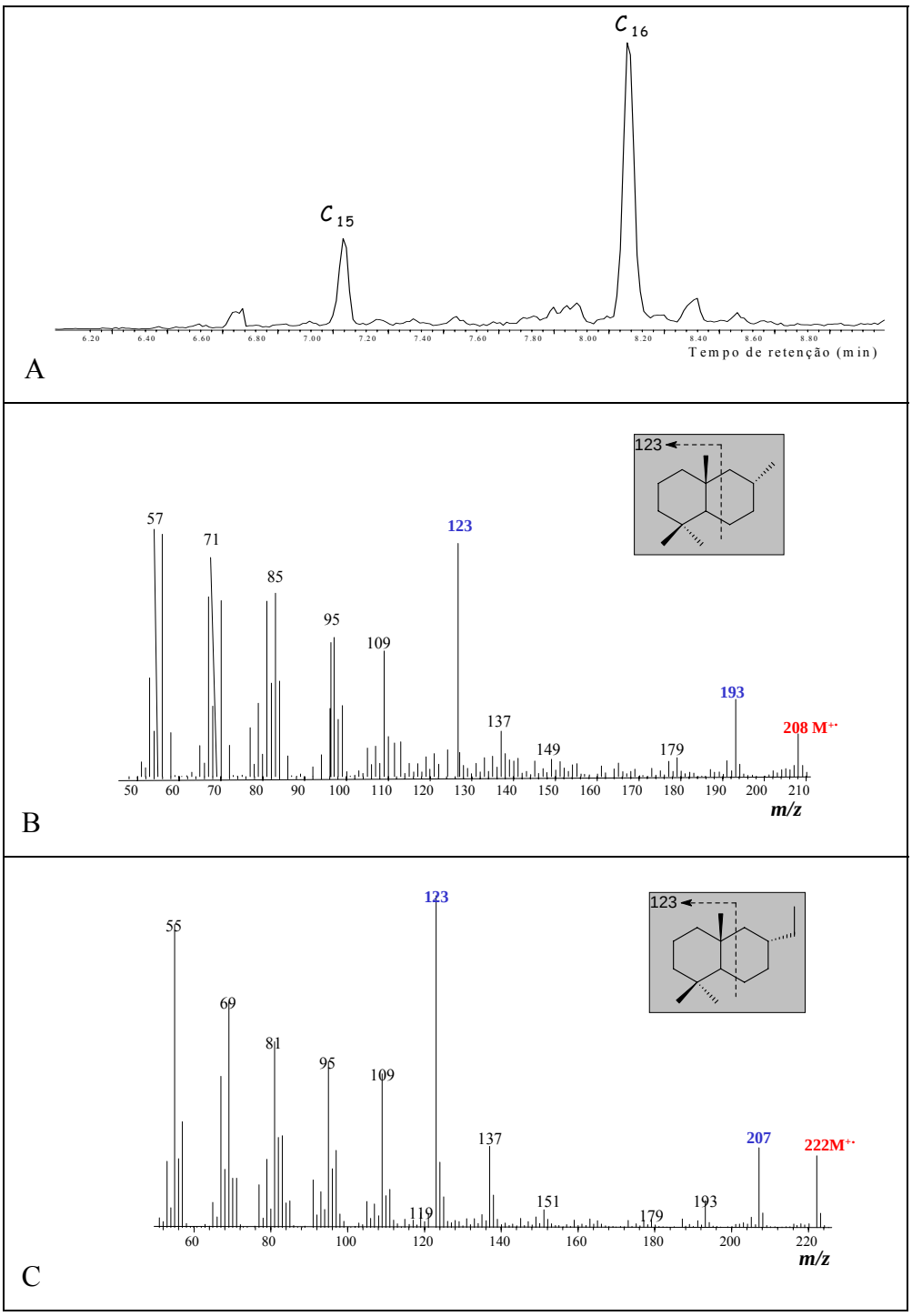


Figura 6.3: Cromatograma de massas *m/z* 123; espectro de massas correspondente aos picos C_{15} (drimano) e C_{16} (homodrimano) respectivamente (amostra BON-01)

6.4.3. Terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos

Através da análise do cromatograma de massas *m/z* 191 dos extratos de rocha estudados foi possível efetuar a identificação dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos figura 6.4).

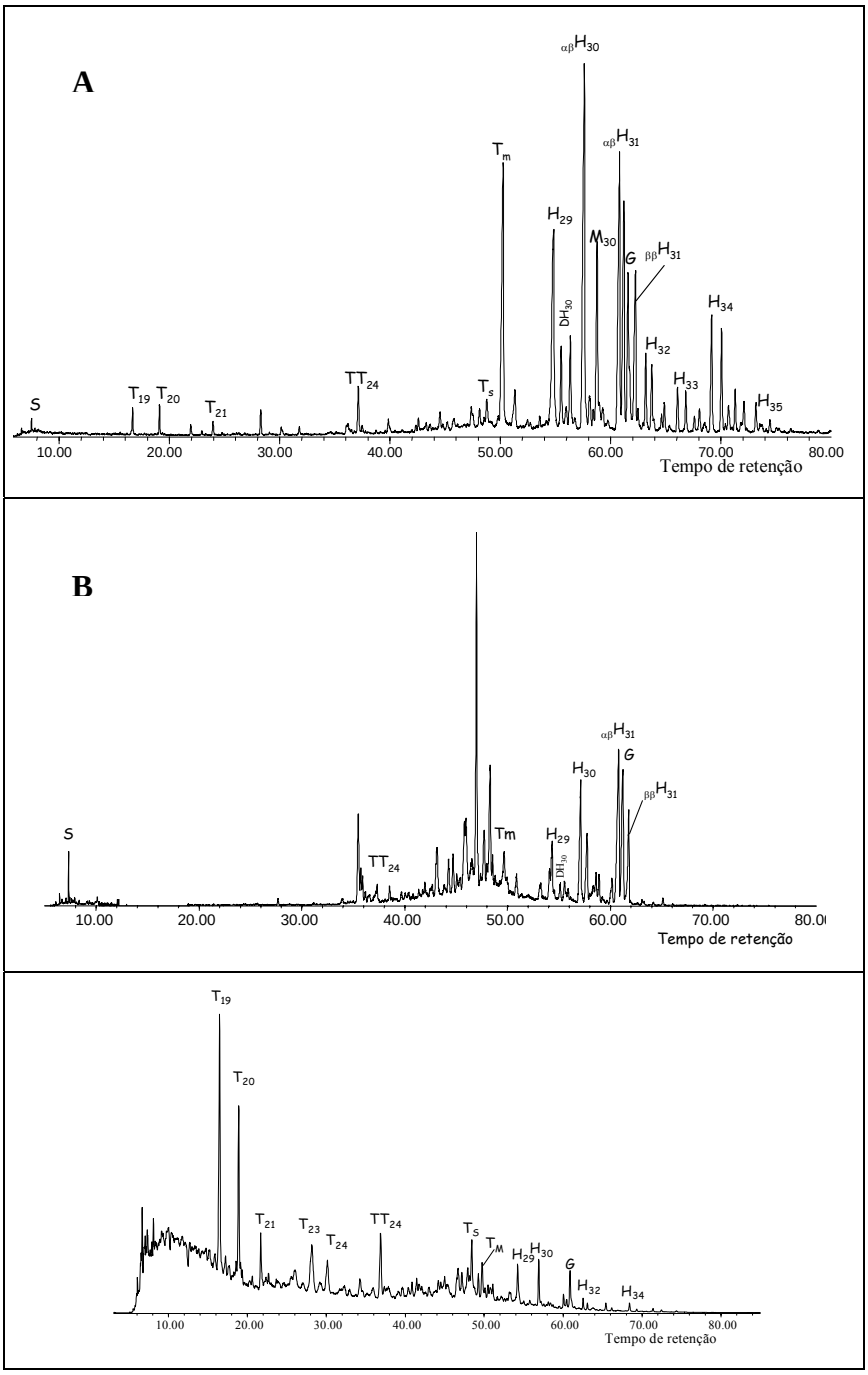


Figura 6.4: Cromatograma de massas *m/z* 191 das amostras BON-01 (a), CRU-02(b) e PAR-01(c) mostrando os terpanos identificados por CG-EM. (ver legenda para identificação dos compostos na tabela 6.7)

Foi observado que as amostras analisadas apresentam diferentes perfil de distribuição para os terpanos. As amostras BON-01 e BON-02 apresentam perfil de distribuição conforme apresentado na figura 6.4 (A), enquanto as amostras CRU-01, CRU-02, OLE-02, OLE-03, VIT-01 e VIT-03 como na figura 6.4 (B) e a PAR-01 na figura 6.4 (C).

A presença dos terpanos tricíclicos em C_{19} a C_{24} nos extratos de rocha analisados apresentaram-se em maior abundância relativa na amostra PAR-01, provavelmente por se apresentar em maior estágio de evolução térmica. As amostras CRU-01, CRU-02, VIT-03 apresentaram somente em baixa abundância relativa o terpano tricíclico em C_{23}. A identificação destes compostos no cromatograma de massas *m/z* 191 está apresentada na figura 6.5. Tal identificação foi feita com base em espectros de massas e pela comparação de seus tempos de retenção relativos já existentes na literatura. (PHILP, 1985; MENDONÇA FILHO, 1993, SANTOS NETO, 1993)

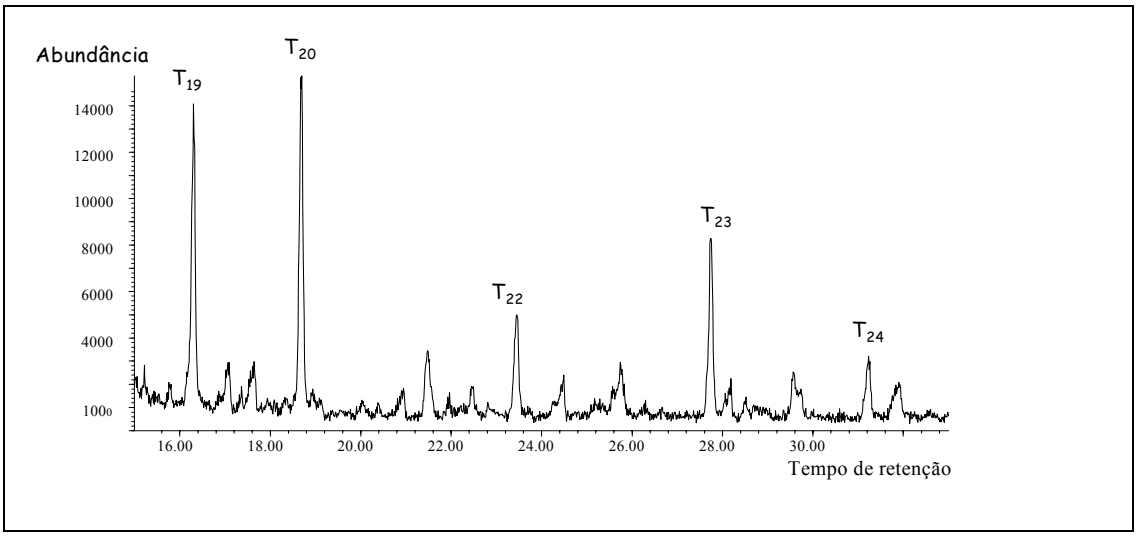


Figura 6.5: Cromatograma de massas *m/z* 191 mostrando os Terpanos tricíclicos detectados na amostra BON-01, considerada como representativa das amostras do folhelhos da Formação Irai analisadas

Tabela 6.6: Terpanos tricíclicos detectados através do cromatograma de massas *m/z* 191

Identificação	Composto	M-15	$M^{+\cdot}$	Tempo de retenção (min)
T_{19}	Terpano Tricíclico C_{19}	247	262	16,7
T_{20}	Terpano Tricíclico C_{20}	261	276	19,74
T_{21}	Terpano Tricíclico C_{21}	275	290	22,39
T_{23}	Terpano Tricíclico C_{23}	303	318	28,7
T_{24}	Terpano Tricíclico C_{24}	317	332	30,6

Os compostos identificados como terpanos tricíclicos apresentam como características espectrais o íon m/z 191 como pico base, o íon *m/z* 123, o íon correspondente a perda metila $(M-15)^+$ e o íon molecular $(M^{+\cdot})$. Essas características são concordantes com os espectros de massas dos terpanos tricíclicos da classe dos *queilantanos* (PHILP, 1985). Na figura 6.6 está representado o espectro de massas do terpano tricíclico C_{20}.

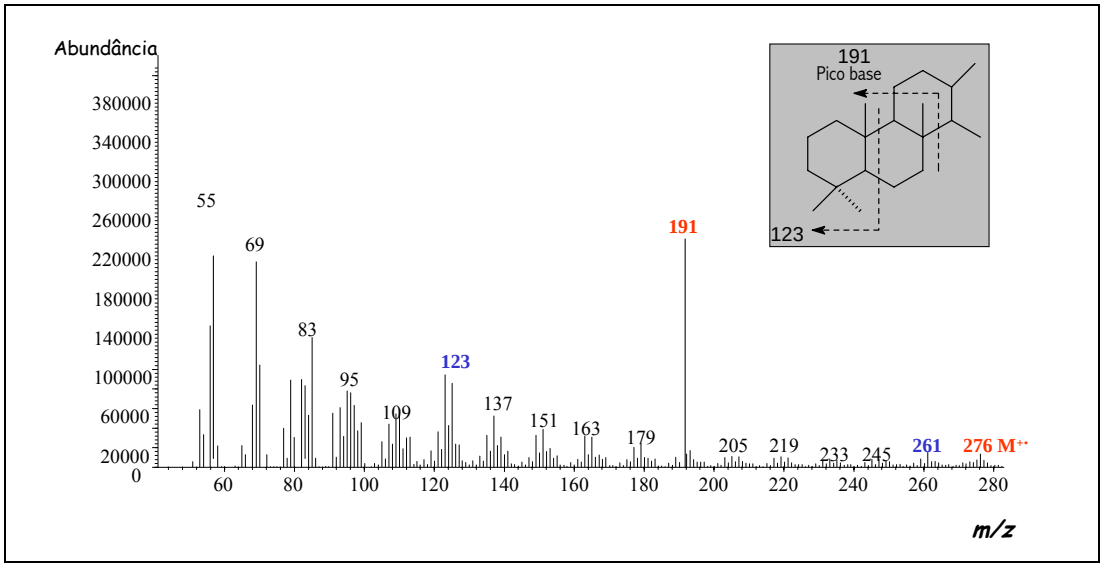


Figura 6.6: Espectro de massas correspondente ao terpano tricíclico em C_{20}

Na análise do cromatograma de massas *m/z* das amostras analisadas também foi detectado a presença do terpano tetracíclico C_{24}, no tempo de retenção 36,5 minutos identificado como TT_{24}.

O espectro de massas do terpano tetracíclico C_{24} gerado nas análises através da CG-EM está apresentado na figura 6.7, apresentando como característica espectral os picos: *m/z* 191 (pico base, o *m/z* 330 (íon molecular) e o *m/z* 315 $(M-15)^+$.

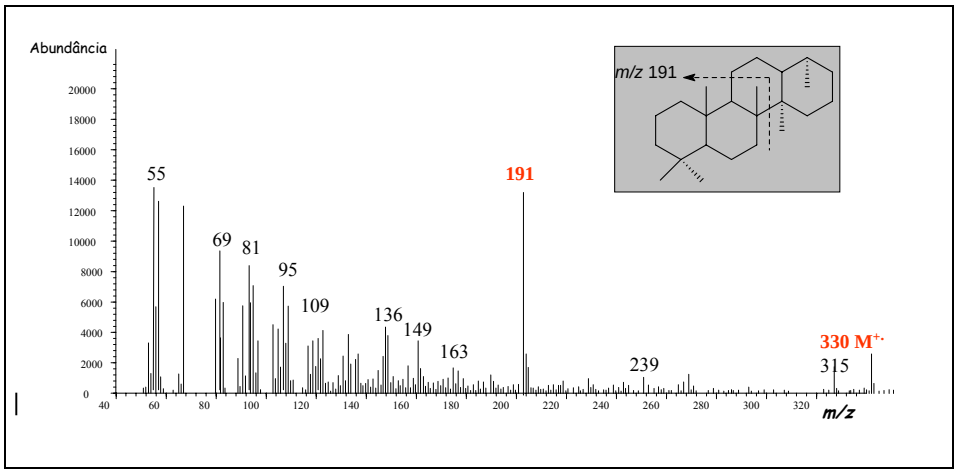


Figura 6.7: Espectro de massas do terpano tetracíclico C_{24}

Os perfis de distribuição para os terpanos referentes às amostras BON-01 e BON-02 são semelhantes aos determinados na literatura (SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994, ARAÚJO, 2001).

As amostras CRU-01, CRU-02, OLE-02, OLE-03, VIT-01 E VIT-03 apresentaram compostos que não puderam ser identificados devido a problemas de coeluição (figura b 6.8). Estes compostos eluem na faixa dos tempos de retenção 35 a 48 min, anterior ao composto 18α-22,29,30–trisnorhopano (Ts), e já foram encontrados em amostras de poços da Formação Irati estudados por ARAÚJO (2001), porém não foram identificados pelo autor.

A figura 6.9 mostra uma comparação das amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas neste estudo, contendo esses compostos não identificados, com uma amostra de poço da Formação Irati, contendo compostos também não identificados na mesma faixa de retenção (ARAÚJO, 2001). É importante ressaltar que a amostra estudada pelo

autor é pertinente a um poço situado na borda leste da Bacia do Paraná- São Paulo, assim como as amostras deste estudo.

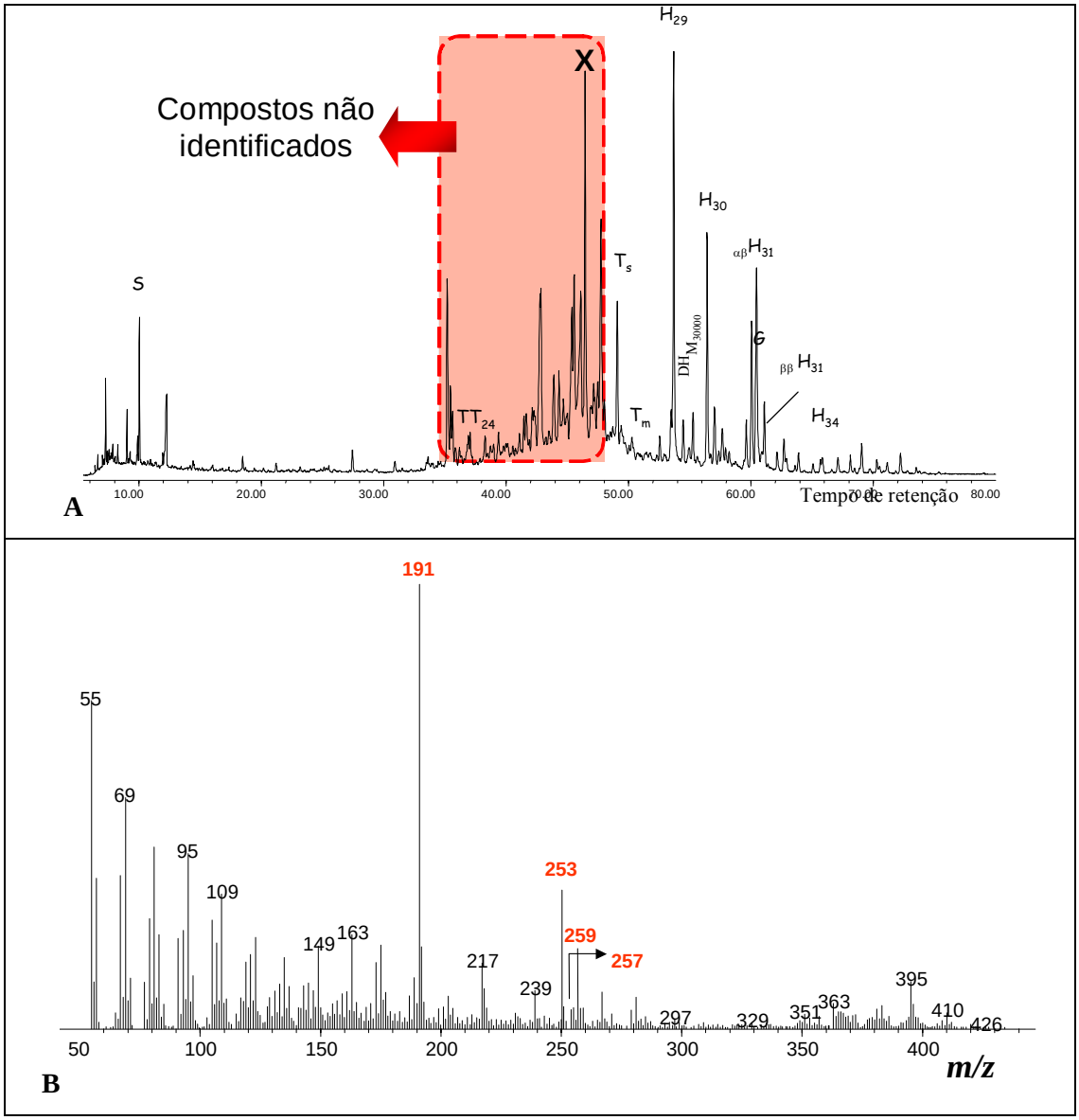


Figura 6.8: (A) Cromatograma de massas *m/z* 191 da amostra CRU-02 ilustrando a faixa de retenção dos compostos não identificados nas amostras analisadas; (B) Espectro de massas do composto X (não identificado).

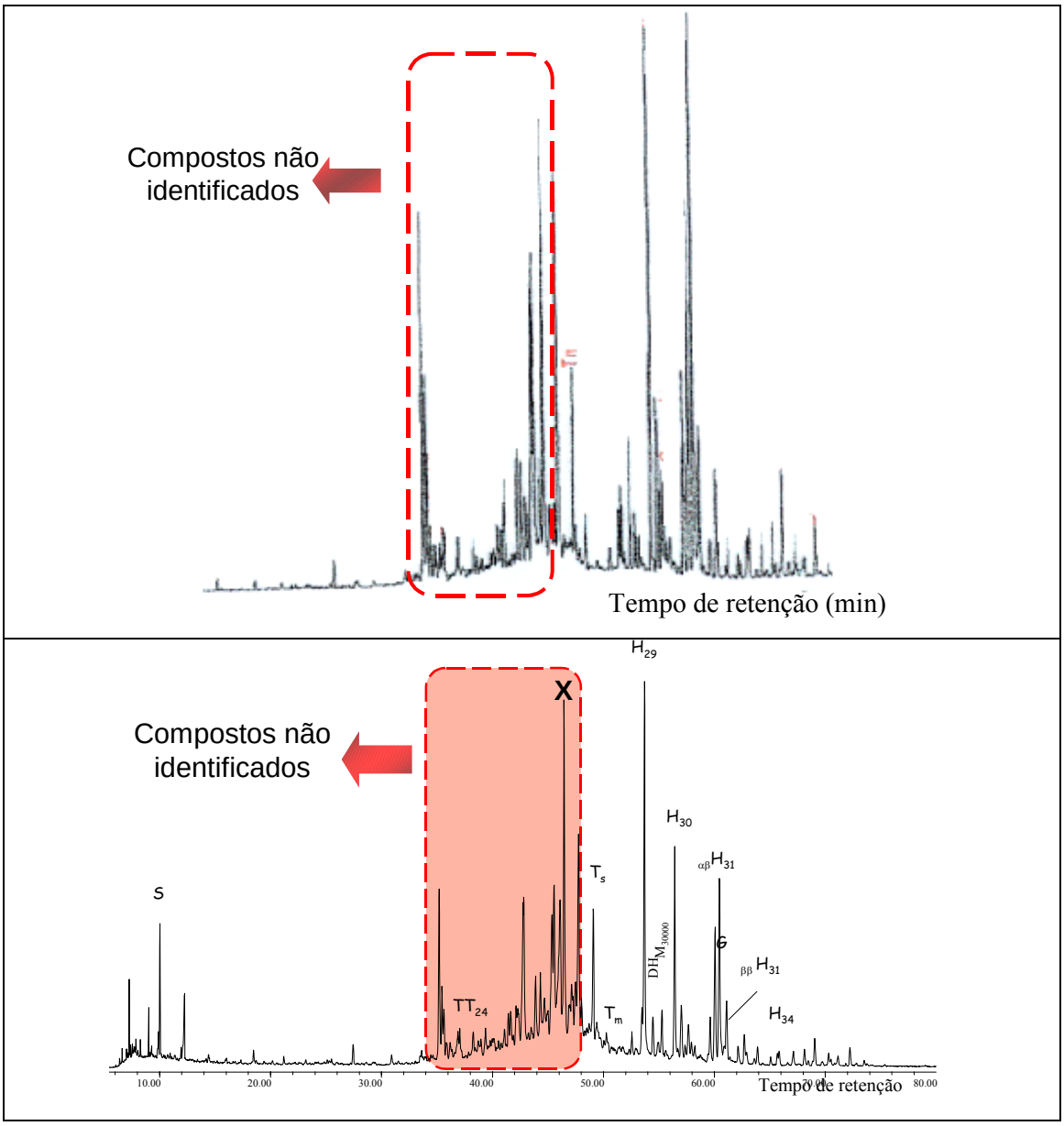


Figura 6.9: Comparação da distribuição dos terpanos (cromatograma de massas *m/z* 191) em amostra de poço da literatura (ARAÚJO, 2001) com amostra de extrato de rocha analisada neste estudo: (a) Cromatograma de massas *m/z* 191 ilustrando as abundâncias dos terpanos no poço PL-13-SP (ARAÙJO, 2001); (B) Cromatograma de massas *m/z* 191 ilustrando as abundâncias dos terpanos para a amostra CRU-01.

Os compostos 18α-22,29,30–trisnorhopano (Ts) e 17α-22,29,30–trisnorneohopano (Tm) também foram identificados no cromatograma de massas *m/z* 191. Todas as amostras analisadas apresentaram maior abundância relativa do Ts sobre o Tm (Figura 6.4 A).

Também foram detectadas em todas as amostras a presença hopanos C_{29} e C_{30} e homohopanos de C_{31} a C_{35} nos pares de epímeros 22R e 22S. As amostras BON-01, BON-02 e PAR-01 apresentaram maior abundância do Hopano C_{30}, enquanto as amostras CRU-01, CRU-02, apresentaram maior abundância do homohopano C_{31} e as demais amostras (OLE-02 e OLE-03) a maior abundância do hopano C_{29}. Entre os homohopanos detectados, o presente em maior abundância relativa foi o homohopano C_{34}. Apenas a amostra CRU-02 não apresentou toda a série dos homohopanos.

Foi detectada a presença do composto gamacerano (G) em elevada abundância relativa em todas as amostras analisadas (figura 6.4). Este composto foi identificado por comparação do seu espectro de massas, assim como tempo de retenção relativo já descritos na literatura (PHILP, 1985).

A tabela 6.7 apresenta os terpanos pentacíclicos identificados nas amostras com base em comparação de dados espectrais e tempos de retenção relativos com dados da literatura. Os picos assinalados no cromatograma de massas *m/z* 191 são atribuídos aos correspondentes compostos listados (figura 6.4)

Tabela 6.7: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 191 para as amostras analisadas.

Identificação	Composto	Pico base	$(M-15)^+$	M^+	T.R
Ts	C_{27} -18α-22,29,30-trisnorhopano	177	355	370	48,2
Tm	C_{27} -17α-22,29,30-trisnorneohopano	177	355	370	49,75
H29	17α(H),21β(H)-30-norhopano C_{29}	191	383	398	54,26
NH	17α (H), 21β(H) – norhopano	177	383	398	55,76
H30	17α (H), 21β(H) – hopano C_{30}	191	397	412	57,02
M30	17β(H),21α(H)-moretano	191	397	412	58,15
$\alpha\beta H_{31}S$	17α (H), 21β(H)-homopano (22S)	191	411	426	60,13
$\alpha\beta H_{31}R$	17α (H), 21β(H)-homopano (22R)	191	411	426	60,56
G	Gamacerano	191	397	412	60,91
M_{31}	17β (H), 21α(H)-homomoretano	205	411	426	61,58
$\alpha\beta H_{32}S$	17α (H), 21β(H)-bishomohopano (22S)	191	425	440	62,49
$\alpha\beta H_{32}R$	17α (H), 21β(H)-bishomohopano (22R)	191	425	440	63,03
$\alpha\beta H_{33}S$	17α (H), 21β(H) –trishomohopano (22S)	191	439	454	65,33
$\alpha\beta H_{33}R$	17α (H), 21β(H) –trishomohopano (22R)	191	439	454	66,01
$\alpha\beta H_{34}S$	17β(H), 21β(H)–tetrakishomohopano (22S)	191	453	468	68,38
$\alpha\beta H_{34}R$	17β(H),21β(H)–tetrakishomohopano (22R)	191	453	468	69,28
$\alpha\beta H_{35}S$	17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (22S)	191	467	482	71,35
$\alpha\beta H_{35}R$	17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (22R)	191	467	482	72,37

TR = Tempo de retenção (min)

6.4.4. Esteranos e Diasteranos

Através da análise do cromatograma de massas *m/z* 217 para os extratos de rocha estudados foi possível a identificação de esteranos de C_{27} a C_{29}. O perfil de distribuição para esses compostos é apresentado na figura 6.10. Estes compostos foram identificados através da comparação de seus espectros de massas e tempo de retenção relativos com os dados da literatura (PHILP,1985).

Os compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 217, bem como os íons moleculares e tempo de retenção relativos, estão listados na tabela 6.8

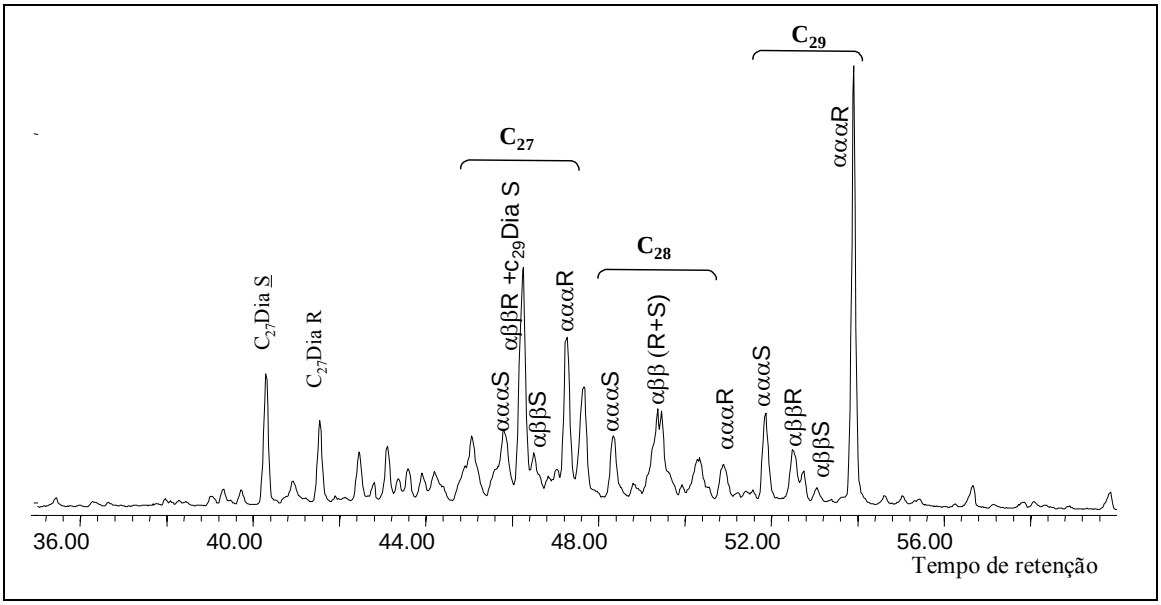


Figura 6.10: Cromatograma de massas *m/z* 217 da amostra BON-01 considerado representativo das ostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

Tabela 6.8: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 217 para as amostras analisadas.

Identificação	Composto	Íon molecular	TR
C_{27} Dia S	13β(H),17α(H)-Diacolestano 20S	372	40,5
C_{27} Dia R	13β(H),17α(H)-Diacolestano 20R	372	41,8
C_{27} ααα S	5α(H),14α(H), 17α(H) – colestano 20S	372	45,3
C_{27} αββR	5α(H),14β(H), 17β(H) – colestano 20R	372	45,5
C_{29} Dia S	13α(H),17β(H)-etildiacolestano 20S	400	45,5
C_{27} αββS	5α(H),14β(H), 17β(H) – colestano 20S	372	46,8
C_{27}ααα R	5α(H),14α(H), 17α(H) – colestano 20R	372	47,6
C_{29} Dia R	13α(H),17β(H)-etildiacolestano 20R	400	48,0
C_{28} ααα S	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 metilcolestano 20S	386	48,7
C_{28} αββR	5α(H),14β(H), 17β(H) –24metilcolestano 20R	386	49,6
C_{28} αββS	5α(H),14β(H), 17β(H) – 24metilcolestano 20S	386	49,8
C_{28} ααα R	5α(H),14α(H), 17α(H) – metilcolestano 20R	386	51,2
C_{29} ααα S	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 etilcolestano 20S	400	52,2
C_{29} αββR	5α(H),14β(H), 17β(H) –24 etilcolestano 20R	400	52,8
C_{29} αββS	5α(H),14β(H), 17β(H) – 24 etilcolestano 20S	400	52,8
C_{29} ααα R	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 etilcolestano 20R	400	54,3

TR = Tempo de retenção (min)

Todas amostras analisadas apresentam similares perfis de distribuição para os esteranos identificados no cromatograma de massas *m/z* 217, diferenciando-se apenas as abundâncias relativas destes compostos. As amostras BON-01, BON-02, CRU-01, OLE-02, OLE-03, VIT-01, VIT-03 apresentaram predominância do esterano 24-etil-colestano (C_{29}) com configuração ααR enquanto as demais amostras apresentaram predominância do colestano (C_{27}) com a mesma configuração.

Na figura 6.11 está apresentado o espectro de massas do 5α(H),14α(H),17α(H) 24-etilcolestano obtido para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas por CG-EM.

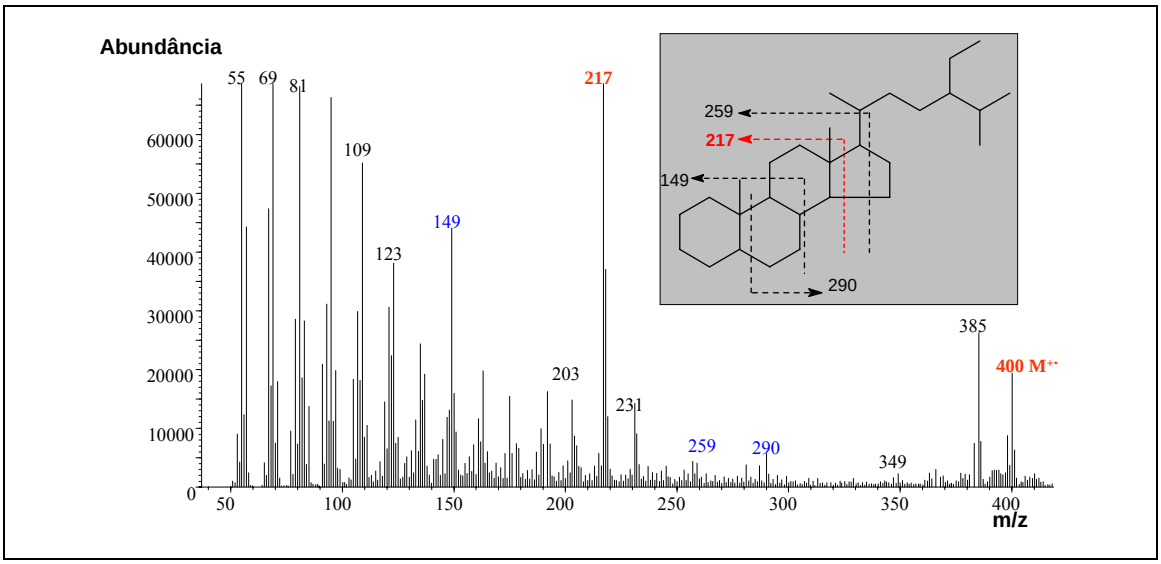


Figura 6.11: Espectro de massas dos 5α(H), 14α(H), 17α(H) (20R) colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano.

6.4.5. Diasterenos

Os biomarcadores da classe dos diasterenos foram identificados no cromatograma de massas *m/z* 257 (figura 6.13) por comparação dos seus espectros de massas gerados e tempo de retenção relativos com os já descritos na literatura (BRASSEL et *al.*, 1985. PHILP 1985) Estes compostos estão listados na tabela 6.12.

Foi detectada a presença dos pares R e S de diasterenos em C_{27} e C_{29}, sendo o e C_{29} com a configuração S presente em maior abundância relativa em relação aos demais (figura 6.14). A amostra PAR-01 (alterada termicamente) apresentou menor abundância relativa desses compostos.

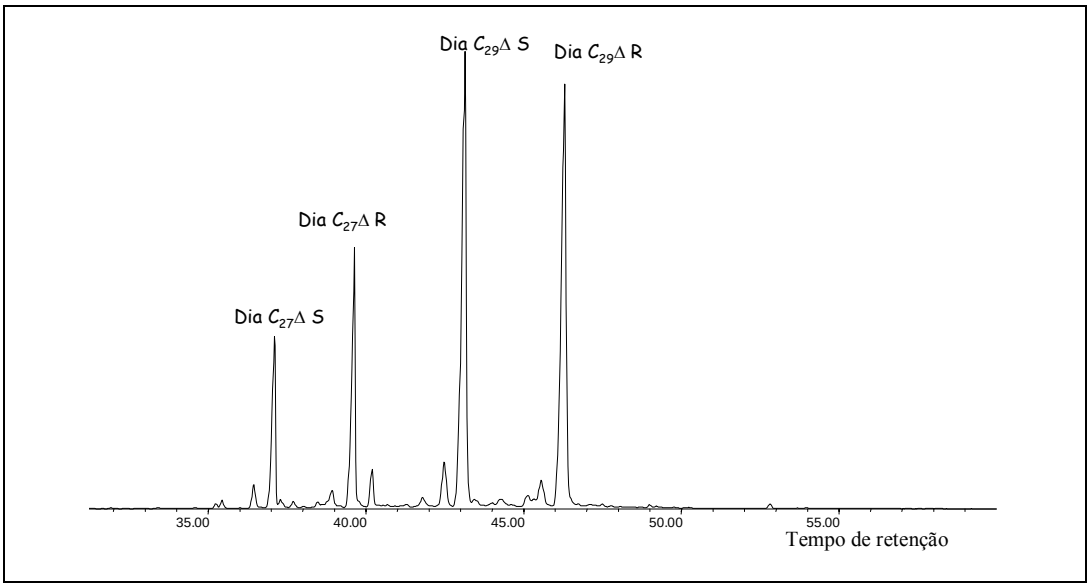


Figura 6.12: Cromatograma de massas *m/z* 257 da amostra OLE-02 considerado representativo das amostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

Tabela 6.9: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 257 para as amostras analisadas.

Identificação	Composto	Íon molecular	TR
Dia $C_{27}\Delta$ S	13β(H)-Diacolest-16,17-eno 20S	370	37,01
Dia $C_{27}\Delta$ R	13β(H)-Diacolest-16,17-eno 20R	370	39,5
Dia $C_{29}\Delta$ S	13α(H)-Etildiacolest-16,17eno 20S	398	43,0
Dia $C_{29}\Delta$ R	13α(H)-Etildiacolest-16,17-eno 20R	398	45,9

TR = Tempo de retenção (min)

A característica espectral para os biomarcadores da classe dos diasterenos é o pico base *m/z* 257 devido a insaturação nas posições 16-17 no anel D (figura 6.13).

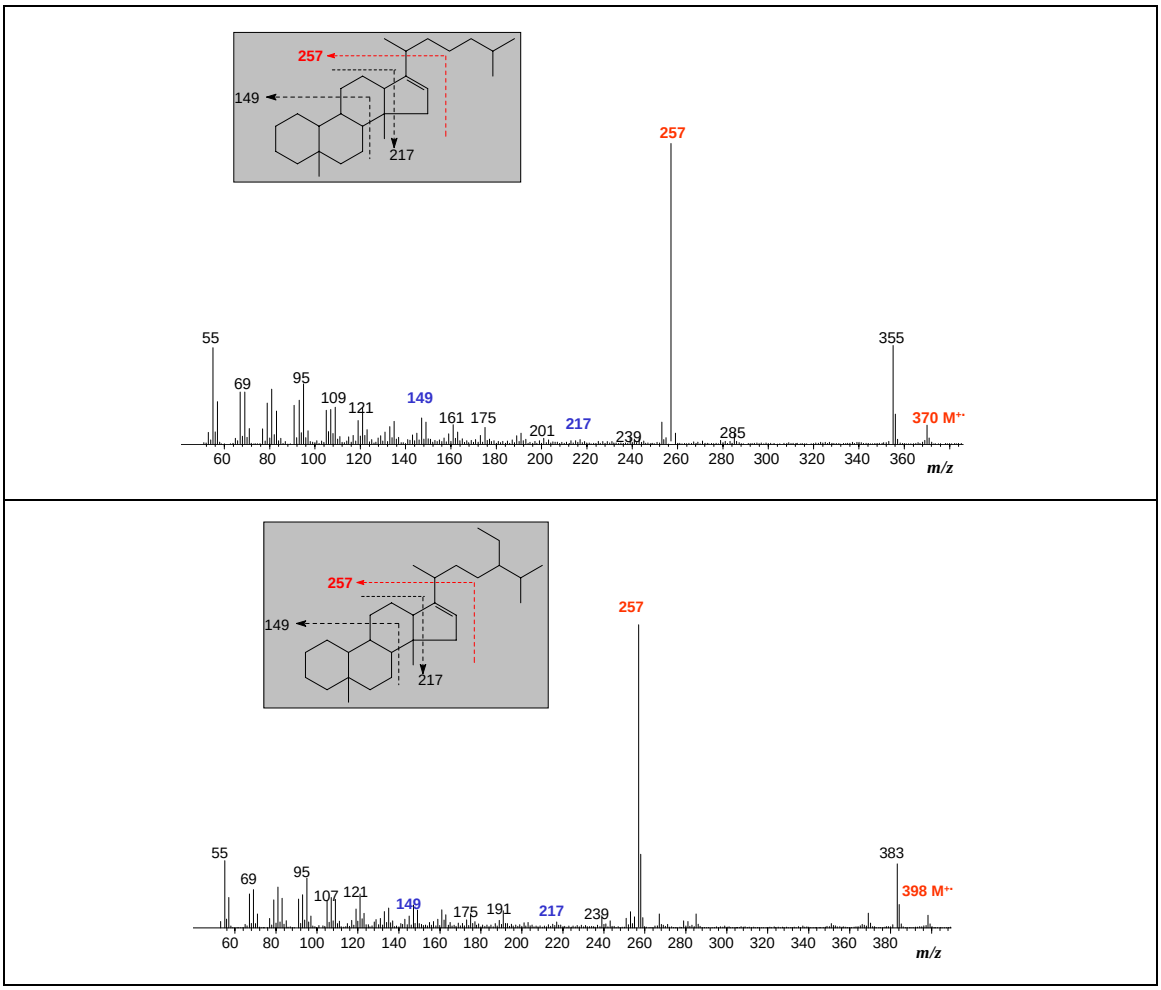


Figura 6.13: Espectro de massas dos biomarcadores 13β(H),-Diacolest-16,17-eno 20S e 13α(H),17β(H)-etildiacolest-16,17-eno 20R

6.4.6. Hopenos

Através da análise dos cromatogramas de massas *m/z* 367 verificou-se a presença de uma série de compostos insaturados 17α (H), 21β(H) – hopenos (figura 6.14, tabela 6.10)

Esses compostos foram identificados a partir da comparação de seus espectros de massas e tempo de retenção relativos com dados da literatura (FARRIMOUND *et al.*,1996, PHILP, 1985).

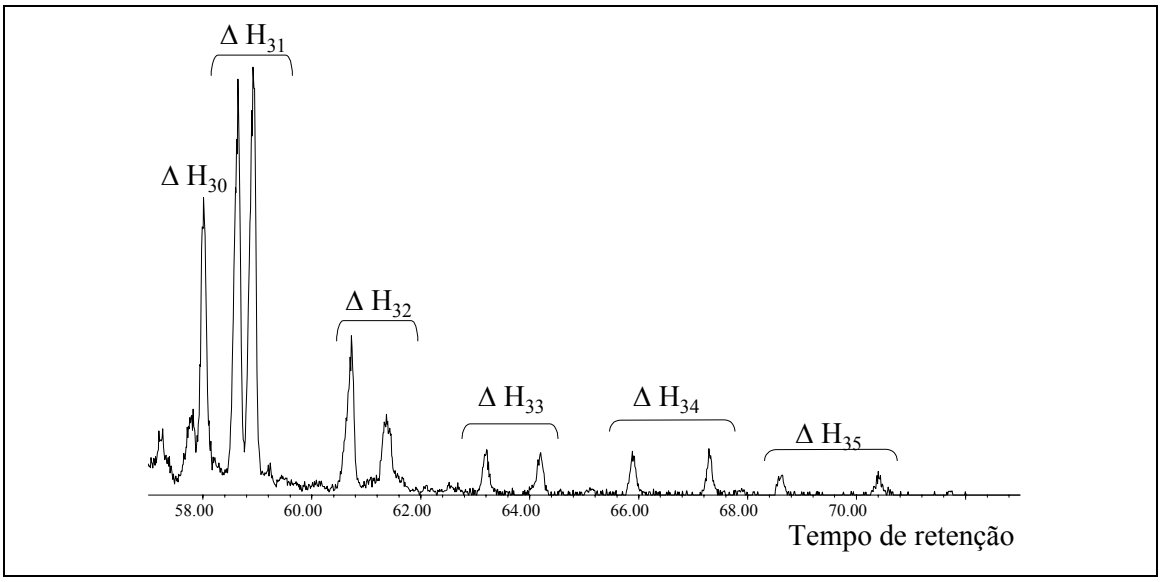


Figura 6.14: Cromatograma de massas *m/z* 367 da amostra BON-01 considerado representativo das ostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

Tabela 6.10: Compostos identificados no cromatograma de massas *m/z* 367 para as amostras analisadas.

Pico	Composto	Íon Molecular	Tempo de retenção
ΔH_{30}	Hop- 17,21-eno C_{30}	410	57,7
ΔH_{31}	Homop-17,21-eno (22S)	424	58,3
ΔH_{31}	Homop-17,21-eno (22R)	424	58,6
ΔH_{32}	Bishomohop-17,21-eno (22S)	438	60,4
ΔH_{32}	Bishomohop-17,21-eno (22R)	438	61,1
ΔH_{33}	Trishomohop-17,21-eno (22S)	452	63,1
ΔH_{33}	Trishomohop-17,21-eno (22R)	452	64,1
ΔH_{34}	Tetrakishomohop-17,21-eno (22S)	466	65,8
ΔH_{34}	Tetrakishomohop-17,21-eno (22R)	466	67,3
ΔH_{35}	Pentakishomhoop-17,21-eno (22S)	480	68,6
ΔH_{35}	Pentakishomohop-17,21-eno (22R)	480	70,4

Os espectros de massas dos hop-17,21-enos são caracterizados pela presença do pico base *m/z* 367, devido a insaturação localizada na posição 17,21 anel E (figura 6.15).

Entre as amostras analisadas a única que não apresenta a presença de hopenos é a PAR-01. visto que esta se encontra alterada termicamente por influência de intrusivas ígneas.

As demais amostras apresentam similares perfis de distribuição para esses compostos.

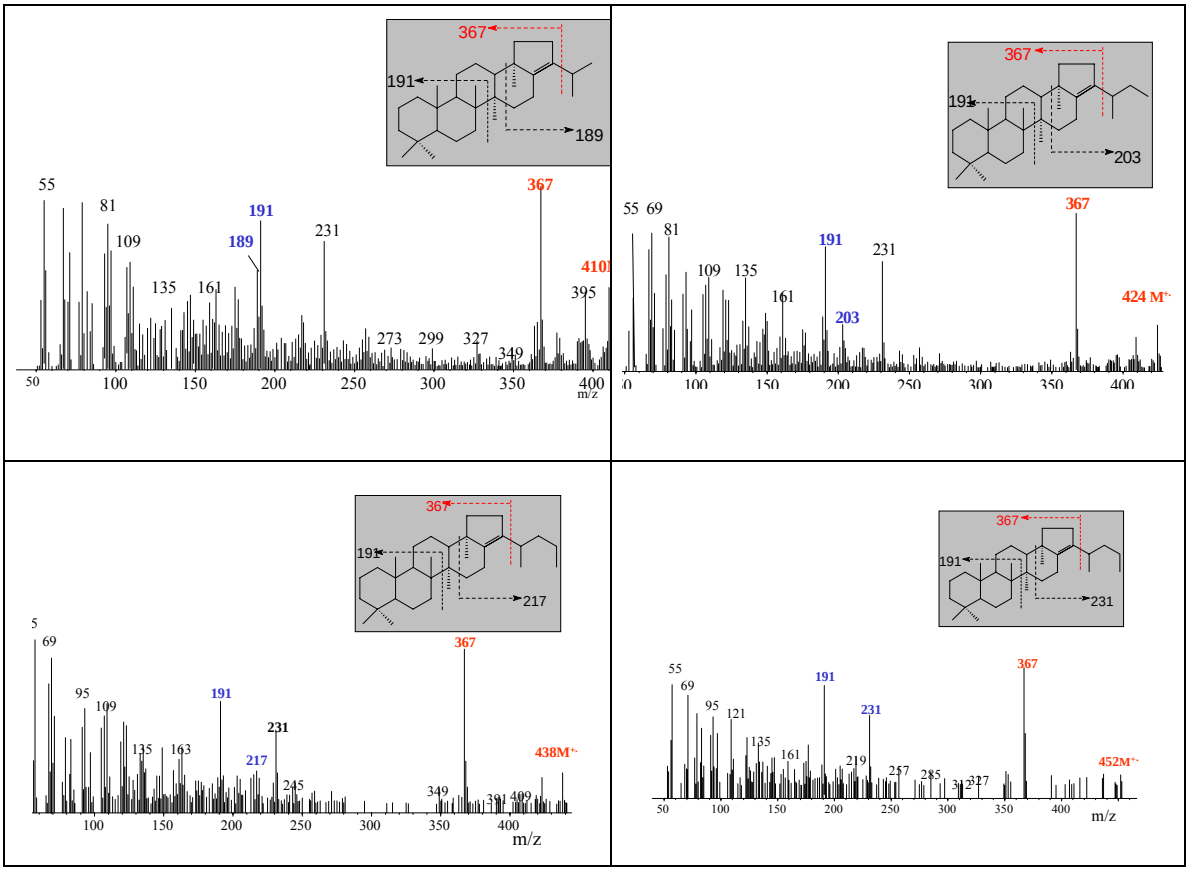


Figura 6.15: Espectro de massas para os 17α (H), 21β(H) – hopenos em C30, C31, C32 e C33 respectivamente.

Capítulo 7: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Carbono Orgânico Total

Dentro das características geoquímicas necessárias para avaliar um sedimento como rocha geradora de hidrocarbonetos, a quantificação da matéria orgânica se constitui em um dos primeiros parâmetros analisados. A quantidade de matéria orgânica é medida através do teor de carbono orgânico total (COT), que reflete as condições de produção e preservação no ambiente deposicional.

O valor mínimo para que uma rocha desperte interesse como potencial rocha geradora de petróleo situa-se acima de 1% para os folhelhos e 0,5 % para os carbonatos (TISSOT & WELTE, 1984). As amostras de folhelhos analisadas, com exceção das influenciadas por intrusivas ígneas (PAR-02, PAR-03, PAR-04, PAR-05, STA-01, STA-02), apresentaram teores de COT suficientes para serem consideradas como geradoras de petróleo. Esses valores estão apresentados na tabela 6.1.

Os menores valores de COT foram encontrados para as amostras STA-01 e STA-02, possivelmente em decorrência da presença de uma soleira de diabásio intrudida na seção onde essas amostras foram coletadas. Como a Bacia do Paraná sofreu intenso magmatismo durante o Cretáceo, esses baixos valores de COT podem estar associados com a conversão e/ou eliminação do carbono orgânico (provavelmente na forma de hidrocarbonetos) sob o efeito do calor oriundo de corpos intrusivos, o que promoveu craqueamento da matéria orgânica reduzindo seus valores em relação às quantidades originais. Esses baixos valores determinados tornaram impraticáveis as análises de pirólise e biomarcadores para essas amostras.

O maior valor de COT foi encontrado para amostra CAL-01 (14,30 %), sendo esta considerada de maior riqueza orgânica. As demais (com exceção das influenciadas por intrusivas ígneas) apresentaram teores médios de COT variando de 3,7 a 8,1%. Essas variações nos valores de COT podem estar associadas a variações nas condições deposicionais da matéria orgânica.

Em suma, conforme já foi reportado em trabalhos anteriores (SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994; ARAÚJO *et al*., 1996; ARAÚJO, 2001; SOUZA 2004), os valores de COT determinados para as amostras de folhelhos do Membro Assistência da Formação Irati situados na margem leste da Bacia do Paraná, mostram elevada riqueza orgânica, refletindo boas à excelentes condições de produção e preservação da matéria orgânica.

O resíduo insolúvel (RI) apresenta a parte remanescente de rocha, essencialmente argilo minerais, após tratamento com ácido clorídrico a quente. Verifica-se que as amostras analisadas apresentaram valores elevados desse resíduo, indicando um elevado conteúdo de carbonatos (tabela 6.1).

7.2. Pirólise de Rock-Eval

A qualidade da matéria orgânica dos folhelhos do Membro Assistência da Formação Irati foi efetuada com base nos parâmetros químicos fornecidos pela técnica pirólise de Rock-Eval que fornece parâmetros como: S_1 (quantidade de hidrocarbonetos livres presentes na rocha), S_2 (quantidade de hidrocarbonetos que poderiam ser gerados pela rocha quando submetida a um estágio de evolução térmica adequado), *IH* (Indicativo da razão entre os hidrocarbonetos liberados e o conteúdo de carbono orgânico total), *IO* (Indicativo da razão entre CO_2 e conteúdo de carbono orgânico total). Os resultados obtidos através da pirólise de Rock-Eval estão representados na tabela 6.1.

Avaliação da matéria orgânica

Os parâmetros obtidos na pirólise devem ser utilizados considerando-se a influência que os mesmos sofrem devido à evolução térmica. À medida que uma rocha sofre ação da temperatura ao longo do tempo geológico a matéria orgânica nela contida vai se transformando em óleo e gás. Com isso, os valores do índice de oxigênio e hidrogênio decrescem até um estágio onde é impossível diferenciar o tipo de matéria orgânica. Por isto, nas áreas onde a Formação Irati sofreu influência térmica das rochas intrusivas

ígneas, não foi possível utilizar estes dados para a caracterização do tipo de matéria orgânica.

A caracterização do tipo de matéria orgânica pode ser efetuada através do diagrama tipo "Van Krevelen", proposto por ESPITALIÉ (1985), que é obtido através dos dados de IO e IH plotados em um gráfico, onde se é possível diferenciar os tipos básicos de querogênio (I, II e III). O diagrama referente às amostras de folhelhos analisadas está representado na figura 7.1. Note que os dados obtidos pelas amostras STA-01 e STA-02 não foram plotados no gráfico devido ao total craqueamento da matéria orgânica.

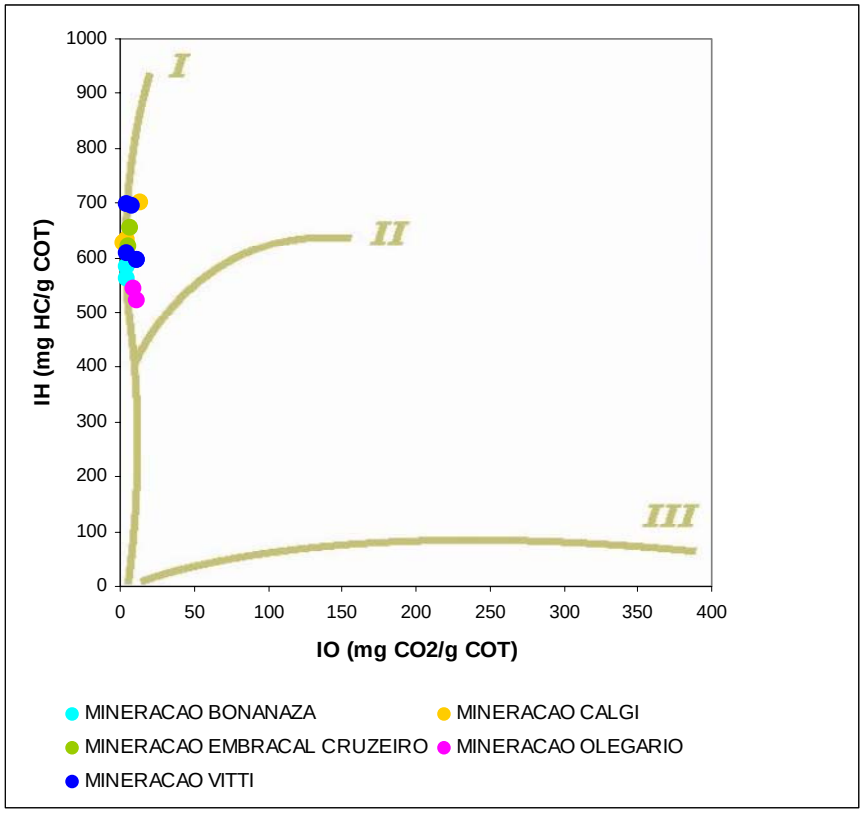


Figura 7.1: Diagrama do tipo Van Krevlen de rocha da Formação Irati da Borda leste da Bacia do Paraná

Também é possível fazer uma avaliação do tipo de matéria orgânica através da avaliação desses parâmetros Segundo TISSOT & WELT (1984). Para esses autores o querogênio do tipo I se caracteriza por IH entre 700 e 900 mg HC/g de COT e IO < 15 mg de CO_2/COT; tipo II de 300 a 600 mg de HC /g COT; o tipo II valores de IH entre 150 e 700 mg HC/g de COT e IO < 22 e o tipo III por IH entre 25 e 250 mg HC/g de COT e IO >40.

Sendo assim o querogênio das amostras folhelhos da Formação Irati na borda leste da bacia do Paraná analisadas neste estudo podem ser classificadas como pertencentes ao tipos I.

Os dados do gráfico que relaciona o índice de hidrogênio (IH) com carbono orgânico (COT) (figura 7.2) revelam que as condições de preservação da matéria orgânica aumentam conforme crescem os teores de carbono orgânico. Observam-se baixos valores dessa relação paras as amostras influenciadas termicamente por corpos intrusivos. Através da análise destes parâmetros é possível avaliar a matéria orgânica como tendo sido depositada em ambiente redutor, ou seja com boas condições de preservação.

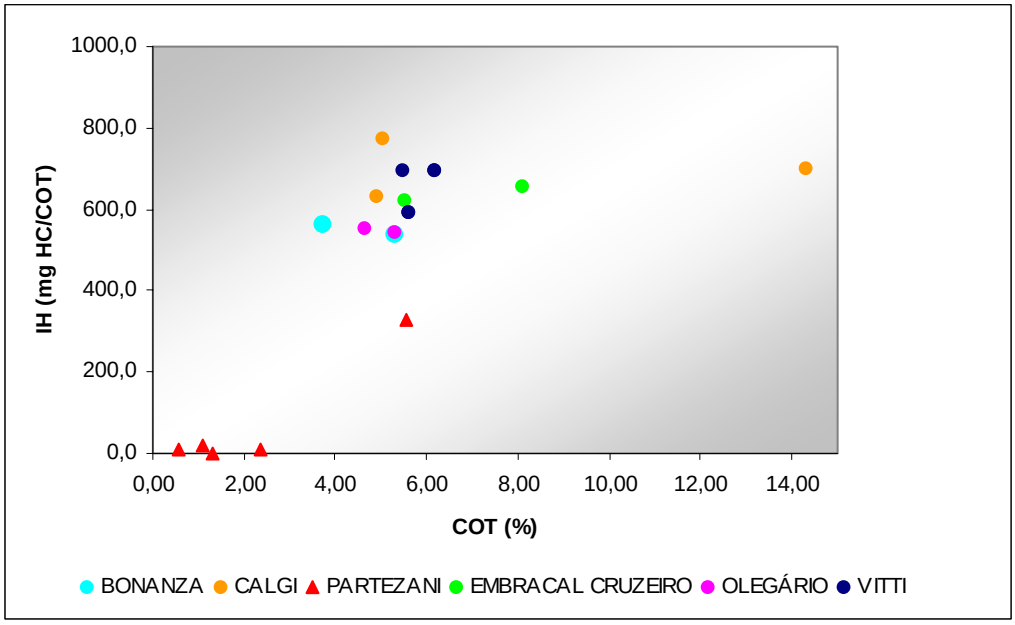


Figura 7.2: Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores índice de Hidrogênio (IH) medidos nas amostras de rocha da Formação Irati da Borda este da Bacia do Paraná

Avaliação do potencial de geração

O potencial gerador é definido como a quantidade de petróleo (óleo ou gás) que um querogênio é capaz de gerar. Uma avaliação semiquantitativa deste potencial pode ser alcançado pelo uso dos resultados da pirólise (TISSOT & WELTE, 1984). A quantidade de *S1* representaria a fração do potencial de geração original que teria sido transformado em hidrocarbonetos. A quantidade de *S2* representaria a outra fração do potencial de geração, ou seja, potencial residual para geração de hidrocarbonetos. Assim *S1* + *S2* expressos em miligramas de hidrocarbonetos por grama de rocha ou em ppm, seria uma avaliação do potencial de geração, sendo estimada pelo tipo e abundância de matéria orgânica. Tais autores sugerem a seguinte classificação de rochas geradoras:

- Rochas que apresentam potencial (*S1*+*S2*) inferior a 2 mg de Hc/g de rocha (2000 ppm), não são consideradas rochas geradoras de petróleo, mas apresentam algum potencial para gás.
- Rochas com o potencial (*S1*+S2) entre 2 e 6 mg Hc/g de rocha (2000 e 6000ppm) são consideradas rochas com potencial moderado para geração de hidrocarbonetos
- Rochas que apresentam o potencial (S_1+S_2) superior a 6 mg Hc/g de rocha (6000ppm) são consideradas boas rochas geradoras.

Os valores de *S1*+*S2* para as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas estão apresentados na tabela 6.1. Segundo estes parâmetros são classificadas como boas geradoras de petróleo, já que os valores de *S1*+*S2* determinados são superiores a 6 mg Hc/g de rocha

Os valores de *S1* para as amostras BON-01, BON-02, CAL-01, CAL-02, CAL-03, CRU-01, CRU-02, OLE-02, OLE-03, VIT-01, VIT-02, VIT-03, VIT-04, VIT-05 (tabela 6.1) podem ser associado à riqueza orgânica e estágios pouco desenvolvidos de evolução térmica das mesmas. Os menores correspondem àquelas amostras que se apresentam organicamente mais empobrecidas e com estágios mais desenvolvidos de evolução térmica ocasionado possivelmente pela proximidade com corpos intrusivos (amostras PAR-02, PAR-03, PAR-04 E PAR-05).

A amostra PAR-01 apresenta maior valor para esse parâmetro (14,6 mg de hidrocarbonetos /g de rocha) o que pode ser associado à presença de hidrocarbonetos

migrados, visto que a mesma pertence à mesma pedreira onde foram determinados os menores valores para S_1 (amostras PAR-02, PAR-03, PAR-04 E PAR-05). Uma possível explicação para este fato é a ocorrência da geração e expulsão de óleo contido nessas rochas, ocasionado pelo calor oriundo de corpos intrusivos por de um mecanismo de migração primária através de microfraturas contidas na rocha , o que promoveu acúmulo de óleo no local onde a amostra PAR-01 foi coletada. Com isso, baixos valores de S_1 foram determinados para as amostras onde a matéria orgânica foi convertida em hidrocarbonetos e conseqüentemente expulsa da rocha geradora, e elevado valor para esse parâmetro foi obtido onde houve a concentração desses hidrocarbonetos migrados.

Verifica-se através deste parâmetro que as amostras CAL-02, CAL-03, CRU-01, CRU-02, OLE-02, OLE-03, VIT-01, VIT-02, VIT-03, VIT-04 E VIT-05 possuem elevados valores para o potencial de geração de hidrocarbonetos. As amostras influenciadas pro corpos intrusivos apresentam baixos valores para esse parâmetro provavelmente devido ao craqueamento da matéria orgânica.

A relação entre os teores de COT e os valores de S_2 (figura 7.3) mostram que a liberação de hidrocarbonetos por peso de rocha (valores de S_2) apresenta um aumento linear. Verifica-se que quanto maior o teor de COT maior é o potencial de geração. As amostras influenciadas por intrusiva ígneas não apresentam potencial para geração devido ao craqueamento da matéria orgânica promovido pelo calor ocasionado por estes corpos intrusivos.

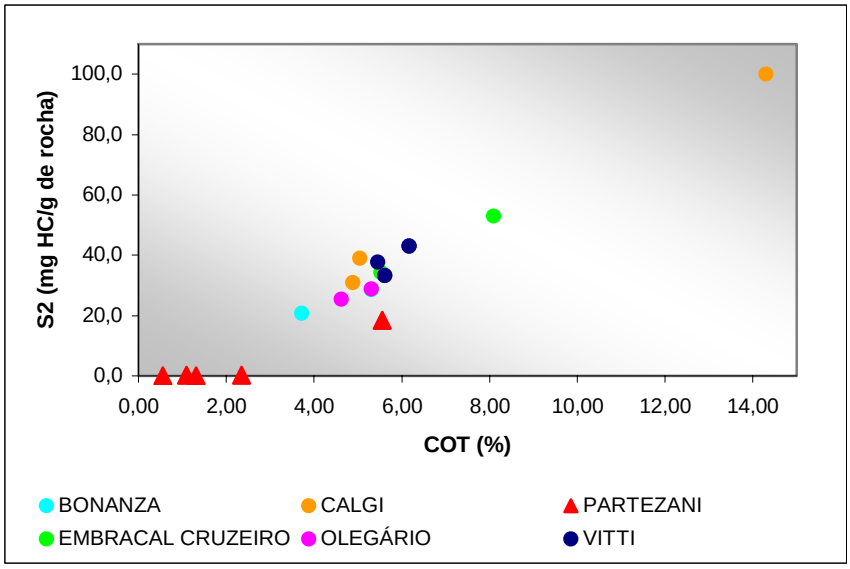


Figura 7.3: Gráfico mostrando a relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) e os valores de potencial gerador (S2) medidos nas amostras de rocha da Formação Irati da Borda leste da Bacia do Paraná

Segundo ESPITALIÉ *et al.*, (1958) é possível fazer uma avaliação semiquantitativa do potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra de rocha, utilizando-se os valores de IH (mg HC/g COT) e do pico S_2 (mg HC/g de rocha). As escalas sugeridas segundo os autores para cada um dos casos estão descritas na tabela 4.2. Assim, segundo os autores, as amostras de folhelhos da Formação Irati analisadas, com exceção das amostras influenciadas por corpos intrusivos, apresentam excelente potencial gerador para óleo.

Evolução térmica

Através dos valores de Tmax (temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração) e IP (Índice de Produção) obtidos através da pirólise de Rock-Eval é possível estimar o grau de evolução térmica da rocha geradora, sendo esses valores dependentes de outros fatores como o tipo de matéria orgânica. Segundo PETERS & MOLDOWAN (1993) valores de Tmax e PI inferiores a 435°C e 0,1 podem ser indicativos de matéria orgânica imatura ou a não geração de óleo. Os parâmetros para avaliação do grau de evolução térmica de rochas geradoras de petróleo segundo PETERS & MOLDOWAN (1993) estão descritos na tabela 7.1.

Tabela 7.1: Os parâmetros para avaliação do grau de evolução térmica de rochas geradoras segundo PETERS & MOLDOWAN (1993).

Nível de evolução térmica	IP [S1/S1+S2)]	Tmax (°C)
Início da janela de óleo	~ 0,1	~ 435-445
Pico da janela de óleo	~ 0,25	~ 445 - 450
Final da janela de óleo	~ 0,4	~ 470

As amostras BON-01, BON-02, CAL-01, CAL-02, CAL-03, CRU-02, OLE-03, VIT-01, VIT-02, VIT-03, VIT-04 E VIT-05 obtiveram valores de Tmax e IP inferiores a 435 °C e 0,1 respectivamente, sendo avaliadas termicamente como pouco evoluídas. As amostras CRU-01, OLE-02, obtiveram valores 0,1 para IP, porém Tmax inferior a 435°C, o que também permite classificá-las da mesma forma do que as supracitadas.

A amostra PAR-01 apresenta um valor anômalo elevado de S_1, provavelmente devido à presença de hidrocarbonetos migrados, e conseqüentemente, valor elevado de IP. É importante notar que o valor de Tmax determinado para esta amostra é baixo, visto este parâmetro não sofre influência por hidrocarbonetos migrados. As amostras PAR-03 e PAR-04, coletadas no mesmo afloramento apresentam valores de IP superiores a 0,1, o que as classificam com estágio avançado de evolução térmica (supermaturas) e as demais (PAR-02 e PAR-05) valores nulos devido à ausência de hidrocarbonetos livres na rocha.

A relação entre os valores obtidos para os índices de produção e Tmax para as amostras analisadas estão apresentados na figura 7.4. Verifica-se que as amostras influenciadas por intrusivas ígneas apresentam valores discrepantes quando comparadas às amostras com baixo estágio de evolução térmica.

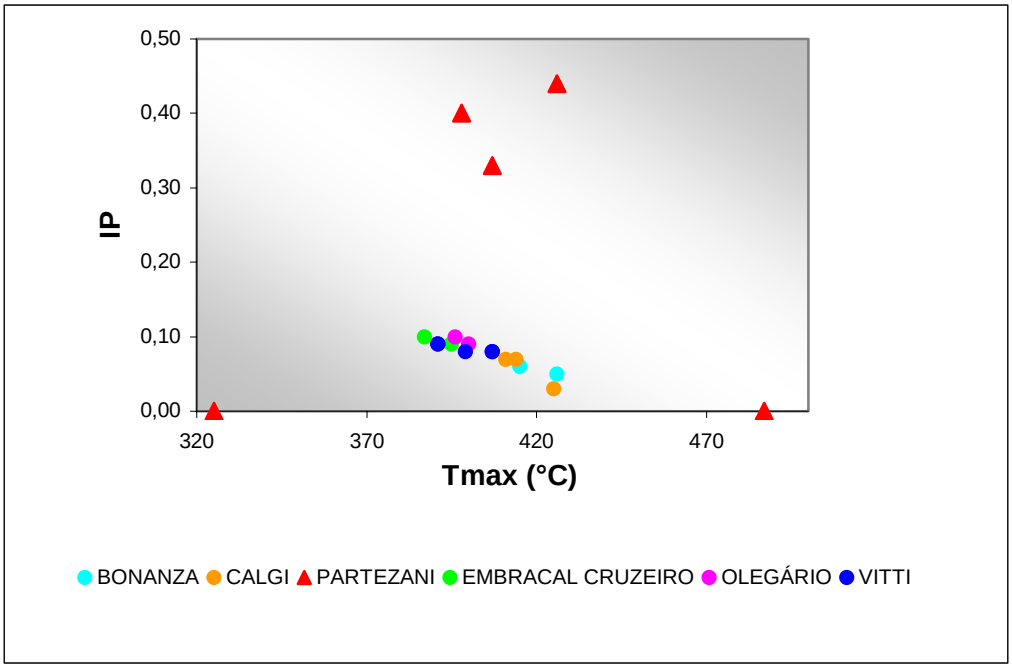


Figura 7.4: Gráfico mostrando a relação entre o índice de produção (IP) e os valore de temperatura máxima (Tmax) paras as amostras de rochas da Formação Irati da Borda leste da Bacia do Paraná analisadas através da pirólise de Rock-Eval.

7.3 Cromatografia Líquida

A composição percentual da fração de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO determinados através da cromatografia líquida, estão apresentados na tabela 6.2.

Através desses dados é possível avaliar os extratos de rocha da Formação Irati como ricos em componentes orgânicos pesados, visto que as amostras apresentam maior abundância de hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO em relação aos hidrocarbonetos alifáticos. A amostra PAR-01, é uma exceção por apresentar maior abundância de hidrocarbonetos alifáticos em relação aos demais, visto que essa possui estágio elevado de evolução térmica. Tal fato é devido a proximidade a rochas intrusivas, cujo calor ocasionado por estas promoveu o craqueamento dos compostos menos estáveis termodinamicamente, ou seja os compostos de elevado pelo molecular, originando maior abundância de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e NSO.

ROHRBACK (1983) sugeriu uma estimativa do grau de evolução térmica através de um diagrama ternário com os dados da composição percentual da fração de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO. De acordo com o diagrama plotado para as amostras de Folhelhos da Formação Irati analisadas (figura 7.5), a amostra coletada na Mineração Partezani (PAR-01) apresenta elevado grau de evolução térmica, provavelmente pela proximidade a corpos intrusivos, enquanto as demais amostras se encontram num estágio imaturo.

A composição percentual da fração de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO determinados através da cromatografia líquida, estão apresentados na figura 7.5.

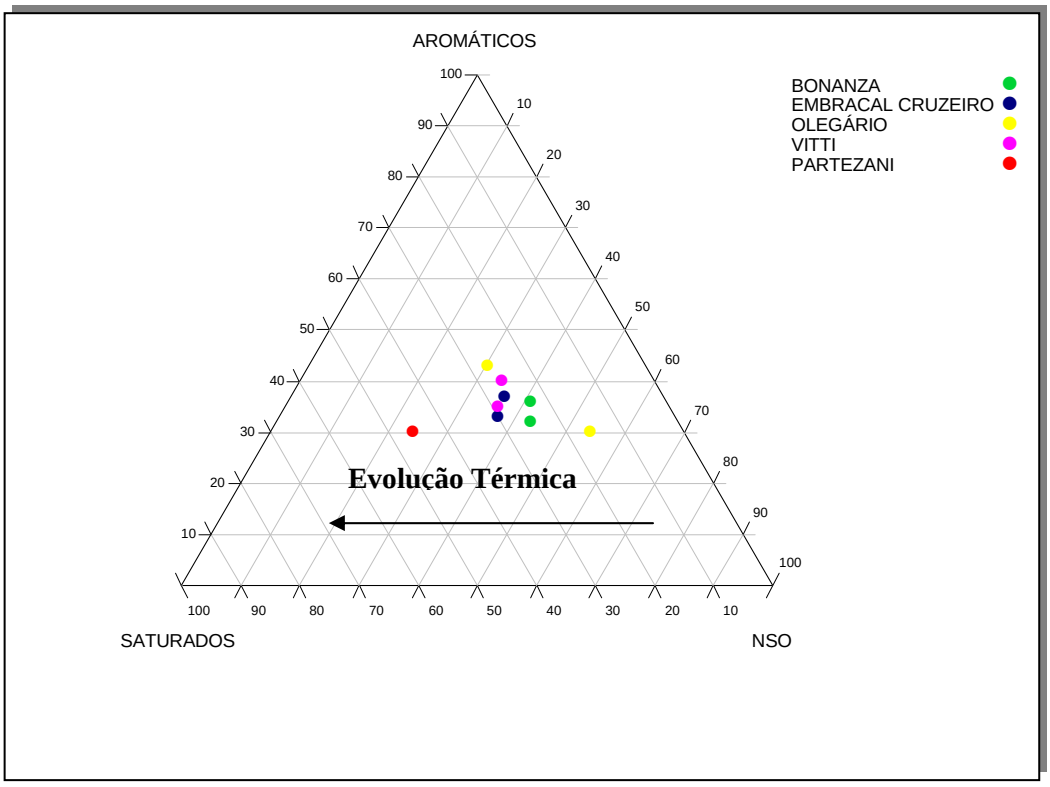


Figura 7.5: Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos em amostras de folhelhos da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná.

Segundo TISSOT & WELTE (1984) também é possível estimar o estágio de evolução térmica pela razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos, ocorrendo um aumento nesta razão com aumento da maturação.

De acordo com os dados da razão de hidrocarbonetos saturados/aromáticos (tabela 6.2) a amostra PAR-01 apresenta maior estágio de evolução térmica (supermatura), visto que possui maior valores para este parâmetro e as demais amostras se encontram termicamente menos evoluídas (imaturas). Este resultado é condizente com o diagrama ternário proposto por ROHRBACK (1983).

7.4. Interpretação do paleoambiente deposicional por meio de biomarcadores.

A avaliação do ambiente deposicional dos folhelhos da Formação Irati neste estudo foi feita com base na análise de biomarcadores específicos, assim como a utilização de parâmetros (razões) calculados a partir destes.

Condições de salinidade e anoxia durante a deposição dos folhelhos da Formação Irati já foram reportados por diversos autores (PADULA, 1968; RODRIGUES e QUADROS, 1976; OELOFSEN e ARAÚJO, 1983; ZÁLAN *et al*., 1986; CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986 e 1990; HACHIRO, 1991; MELLO *et al*., 1992; SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994; ARAÚJO *et al*., 1996; ARAÚJO, 2001). No caso das amostras analisadas, investigou-se hipótese da deposição da matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati em um ambiente salino com base nas análises de alguns biomarcadores característicos: pristano; fitano; 2,6,10,15,19 pentametileicosano; gamacerano; terpano tetracíclico C_{24}, 17, 21-hopenos.

Os extratos orgânicos analisados neste estudo apresentaram elevada proporção relativa dos isoprenóides pristano (P) e fitano (F), com razões pristano/fitano inferiores a unidade (tabela 7.2; anexo 2**)**, o que sugere que a matéria orgânica tenha sido depositada sob condições redutoras moderadas, ou seja, em um ambiente anóxico. Uma maior abundância relativa do fitano sob o pristano também pode ser indicativo de que a matéria orgânica tenha sido depositada sob condições hipersalinas. Tal fato pode ser explicado devido ao fato da origem do fitano, além de ser associada ao fitol, ser principalmente associada aos lipídios das archaebactérias metanogênicas e halofílicas (TEN HAVEN *et al*., 1985). Em um ambiente cuja salinidade é elevada espera-se encontrar uma maior abundância das archaebacterias e conseqüentemente uma maior abundância relativa dos precursores do fitano em relação ao pristano. Segundo PETER

et al., (2005) razões P/F inferiores a 0,8 indicam condições salinas associadas com deposição evaporítica e carbontática, fato que ocorre para a maioria dos extratos analisados (tabela 7.2). Observa-se que as amostras analisadas as coletadas na Mineração Olegário possuem os menores valores para razão pristano/fitano (0,33 e 0,43), o que pode indicar que essas amostras foram depositadas em condições de maior anoxia em relação às demais.

A presença do isoprenóide 2,6,10,15,19 pentametileicosano (iC_{25}) em todas as amostras analisadas, também caracteriza a deposição dos folhelhos em ambiente de salinidade elevada. Esses compostos são oriundos das *archaebacterias*, característico de ambiente deposicional de salinidade elevada que é fator favorável a reprodução desses organismos (BRASSEL *et. al.*, 1981).

Baixa razão pristano/fitano (<1) e presença do pentmetileicosano já foram reportados na Formação Irati, tendo sido relacionados, respectivamente a anoxia e a hipersalinidade do ambiente deposicional (CERQUEIRA & SANTOS NETO, 1986; TRIGUIS, 1985; SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994; ARAÚJO, 2001).

Outro composto presente com abundância conspícua em todas as amostras analisadas é o gamacerano (identificado no cromatograma de massas *m/z* 191). SEIFERT e MOLDOWAN (1981) interpretaram a presença deste composto como diagnóstico de ambientes lacustres. Posteriormente, MOLDOWAN *et al*., (1985) estabeleceram que o gamacerano não poderia ser usado como componente diferenciador entre amostras marinhas e não marinhas, uma vez que a sua ocorrência teria sido verificada em alguns ambientes distintos. MELLO (1992), pelo o fato deste componente ter sido detectado em alguns diferentes ambientes deposicionais, sugere que o composto como diagnóstico de condições paleoambientais indica salinidade, sendo sua abundância muito mais apropriada para esta verificação que a sua ocorrência. DAMSTÉ *et al*. (1995) sugere que o gamacerano seja um indicador de estratificação de coluna d'água e não de hipersalinidade. Segundo os autores o composto é encontrado em ambientes hipersalinos, que produzem estratificação da coluna d'água devido a diferença de salinidade, e também em ambientes lacustres que também produzem estratificação devido a diferença de temperatura da água durante o verão

Tabela 7.2: Parâmetros geoquímicos para interpretação paleoambiental utilizados nesse estudo

Amostra	P/F	iC_{25}/nC_{22}	$G/\alpha\beta H_{30}$	Hop/Est	C_{34}/C_{35}	TT_{24}/H_{30}	S/H_{30}	TT23/H30
BON-01	0,83	0,80	0,40	3,9	2.8	0,12	0,28	0,04
BON-02	0,81	0,75	0,39	4,0	2,5	0,13	0,29	0,05
OLE-02	0,33	0,65	0,37	0,32	1,2	0,70	1,20	0,08
OLE-03	0,43	1,34	0,97	0,90	1,46	0,30	0,35	0,07
VIT-01	0,90	0,90	0,61	0,49	1,56	0,35	0,50	0,10
VIT-03	0,91	1,60	1,20	0,45	1,73	0,50	0,40	0,07
CRU-01	0,70	1,60	1,09	0,48	1,37	0,30	0,60	0,06
CRU-02	0,90	1,70	1,17	0,45	n.d	0,15	0,10	0,03
PAR-01	0,87	1,50	1,02	0,33	1,71	10,5	4,0	12,6

A presença de compostos insaturados 17α (H), 21β(H) – hopenos de C_{30} a C_{35} foi associado por TEN HAVEN (1985; 1988) à ambientes de salinidade elevada. Foi detectada em todas as amostras analisadas neste estudo, com exceção a coletada na mineração Partezani (influenciada por intrusivas ígneas) a presença destes compostos.

Para avaliação da salinidade do ambiente deposicional foram determinadas razões calculadas a partir dos biomarcadores característicos deste ambiente. As razões obtidas através dos biomarcadores que determinam salinidade calculadas nesse estudo são P/F, iC_{25}/nC_{22}, $G/\alpha\beta H_{30}$ (tabela 7.2; anexo 2). Na correlação entre os parâmetros iC_{25}/nC_{22} e $G/\alpha\beta H_{30}$ que envolvem o 2,6,10,15,19 pentametileicosano e o gamacerano, observa-se uma tendência linear entre os parâmetros (figura 7.6). Quanto maior a abundância do 2,6,10,15,19 pentametileicosano, maior a abundância do gamacerano, dessa forma, é possível diferenciar graus de salinidade distintos entre as amostras analisadas.

No que se refere aos parâmetros P/F e $G/\alpha\beta H_{30}$, PETERS e MOLDOWAN (1993) observaram uma correlação inversa entre P/F e $G/\alpha\beta H_{30}$ ao estudarem rochas geradoras lacustres de Angola. Tal fato também foi evidenciado por WAPLES E MACHIARA (1991). Neste estudo, entretanto, não se verifica essa tendência de forma clara, como pode ser observado no gráfico da figura 7.7.

A relação entre hopanos e esteranos é usualmente considerada como um indicador da contribuição relativa de organismos procarióticos (hopanóides), de precursores

eucarióticos e de plantas superiores, provedores de esteróis. Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopanos/esteranos indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO *et al*., 1988a. e PETERS *et al*., 2005). Esta proposição foi confirmada por MOLDOWAN *et al*. (1985) que encontrou para amostras de óleo de origem marinha razões de razão hopanos/esteranos com valores próximos a zero. Esta razão varia consideravelmente nos ambientes deposicionais, tendo-se reportado altos índices em ambientes lacustres de água doce e salgada, e baixos índices em ambientes marinhos (MELLO & MAXWELL, 1990; MELLO *et al*.,1995). No caso das amostras analisadas nesse estudo, foram obtidos valores muito baixos para a razão hopanos/esteranos, (entre 0,32 e 4,0; tabela 7.2), o que sugere que a deposição da matéria orgânica deu-se em um ambiente marinho.

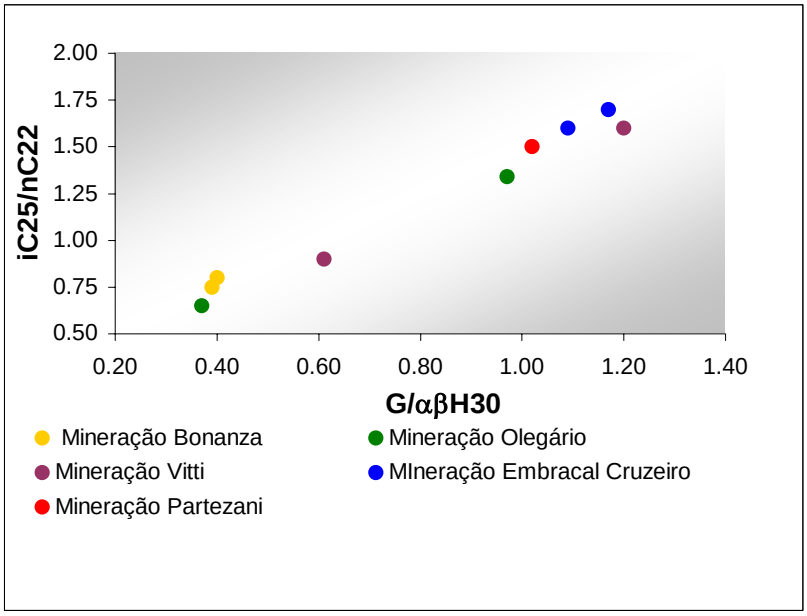


Figura 7.6: Correlação entre os parâmetros indicadores de ambiente deposicional salino i-C_{25} / nC22 para as amostras de rocha da Formação Irati

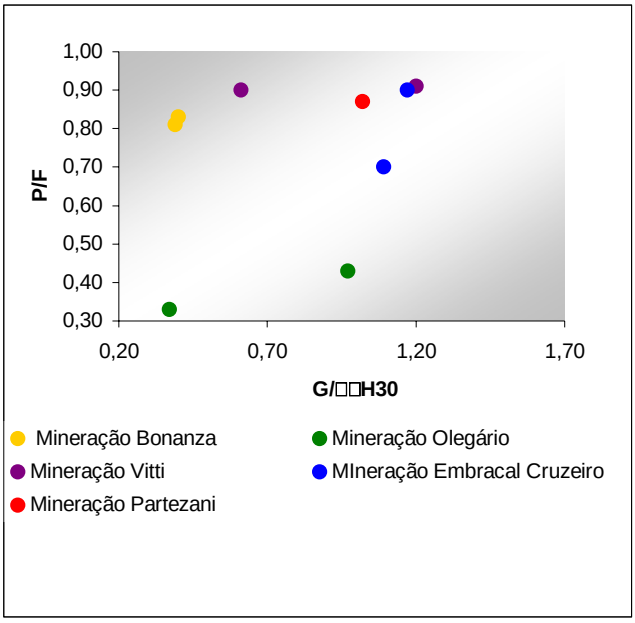


Figura 7.7: Correlação entre os parâmetros indicadores de ambiente deposicional salino pristano/fitano (P/F)e gamacerano/α(H),β(H) hopano C_{30} (G/αβH_{30})referente as amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo.

Os 17 a(H) hopanos expandidos (C_{31} a C_{35}) derivam do bacteriohopanotetrol e de outros polifuncionais C_{35} hopanóides, comuns em organismos procarióticos (OURISSON et al., 1987). Alguns autores (MELLO *et al*., 1988a e b; WAPLES e MACHIHARA, 1991) relacionam altos valores da razão C_{35}/C_{34} à deposição em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos. Já PETERS e MOLDOWAN (1991) propõe que altos valores desta razão indicam condições deposicionais altamente redutoras ao invés de um tipo específico de litologia, uma vez que alguns autores demonstraram que nem todas as rochas carbonáticas possuem altas concentrações de hopanos estendidos em C_{35} (PALACAS *et al*., 1984; FUJIAMO *et al*., 1986). Outros autores (*e.g.* PETERS et al., 2005), por sua vez, notaram que em alguns casos ocorrem abundâncias anômalas de homohopanos em C_{33} ou C_{34}, provavelmente refletindo a existência de grupos de específicos de bactérias precursoras. Este parece ser o caso das amostras analisadas na Formação Irati, nas quais várias evidências de deposição sob condições anóxicas estão associadas a altas abundâncias do homohopano em C_{34} em relação aos equivalentes em C_{33} e C_{35} (Figura 7.8). Cabe ressaltar que SANTOS NETO (1993) e ARAÚJO (2001) também relataram o mesmo comportamento para os homohopanos em extratos orgânicos de folhelhos da Formação Irati.

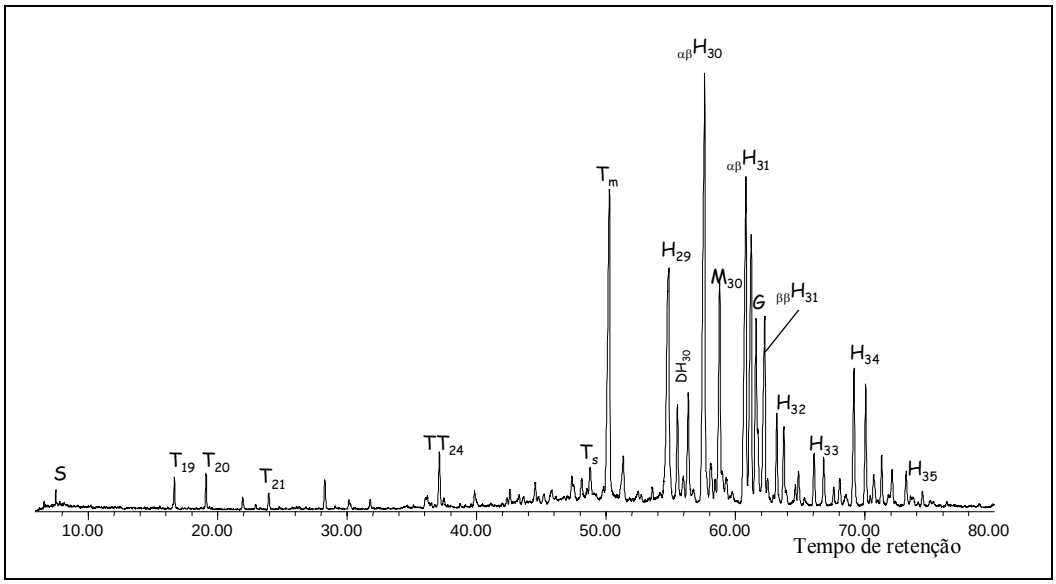


Figura 7.8: Cromatograma de massas *m/z* 191 da amostra BON-01 considerado representativo das amostras alisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati, ilustrando elevada proporção relativa do homopano C_{34}.

A proporção relativa dos esteranos regulares C_{27}, C_{28} e C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H) 20R foi relacionada à ambientes específicos por HUANG e MEINSCHEIN (1979). Esses autores sugeriram a presença destes compostos como indicativos de importantes informações sobre o paleoambiente deposicional e propuseram a preponderância de C_{29} esteranos como indicativo de forte contribuição de matéria orgânica de origem terrestre, enquanto a dominância do C_{27} indicaria predominância de fitoplânctons marinhos. O C_{28} encontrado, geralmente, em menor proporção indicaria forte contribuição de algas lacustres. Desde então os diagramas triangulares (figura 4) tem sido freqüentemente empregados para representar as proporções relativas desses compostos, com o objetivo discriminar ambientes deposicionais. Entretanto, outras investigações mostram inconsistências. VOLKMAN (1988), encontrou, por exemplo, a predominância de C_{29} esteranos na maioria dos sedimentos marinhos estudados. GRANTHAN (1986) e PETERS & MOLDOWAN (1993) atribuíram a dominância dos C_{29} esteranos ao predomínio de algas e WAPLES & MACHIHARA (1991) mostraram que grande quantidade destes compostos são produzidas por diatomáceas marinhas, durante o florescimento da primavera nas águas frias da Antártica.

As amostras analisadas nesse estudo apresentam maior abundância relativa do C_{29} esteranos em relação aos demais esteranos, com exceção da amostra CRU-01, que apresenta maior abundância do esterano C_{27}. Os dados obtidos para a proporção relativa dos esteranos regulares estão plotados no diagrama ternário apresentado na figura 7.9. Com base nos estudos dos autores supracitados, que evidenciaram maior abundância do C_{29} esteranos em amostras marinhas, foi admitido neste trabalho um possível suprimento de matéria orgânica de origem marinha para as amostras analisadas.

Apesar das várias evidências do predomínio de condições deposicionais marinhas, também foi verificada a presença de compostos que sugerem a existência de algum aporte de matéria orgânica de origem terrestre durante a deposição da Formação Irati. Tratam-se dos sesquiterpanos e dos terpanos tetracíclico em C_{24}.

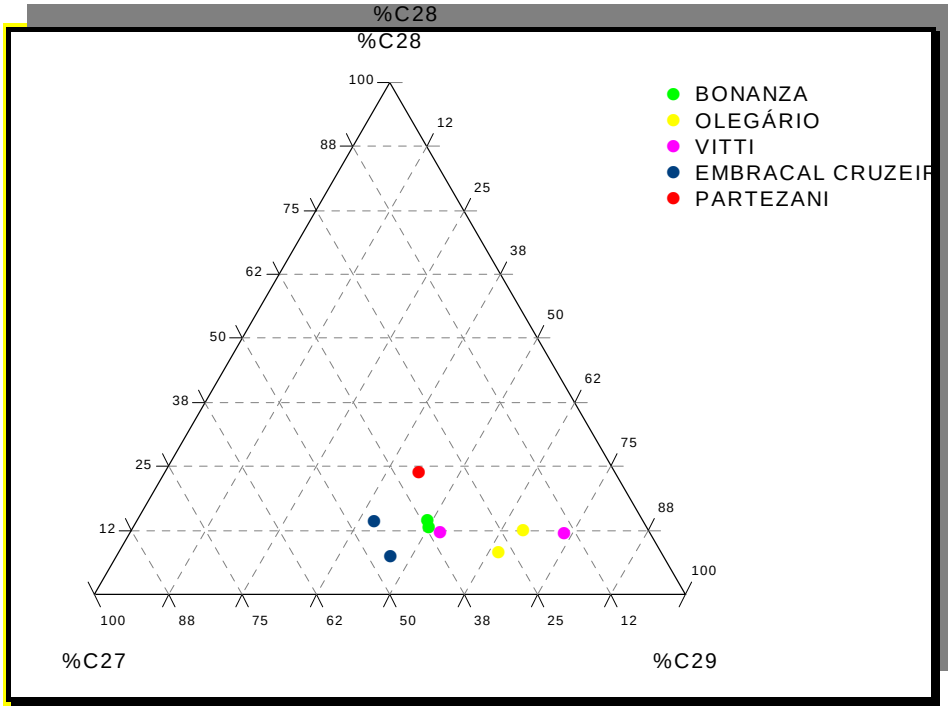


Figura 7.9: Diagrama triangular mostrando a proporção relativa dos esteranos regulares 5α (H), 14α(H), 17α(H) 20R em C_{27}, C_{28} e C_{29}

No caso dos compostos sesquiterpanos, somente a classe os drimanos (C_{15}) e homodrimano (C_{16}) estão presentes nas amostras analisadas nesse estudo. Há controvérsias na literatura com relação a ligação dos mesmos a uma origem terrestre. Segundo ALEXANDER *et al*. (1983), o drimano ocorre em alta abundância em óleos

australianos e mostra estrutura característica, similar a muitos biomarcadores de origem procariótica. Já SONIBARE *et al.* (2004), relatam a presença dos bicíclicos sesquiterpanos do tipo drimano (C_{15}) e homodrimano (C_{16}) em óleos do Terciário de origem terrestre.

Os terpanos tetracíclicos em C_{24} têm sido detectados em amostras de óleos provenientes de ampla variedade de ambientes deposicionais. PHILP (1985) sugeriu uma origem a partir da degradação termocatalítica e microbiana dos precursores hopanos, com abertura do anel E dos hopanóides. AQUINO NETO *et al*. (1983) e CONNAN & DESSORT, (1987) associaram a presença deste composto a rochas carbonáticas e evaporíticas, enquanto PHILP & GILBERT (1986) encontraram o C_{24} tetracíclico em óleos australianos de origem terrestre. No entanto, segundo WAPLES e MACHIARA (1991), ainda não é claro se existe uma única origem para o C_{24} tetracíclico, pois também ocorre associado a alginitas ou a matéria orgânica terrestre.

A correlação entre os parâmetros TT_{24}/H_{30} (razão terpano tetracíclico C_{24} /αβ Hopano C_{30}) e S/H_{30} (razão homodrimano/αβ Hopano C_{30}) realizada neste estudo é apresentada na figura 7.10. Verifica-se que amostra PAR-01, influenciada por rochas intrusivas ígneas, apresenta-se destacada das demais por a possuir valores discrepantes para esses parâmetros (tabela 7.2), devido aos compostos sesquiterpanos e C_{24} tetracíclico serem mais estáveis ao craqueamento térmico da matéria do que os compostos pentacíclicos. Observa-se também que ocorre uma discreta tendência linear entre as amostras pouco evoluídas termicamente (figura 7.11), coerente com uma origem terrestre tanto para terpano tetracíclico C_{24} quanto para o sesquiterpanos.

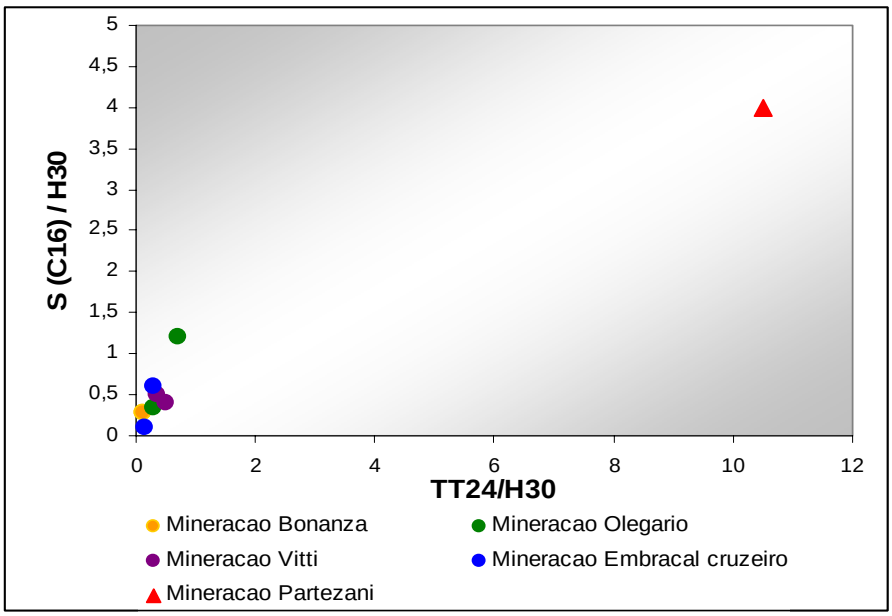


Figura 7.10 Correlação entre os parâmetros indicadores de aporte de matéria orgânica de origem terrestre: homodrimano C15 (S)/ αβ hopano C30 e Tetracíclico C24/ αβ hopano C30 referente às amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo.

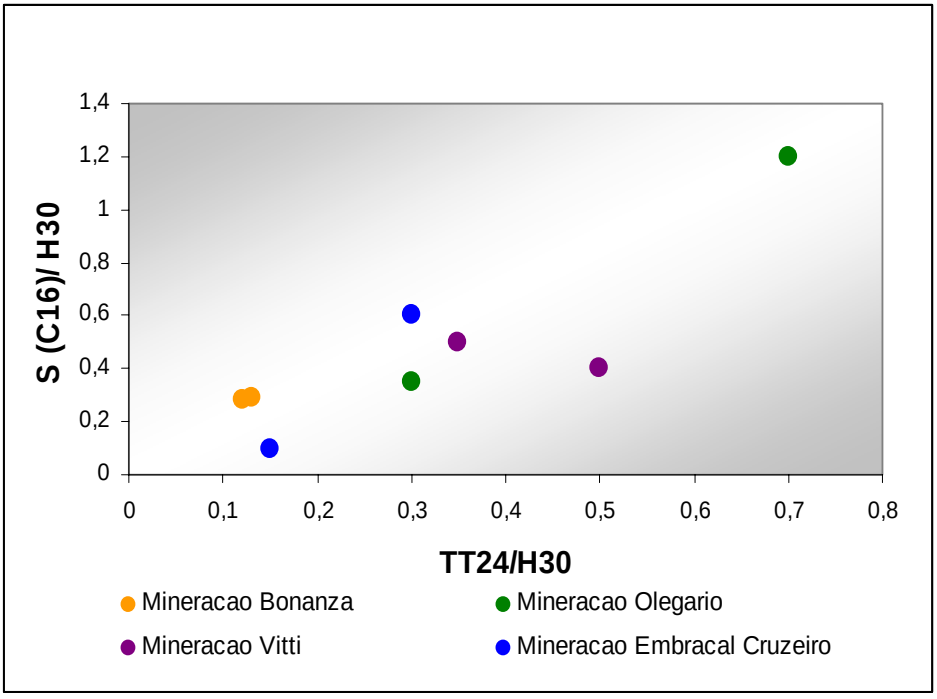


Figura 7.11; (a) Correlação entre os parâmetros indicadores de aporte de matéria orgânica de origem terrestre: homodrimano C_{15} (S)/ αβ hopano C30 e Tetracíclico C24/ αβ hopano C30 referente às amostras de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo, porém não foram usadas as s alteradas termicamente por rochas intrusivas ígenas.

Os tetracíclicos poliprenóides (TPP) são compostos indicadores específicos de ambientes lacustres de água doce/salobro. HOLBA *et al*.(2000; 2003) mostraram que a abundância destes compostos no petróleo reflete a natureza do ambiente . Altas concentrações relativas de TPP's em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes lacustres e baixas concentrações sugerem deposição em ambiente marinho. Nas amostras analisadas neste estudo não foi detectada a presença deste composto, o que corrobora com as interpretações de um ambiente deposicional marinho

A integração de todos os resultados e interpretações de dados de biomarcadores indicam que a matéria orgânica presente nas amostras analisadas da Formação Irati depositou-se em um ambiente marinho, com coluna d'água estratificada, anóxica e com salinidade elevada. Esta interpretação corrobora a maior parte dos estudos geoquímicos realizados nessa unidade estratigráfica (CERQUEIRA & SANTOS NETO, 1986; TRIGUIS, 1985; SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994; ARAÚJO, 2001).

7.5. Avaliação do grau de evolução térmica a partir da análise de biomarcadores

Vários parâmetros de biomarcadores são propostos na literatura como indicadores do nível de evolução térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1991; WAPLES e MACHIHARA, 1991; WASEDA e NISHITA, 1998; PETERS *et a*l., 2005). A estimativa do grau de evolução térmica para os folhelhos da Formação Irati foi realizada com base nos parâmetros geoquímicos moleculares que melhor caracterizaram o estágio evolutivo dessas rochas (tabela 7.3).

Tabela 7.3: Parâmetros de maturação térmica para os folhelhos da Formação Irati analisados neste estudo

Amostra	22[s/(S+R)]H_{32}	Ts/(Ts+Tm)	S/(S+R)$C_{29}\alpha\alpha\alpha$	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C_{29}$	M_{30}/H_{30}	T23/H30
BON-01	0,49	0,10	0,31	0,14	0,42	0,04
BON-02	0,49	0,12	0,30	0,15	0,40	0,05
OLE-02	0,47	0,67	0,10	0,18	0,26	0,08
OLE-03	0,46	0,64	0,08	0,10	0,29	0,07
VIT-01	0,44	0,51	0,14	0,20	0,25	0,7
VIT-03	0,40	0,78	0,12	0,16	0,28	0,07
CRU-01	0,30	0,77	0,11	0,27	0,32	0,06
CRU-02	0,34	0,73	0,15	0,27	0,32	0,03
PAR-01	0,62	0,87	0,60	0,64	n.d.	12,6

Razão $\alpha\beta$H32 (S/S+R)

Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 dos 5 á ,14 á ,17 á (H)-C_{29} esteranos aumenta a razão 20[S/(S+R)] de zero para aproximadamente 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,62), pois onde inicialmente continha somente a configuração R (epímero biológico), passa a apresentar uma mistura das duas configurações R e S (epímero geológico; PETERS *et a*l., 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

As medidas de isomerização para as amostras de folhelhos da Formação Irati forram efetuadas no Hopano C_{32}, pois segundo MACKENZIE (1984) oferece resultados mais precisos, uma vez que os homólogos superiores geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas.

Para as amostras analisadas os valores de isomerização na posição C22 nos hopanos em C_{32} variam de 0,30 a 0,62 (tabela 7.3). Através desses resultados verifica-se que a amostra PAR-01 apresenta valor para este parâmetro de 0,62, dentro do valor de

equilíbrio, equivalente a uma evolução térmica mínima antes do pico de geração de óleo, estabelecido por MACKENZIE *et al*. (1980). As demais amostras encontram-se em estágios imaturos apresentando menores valores para este parâmetro. Estes resultados estão de acordo aos estabelecidos pela pirólise de Rock-Eval, onde somente a amostra PAR-01 encontra-se em nível avançado de evolução térmica, visto que a geração de óleo ocorreu pela influência de rochas intrusivas em sua proximidade.

Razão 20S/(20S+20R) em esteranos regulares

Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 dos 5 α ,14 α,17 α (H)-C_{29} esteranos aumenta a razão 20[S/(S+R)] de zero para aproximadamente 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55), pois onde inicialmente continha somente a configuração R (epímero biológico), passa a apresentar uma mistura das duas configurações R e S (epímero geológico) PETERS *et a*l., 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986.

Os resultados mostram que amostras apresentam valores para a razão 20S/(20S+20R) entre 0,08 a 0,60 (tabela 7.3). Com exceção a amostra PAR-01, as demais amostras apresentam valores abaixo do equilíbrio, não alcançando assim estágio térmico adequado para geração de óleo. A amostra PAR-01 encontra-se em estágio elevado de evolução térmica, devido a proximidade a corpos intrusivos.

Razão ββ/(ββ+αα) em esteranos regulares

Com o aumento da maturação, a isomerização no C-14 e no C-17 nos esteranos regulares C_{29} 20S e 20R aumentam a razão ββ/(ββ+αα) de 0 para aproximadamente 0,7, cujos valores de equilíbrio se encontram entre 0,67 e 0,71 (PETERS *et a*l., 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

Os resultados mostram que amostras apresentam valores para a razão ββ/(ββ+αα) entre 0,10 a 0,64 (tabela 7.3) Com exceção a amostra PAR-01, as demais amostras apresentam valores abaixo do equilíbrio, não alcançando assim estágio térmico adequado para geração de óleo. A amostra PAR-01 apresenta valor para este parâmetro

de 0,64 e está dentro do estágio de equilíbrio, ou seja na janela de óleo. E explicação para esse fato é a mesma mencionada para os parâmetros acima (pela proximidade a corpos intrusivos)

Razão Ts/(Ts+Tm)

Este parâmetro é dependente da origem e do grau de evolução térmica da amostra, uma vez que o Ts é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e o Tm sensível ao processo de maturação. Em amostras oriundas de mesma origem esta razão cresce com a maturação.O valor para esta razão aumenta de 0 a 1 com o aumento da maturação (WASEDA e NISHITA, 1998), alcançando seu valor final em torno do final da janela de geração (WASEDA e NISHITA, 1998; PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os resultados mostram que amostras apresentam valores para a razão Ts/(Ts+Tm) entre 0,10 a 0,87 (tabela 7.3), sendo que nenhuma das amostras analisadas atingiu seu valor máximo. A amostra que apresentou maior valor para esta razão foi a PAR-01, na qual se encontra evoluída termicamente.

Razão moretanos/hopanos

Os 17β,21α(H)-hopanos (moretanos) são termicamente menos estáveis que os 17α,21β(H) hopanos e as abundâncias dos moretanos C_{29} e C_{30} decrescem relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al*., 2005).

A razão entre os 17β,21α(H)-hopanos (moretanos) e seus correspondentes 17α,21β(H)-hopanos decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para menos que 0,15 em rochas maturas e óleos, até um mínimo de 0,05 (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al*., 1980; PETERS *et al*., 2005). Os compostos C_{30} são usados mais comumente para esta razão, apesar da mesma também poder ser quantificada usando os compostos C_{29} (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al*., 1980; PETERS *et al*., 2005). Esta razão como indicador de maturação, no entanto, apresenta alguns problemas. Evidências sugerem que a razão moretano/hopano também depende, em parte, da contribuição da matéria orgânica ou do ambiente deposicional. RULLKOTTER e MARZI (1988) observaram que em betumes

e rochas hipersalinas a razão apresentava um alto valor quando comparada aos folhelhos adjacentes.

Os resultados para esta razão (tabela 3) mostram valores entre 0,25 a 0,42, sendo que para a amostra PAR-01, alterada termicamente pela influência de corpos intrusivos, não houve a detecção dos 17β,21α(H)-hopanos. Estes resultados são coerentes ao baixo grau de evolução térmica, segundo SEIFERT e MOLDOWAN (1980), MACKENZIE *et al*.(1980) e PETERS *et al*. (2005).

7.5.1 Avaliação do grau evolução térmica através da correlação entre os diferentes parâmetros geoquímicos.

A fim de investigar o grau de evolução térmica dos folhelhos da Formação Irati foi realizada uma correlação entre os parâmetros geoquímicos mencionados no item anterior.

Correlação entre os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano, razões C_{29} ααα S/(S+R) versus C_{29} ββ/(αα+ββ)

A correlação entre as razões C_{29} ααα S/(S+R) versus C_{29} ββ/(αα+ββ) estão apresentadas na figura 7.12. Através do gráfico obtido é possível avaliar que quase na totalidade as amostras se encontram em um estágio imaturo de evolução térmica, visto que possuem baixos valores para ambas as razões. A amostra PAR-01 se destaca das por ultrapassar o valor de equilíbrio para a razão C29 ββ/(αα+ββ) e elevados valores para a razão C29 ααα S/(S+R), o que a caracteriza como evoluída termicamente.

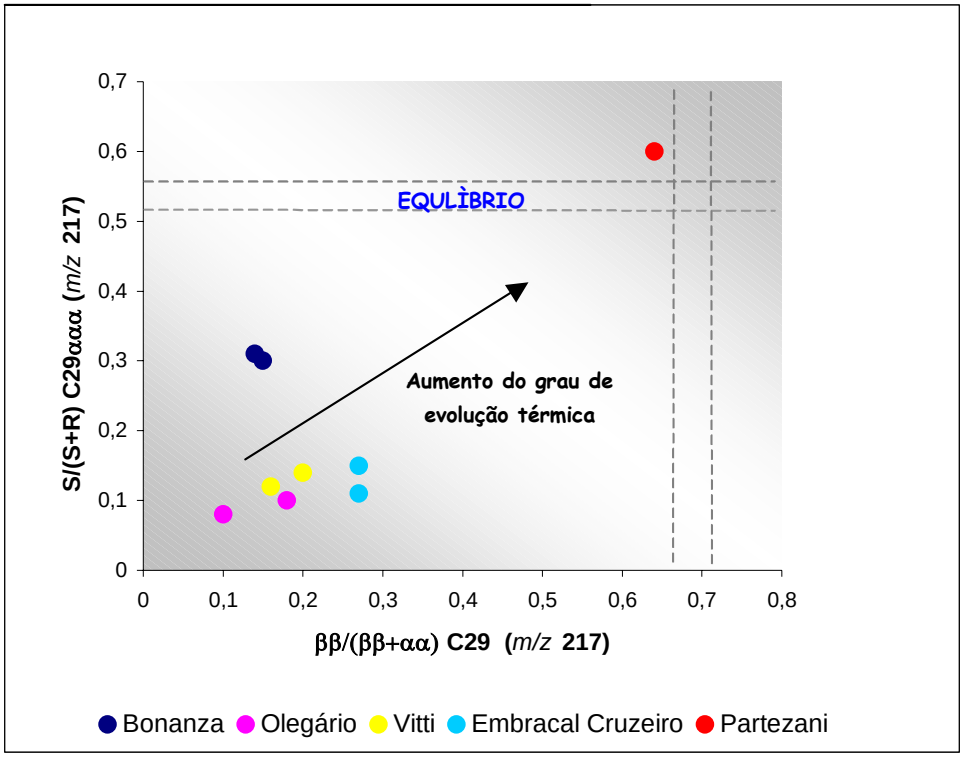


Figura 7.12: Correlação dos parâmetros de maturação térmica (αα /(αα+ββ) C29 *(m/z* 217) e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para as amostras de folhelhos da formação Irati analisadas.

Correlação entre os parâmetros H32 (S/S+R) es C29 ααα S/(S+R) esteranos:

A Correlação dos parâmetros de maturação térmica H_{32} (S/(S+R) *(m/z* 191) e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217), está apresentado na figura 7.13. Através do gráfico obtido é possível observar que as amostras encontram-se pouco evoluídas termicamente, com exceção a amostra PAR-01 que encontra-se na região de equilíbrio, visto que a mesma sofreu influência de intrusivas ígneas e conseqüentemente econtra-se evoluída termicamente.

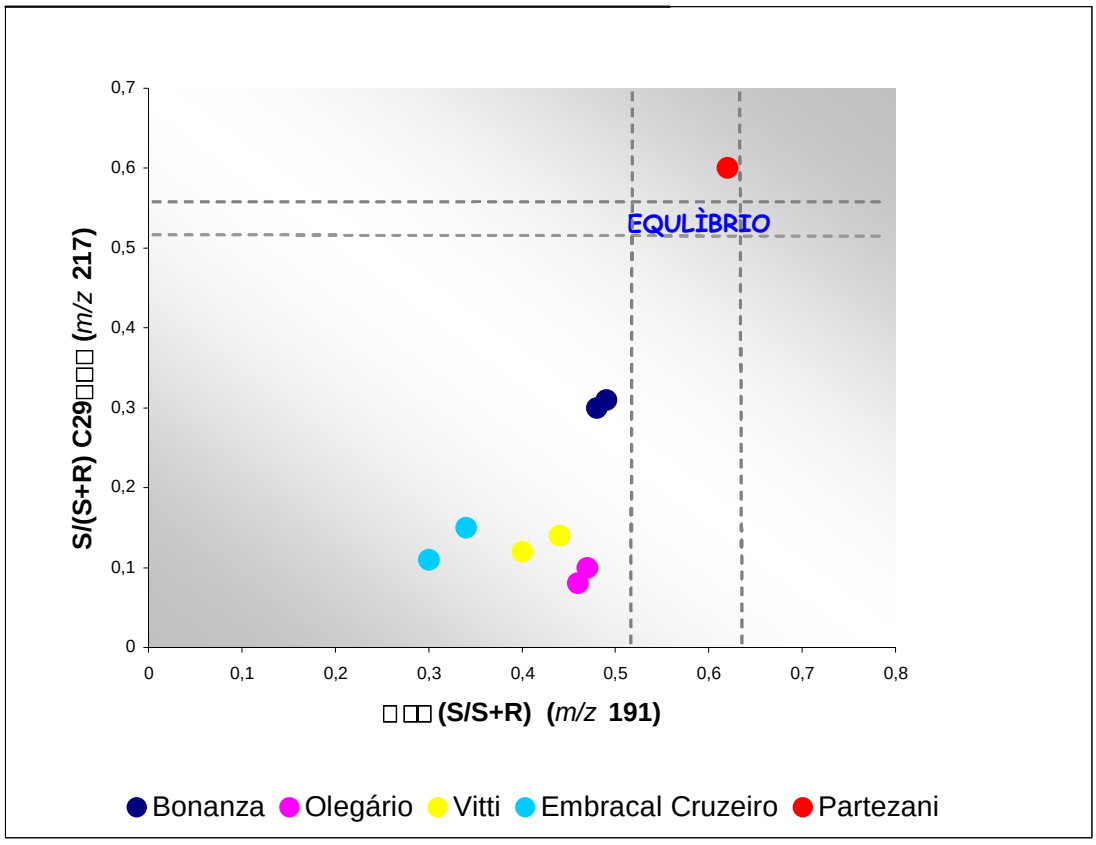


Figura 7.13: Correlação dos parâmetros de maturação térmica H_{32} (S/(S+R) *(m/z* 191) e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217) para as amostras de folhelhos da formação Irati analisadas.

Correlação entre os parâmetros Ts/(Ts+Tm) e C29 esterano versus C29 ααα S/(S+R):

A razão C_{29} esterano 20S/(20S + 20R) alcança seus valores de equilíbrio antes ou durante o início da janela de geração de óleo enquanto a razão Ts/(Ts+Tm), que aumenta de 0 a 1 com o aumento da maturação (WASEDA e NISHITA, 1998), alcança seu valor final em torno do final da janela de geração (WASEDA e NISHITA, 1998; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Por esta razão, após o pico da janela de geração, a razão 20S/(20S + 20R) permanece constante no seu valor de equilíbrio e somente a razão Ts/(Ts+Tm) aumenta com o aumento da maturação (WASEDA e NISHITA, 1998)

A correlação entre as razões C_{29} ααα S/(S+R) versus Ts/(Ts+Tm) estão apresentadas na figura 7.14. Nenhuma das amostras estudadas alcança o valor máximo da razão Ts /(Ts+Tm), cujo valor mínimo foi de 0,10 para a amostra BON-01 e o valor máximo foi de 0,87 para a amostra PAR-01 (Tabela 7.3), sendo que esta última se encontra dentro do equilíbrio para a razão C29 ααα S/(S+R), possuindo assim elevado grau de evolução térmica.

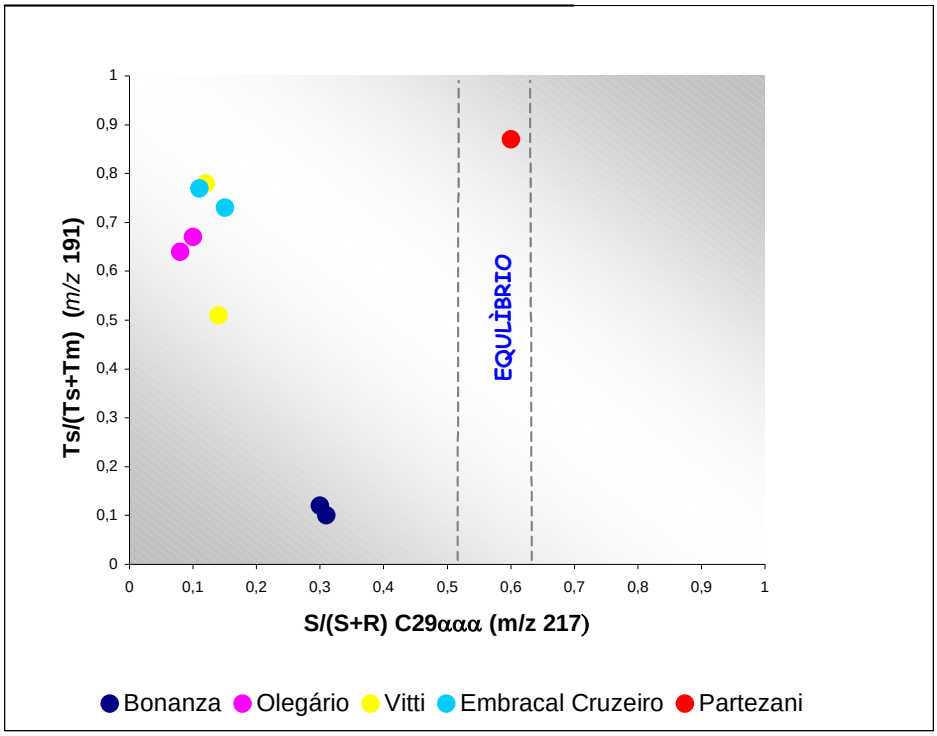


Figura 7.14: Correlação dos parâmetros de maturação térmica Ts/Tm e S/(S+R) C29 ααα*(m/z* 217), para as amostras de folhelhos da formação Irati.

Os homohop-17(21)-enos, assim como os homohopanos, são relacionados a bacteriohopanopolióis específicos encontrados em bactérias. Segundo BRASSEL *et al*. (1980 a), a origem dos homohop-17(21)-enos pode ser relacionada como produto diagenético dos hop-22(29)-eno (diplopteno), presentes em cinaobactérias. A elevada abundância destes compostos está associada ao baixo nível de evolução térmica da matéria orgânica, já que são formados durante a diagênese. Evidências desses compostos em amostras imaturas já foram reportadas por TEN HAVEN, (1985; 1988); RULLOKOTTER *et al*.,1994, FARRIMOUND *et al*., 1995; BRASSEL, *et a* 1980)

Estes compostos (figura 7.15) estão presentes nas amostras analisadas neste estudo, com exceção da amostra PAR-01 (influenciada termicamente por corpos intrusivos), evidenciando o baixo grau de evolução térmica para as mesmas.

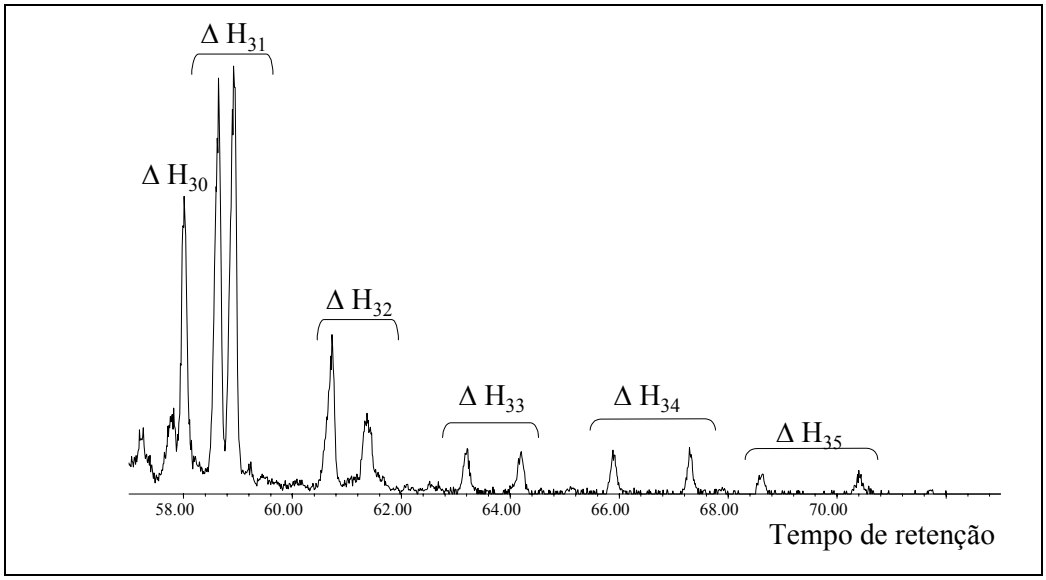


Figura 7.15: Cromatograma de massas *m/z* 367 da amostra BON-01, ilustrando a abundância dos homohop-17(21)-enos considerado representativo das amostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

Outros compostos insaturados, diasterenos, também foram evidenciados nas amostras sem a influência de corpos intrusivos. Estes compostos, assim como os esteranos são derivados de esteróis de membranas celulares eucarióticas , principalmente de algas e vegetais superiores. (MACKENZIE et al., 1982; VOLKMAN, 1986, 1988; WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Elevada abundância de esterenos ou compostos rearranjados (diasterenos) é associada ao baixo grau de evolução térmica, já que os mesmos são formados durante a diagênese, e também tem sido associados à rochas imaturas (BRASSEL et *al*., 1985; FORSTER *et al*., 2004).

Neste estudo foi observada a presença dos diasterenos nas amostras não influenciadas por intrusivas ígneas, sendo mais um parâmetro que evidencia o baixo grau de evolução térmica para os folhelhos da Formação Irati.

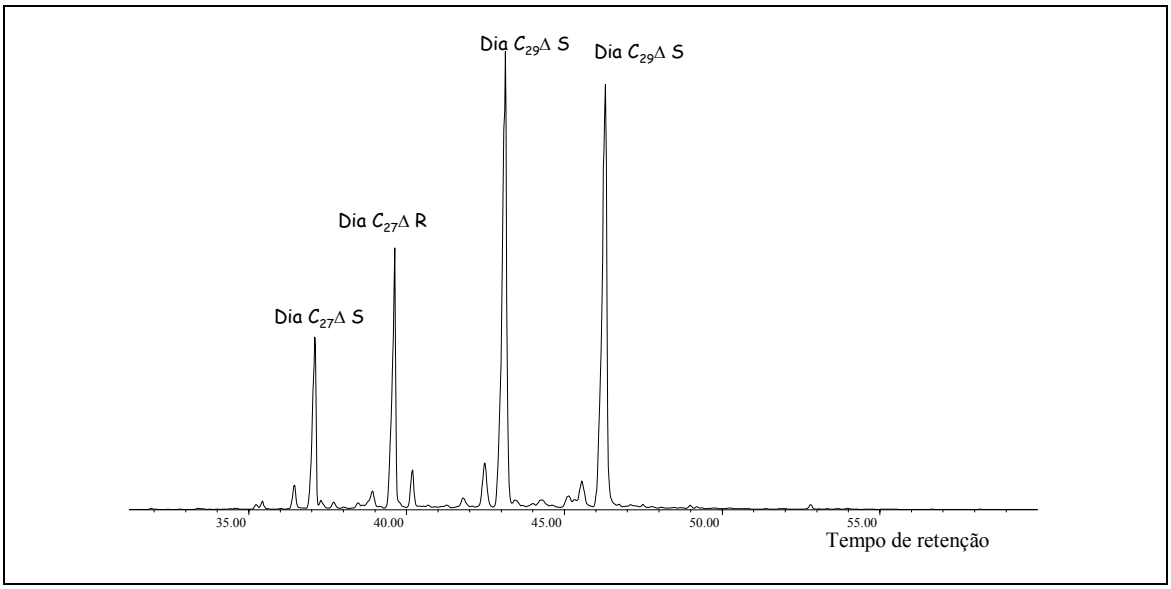


Figura 7.16: Cromatograma de massas *m/z* 257 da amostra BON-01, ilustrando a abundância dos diasterenos considerado representativo das amostras analisadas por CG-EM dos folhelhos da Formação Irati

Através dos parâmetros geoquímicos moleculares indicadores de maturação térmica e as correlações obtidas através das mesmos, foi possível avaliar os folhelhos da formação Irati como pouco evoluídos termicamente, quando não influenciados por intrusivas ígneas, o que corrobora a maior parte dos estudos geoquímicos realizados nessa unidade estratigráfica (CERQUEIRA & SANTOS NETO, 1986; TRIGUIS, 1985; SANTOS NETO, 1993; MENDONÇA FILHO, 1994; ARAÚJO, 2001). Estas evidências estão de acordo com os resultados obtidos através da pirólise de Rock Eval

7.6. Correlação geoquímica entre os folhelhos da Formação Irati e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia

A borda leste da Bacia do Paraná é marcada pela presença de várias ocorrências de arenitos asfálticos na faixa de afloramentos da Formação Pirambóia (Araújo, 2003). O óleo presente nesses arenitos asfálticos é caracterizado como pesado, imaturo, de alta viscosidade (aproximadamente 5^{o} API) e com teores médios a altos de enxofre (2 a 3% em peso; (THOMAZ FILHO, 1982). Com base na comparação isotópica e de cromatografia gasosa do óleo da ocorrência de arenito asfáltico de Anhembi com os

extratos orgânicos das rochas potencialmente geradoras da Bacia do Paraná, QUADROS (1982 apud THOMAZ FILHO,1982) sugerem que o óleo presente na Formação Pirambóia é oriundo dos folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação Irati .

Neste estudo foi feita uma correlação dos extratos orgânicos da Formação Irati com os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia em regiões próximas na borda leste da Bacia do Paraná, em São Paulo.

CABRAL *noprelo,* 2006, realizou um estudo geoquímico através da análise de biomarcadores da Formação Pirambóia, na região do Anhembi, estado de São Paulo. Os dados gerados serviram como base para correlação óleo-rocha neste estudo. É importante ressaltar que as condições cromatográficas utilizadas pela a autora, foram as mesmas utilizadas neste trabalho, e as análises foram realizadas concomitantemente. . Tal fato propicia um maior grau de certeza na comparação das amostras.

Neste estudo somente as amostras sem influência de corpos intrusivos foram utilizadas para a correlação entre extratos orgânicos da Formação Irati com os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia.

A figura 7.17 e 7.18 mostra uma comparação entre os cromatogramas de massas *m/z* 191 e *m/z* 217, respectivamente referentes aos Terpanos da Formação Pirambóia e da Formação Irati. Através da figura observa-se uma grande semelhança nos compostos apenas diferindo na abundância relativa dos mesmos. Ambos cromatogramas *m/z* 191 apresentam compostos da classe dos sesquiterpanos (S), terpanos tricíclicos (T_{19} a T_{23}), terpano tetracíclico C_{24} (TT_{24}), Ts e Tm, hopanos e toda a série de homopanos (H_{31} a H_{35}), gamacerano, entre outros. Nos cromatogramas de massas *m/z* 217, referentes ao terpanos, também é observada uma grande semelhança, onde ambas formações apresentam maior abundância do esterano em C_{29}, assim como a presença de diasteranos.

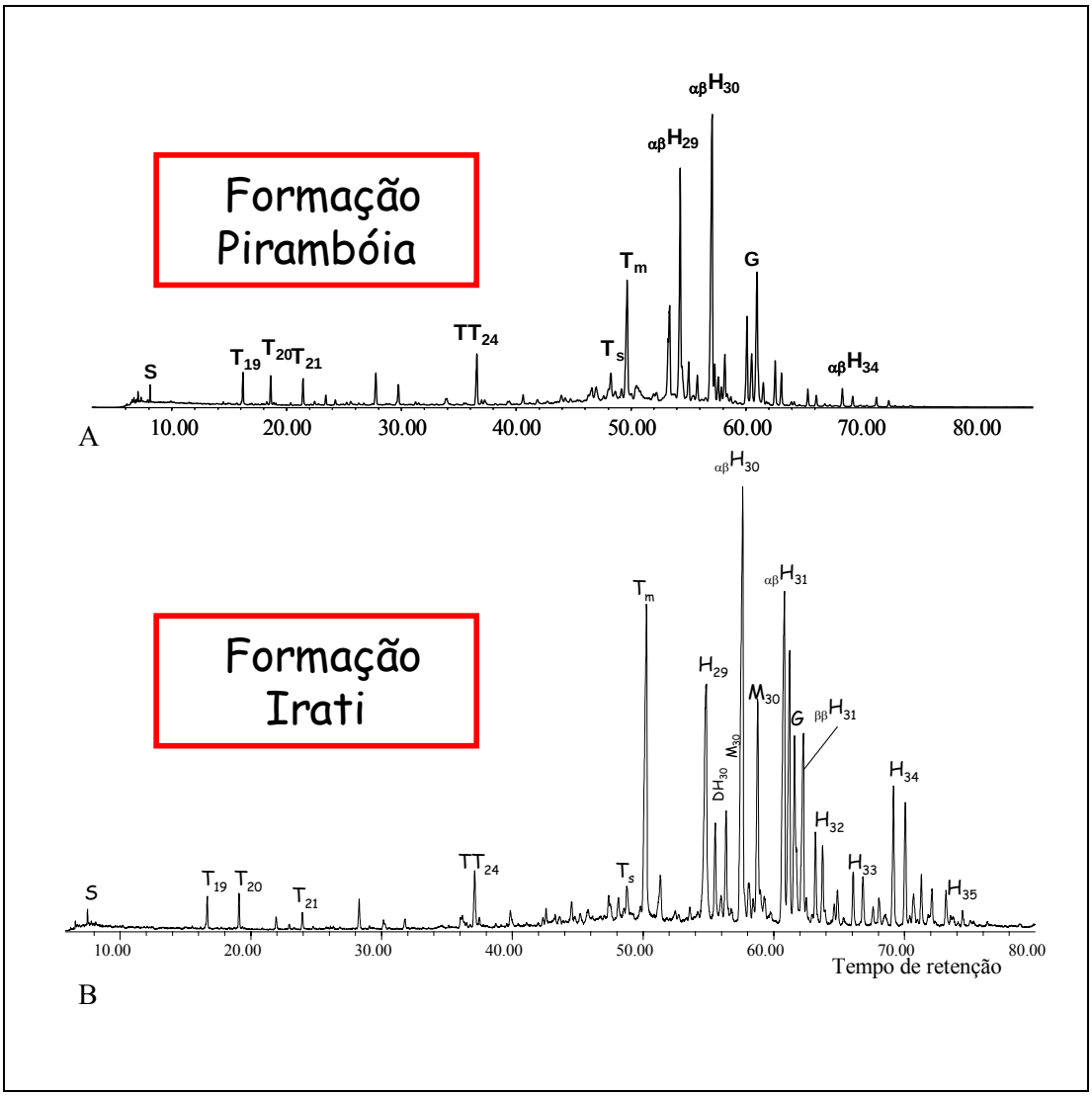


Figura 7.17: Correlação óleo rocha entre os extratos orgânicos da Formação Irati e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, representados pelos cromatogramas de massas *m/z* 191 das amostras BE-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Pirambóia), e BON-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Irati), respectivamente.

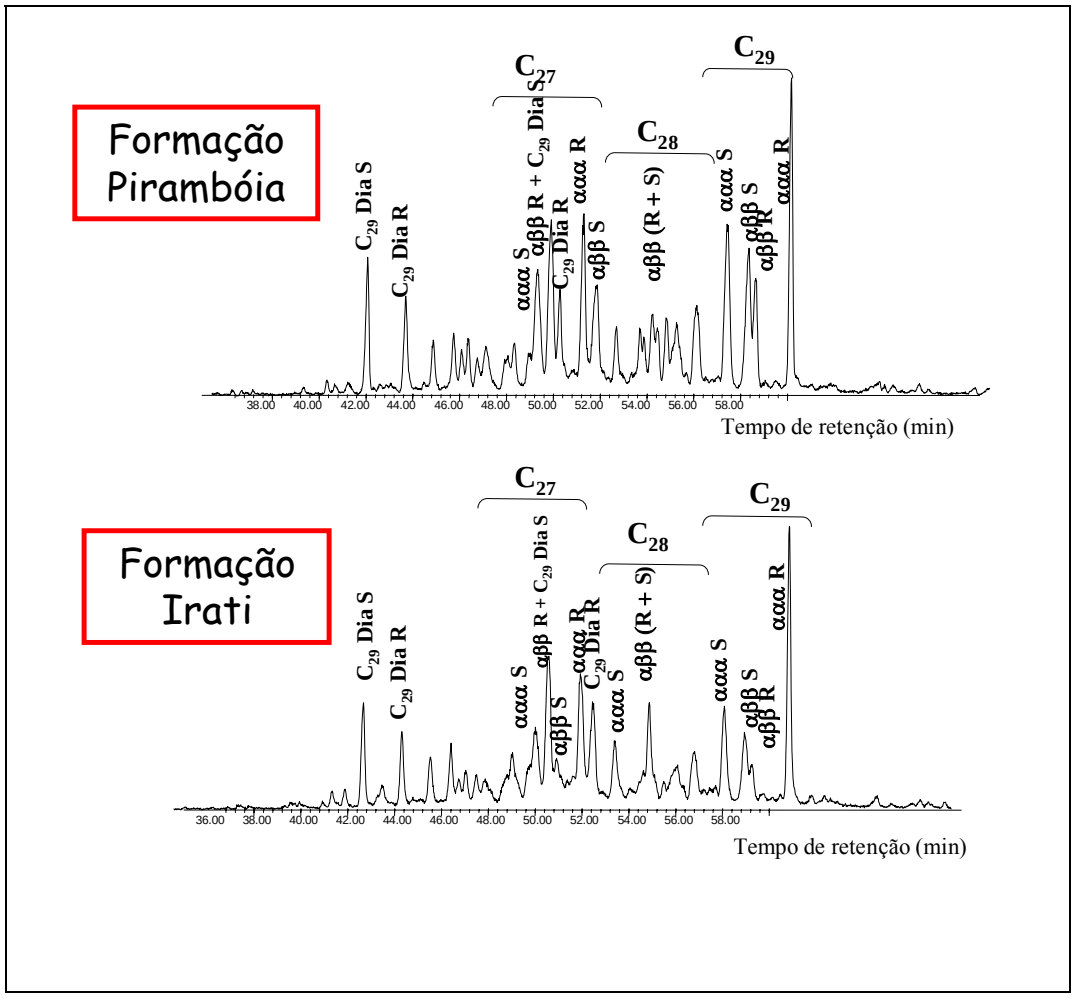


Figura 7.18: Correlação óleo rocha entre os extratos orgânicos da Formação Irati e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, representados pelos cromatogramas de massas *m/z* 217 das amostras BE-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Pirambóia), e BON-01 (representativa das amostras de folhelhos da Formação Irati), respectivamente.

Em algumas amostras dos extratos de rocha da Formação Irati analisadas nesse estudo, foram detectados compostos que não foram identificados devido a problemas de coeluição (ver capítulo 6). Essas amostras se correlacionam com os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia apenas diferindo nesses compostos.

A presença do gamacerano em elevada abundância relativa, a ausência de tetracíclicos poliprenóides(TPP's),assim como a maior proporção relativa do C_{29} esterano em relação aos outros esteranos regulares, sugerem semelhança da deposição de ambas as formações em ambiente marinho de elevada salinidade e estratificação da coluna

d'água. Verifica-se também que ambas as formações apresentam uma maior concentração dos homopanos em C_{34} em relação aos homopanos C_{33} e C_{35}.

Algumas das diferenças entre os folhelhos da Formação Irati e os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, tais como a proporção relativa do C_{27} -18α-22,29,30-trisnorhopano (Ts) e do C_{27} -17α-22,29,30-trisnorneohopano (Tm); abundância relativa de homohopanos e diasteranos, e proporções relativas entres os isômeros dos esteranos refletem o maior grau de evolução térmica dos óleos em relação aos extratos orgânicos da Formação Irati (figuras 7.17e 7.18).

A semelhança entre os cromatogramas de massas obtidos nas análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sugere que o óleo encontrado na Formação Pirambóia seja oriundo da Formação Irati, corroborando estudos anteriores.

Capítulo 8: CONCLUSÃO

- Os valores de COT mostraram para as amostras analisada elevada riqueza orgânica, com médias a excelentes condições de produção e preservação da matéria orgânica. As amostras influenciadas termicamente por rochas intrusivas mostraram baixos teores de COT devido ao provável craqueamento térmico da matéria orgânica em conseqüência da proximidade aos corpos intrusivos.

- O tipo de matéria orgânica foi avaliado a partir do diagrama de *Van Krevelen*, obtidos através da pirólise de Rock Eval, pela relação dos valores elevados de *IH* e *IO*. A matéria orgânica foi avaliada como sendo do tipo I e não foi possível avaliar o tipo de matéria orgânica nas amostras influenciadas termicamente por corpos intrusivos.

- A avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos para os folhelhos da Formação Irati foi feito com base nos resultados obtidos através da pirólise de Rock Eval onde as mesmas foram avaliadas como boas geradoras de petróleo, quando não influenciadas por corpos intrusivos. Mesmo com características de elevado potencial gerador de petróleo, a Formação Irati possui a necessidade da influência térmica adicional propiciada pelo calor das rochas intrusivas ígneas para que o processo de geração e expulsão ocorra. Este processo apresenta menor eficiência quando comparado ao promovido por subsidência.

- Através dos valores de Tmax (temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração) e IP (Índice de Produção) obtidos através da pirólise de Rock-Eval foi evidenciado para as amostras sem influência de corpos intrusivos, baixo grau de evolução térmica.

- Através dos dados de cromatografia líquida foi possível avaliar os extratos de rocha da Formação Irati como ricos em componentes orgânicos pesados, visto que as amostras apresentam maior abundância de hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO em relação aos hidrocarbonetos alifáticos. A amostra coletada em um dos afloramentos com influência de rochas intrusivas (PAR-01), é uma exceção por apresentar maior abundância de hidrocarbonetos alifáticos em relação aos demais, visto que apresentou estágio elevado de evolução térmica. Tal fato é devido à proximidade a rochas intrusivas, cujo calor ocasionado por estas promoveu o craqueamento dos compostos menos estáveis termodinamicamente, ou seja, os compostos de elevado pelo molecular,

originando maior abundância de hidrocarbonetos saturados em relação aos aromáticos e NSO.

- Os biomarcadores sugerem a deposição dos Folhelhos da Formação Irati, localizados na borda leste da Bacia do Paraná, em ambiente marinho de elevada salinidade com estratificação da coluna dágua e um discreto aporte de matéria orgânica terrestre, possivelmente devido ao fato dos afloramentos amostrados estarem localizados na margem leste da bacia, em uma região propícia a incursão deste tipo material.

A elevada salinidade deste ambiente é indicada pela presença de elevada proporção relativa de gamacerano em relação aos terpanos, baixas razões pristano/fitano, presença do isoprenóide 2,6,10,15,19 pentametileicosano e iC_{30}-esqualeno assim como a presença de insaturados 17 (21) – hopenos. A elevada abundância relativa do C_{29} esterano em relação aos demais esteranos, assim como valores baixos a razão hopanos/esteranos e a ausência de tetracíclicos poliprenóides (TPP) confirmam o suprimento de matéria orgânica de origem marinha. Apesar das evidências do aporte de matéria orgânica de origem marinha, também foi verificada a presença de sesquiterpanos e terpanos tetracíclico C_{24}, que sugerem uma discreta contribuição de matéria orgânica de origem terrestre aos folhelhos da Formação Irati.

A estimativa do grau de evolução térmica para os folhelhos da Formação Irati foi realizada com base nos parâmetros geoquímicos moleculares que melhor caracterizaram o estágio evolutivo dessas rochas. As relações determinadas para esta avaliação foram: Razão $\alpha\beta H_{32}$ (S/S+R), Razão 20S/(20S+20R) em esteranos regulares, Razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ em esteranos regulares e Razão Ts/(Ts+Tm). Os resultados obtidos para essas razões, assim como as correlações realizadas entre as mesmas confirmaram o baixo grau de evolução térmica para as amostras não influenciadas por rochas intrusivas, sendo que a amostra coletada na Mineração Partezani (PAR-01), cuja influência ocasionada pela proximidade à esses corpos foi significativa, foi avaliada como supermatura. A presença de compostos insaturados da classe dos homohop-17(21)-enos e diasterenos nas amsotras sem influência de corpos intrusivos corroboram com a avaliação do baixo grau de evolução térmica para os folhelhos de Irati.

- A comparação dos parâmetros geoquímicos das amostras dos extratos orgânicos da Formação Irati com óleos exsudados nos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia revelou a existência de uma boa correlação o que sugere que o óleo encontrado na Formação Pirambóia seja oriundo da Formação Irati, corroborando trabalhos anteriores.

Capítulo 9: RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se os seguintes temas para futuras pesquisas sobre a Formação Irati:

- Realização de estudos de petrografia orgânica para melhor caracterização da matéria orgânica.
- Realização de estudos isotópicos de biomarcadores a fim de identificar mais precisamente os precursores destes compostos.
- Realização de estudos de biomarcadores aromáticos para melhorar o entendimento do paleoambiente deposicional e a evolução térmica das rochas geradoras da formação Irati
- Realização análises de CG-EM/EM com um propósito de uma melhor identificação dos biomarcadores
- Estudo detalhado dos compostos terpenóides que não puderam ser identificados nesse estudo.

Capítulo 10: REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ALEXANDER, R., KAGI, R. I., WOODHOUSE, G. W., and VOLKMAN, J. K., 1983 b, "The geochemistry of some biodegraded Australian oils." *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, v. 23, pp. 53-63

ARAÚJO, L.M.; TRIGUIS J.A.; CERQUEIRA, J.R., FREITAS, L. C., 2000, "The atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil." IN: M. R. Mello, B. J. Katz (eds) *Petroleum systems of South Atlantic margins*. AAPG Memoir v. 73, pp. 377-402

ARAÚJO, C. C., 2003. *Gênese das ocorrências de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná*. Tese de Doutorado. Programa de pós graduacão em geologia sedimentar. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.

AQUINO NETO, F. R., TRENDEL, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P. A., 1983, "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum". In: BJOROY, M. *et al (*eds). *Advances in Organic Geochemistry*. New York: J. Wiley and Sons, pp. 125-134.

ASSINE M. L., PERINOTTO J. A., ALVARENGA C. J. S., PETRI S. 1998. "Arquitetura estratigráfica, tratos deposicionais e paleogeografia da Bacia do Paraná (Brasil) no neo-ordoviciano/eo-siluriano". *Rev. Bras. Geoc.*, 28(1):61-76

BRASSEL, S. C., WARDROPER, A.M. K., THOMPSON, I. D. MAXWELL, J. R., EGLINNTON, G., 1981, "Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments." *Nature*, v. 290, pp. 693-696.

BRASSEL, S. C., EGLINTON, G., MO, F. J., "Biological marker compounds as indicator of the depositional history of the Maoming oil shale." *Organic Geochemistry,* v. 10, pp. 927-941.

BRASSELL, S. C. & EGLINTON, G., 1983. "Steroids and Triterpenoids in Deep Sea Sediments as Environmental and Diagenetic Indicators". In: BJØROY, M. *et al*. Advances in *Organic Geochemistry*, 1981. Chichester, wiley. Pp. 684-697.

BRASSELL, S.C., 1984. "Aliphatic hydrocarbons of a Cretaceous black shale and its adjacent green claystone from the southern Angola Basin, Deep Sea" Drilling Project, Leg 75. *In* Hay, W.W., Sibuet, J.C., et al., *Init. Repts. DSDP,* 75 (Pt. 2): Washington (U.S. Govt. Printing Office), 1019–1030.

CERQUEIRA, J. R., SANTOS NETO, E. V., 1986a, *Projeto análise da Bacia do Paraná (Geoquímica Orgânica)*. Relatório interno CENPES/SINTEP, v.3, n. 673-9014, Rio de Janeiro.

CABRAL, C. V. 2006. *Cararacterizacao dos biomarcadores dos arenitos asfálticos da Formacão Pirambóia, borda leste da Bacia do Paraná, São Paulo*. (no prelo) Dissertacão de Msc. Instituto Alberto Luis Coimbra (COPPE), Universidade federal do Rio de Janeiro

CERQUEIRA, J. R., SANTOS NETO, E. V., 1986b, "Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, Brasil." Anais do 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, TT-73 p.15.

CERQUEIRA, J. R., SANTOS NETO, E. V.,1990, "Caracterização Geoquímica das rochas geradoras de petróleo da Formação Irati e dos óleos a elas relacionados, Bacia do Paraná, Brasil". Anais do II Congresso Latinoamericano de Geoquímica Orgânica, Caracas (Venezuela), p.26

CHAVES H. A. F., REZENDE, J., PORTO ALEGRE, H. K. 1988. "Geoestatístca aplicada à pesquisa do xisto , Formação Irati, São Mateus do Sul, Paraná". Boletim técnico da PETROBRÁS, 2(2/4): 209-215

CONNAN, J., BOUROULLEC, J., DESSORT, D., ALBRECHT, P., 1985. "The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach", *Organic Geochemistry*, v.10, pp. 29-50.

CORREA DA SILVA, Z.C., CORNFORD, C.,1985, "The kerogen Type, Depositional Environment and Maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Parana Basin, Southern Brazil." *Organic geochemistry*, v.8, nº6, pp. 399-411.

DAMSTÉ J. S. S., KENIG, F., KOOPMANS, M. P., KÖSTER, J., SCHOUTEN S., HAYES, J.M., LEEUW, J. W., 1995, "Evidence for gammacerane as an indicator of water colums stratification". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 59, nº 9, pp 1895-1995.

DURAND, B., MONIN, J. C., 1980, *Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe)*. In: Durand,b. (ed) Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks, Editions Technic, Paris, pp. 113-42

DURAND , B. 2003. "A history of organic geochemistry." *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP,* Vol. 58 (2003), No. 2, pp. 203-231

ESPITALIÉ J., DEROO, G. & MARQUIS F. 1985. "La pyrolyse Rock Eval e ses aplications". Parties 1 e 2 Revue Inst. Fr. Du Petróle, 40, 5-6

FARRIMOUND, P., BEVAN J. C., BISHOP, A. A. N., 1996, "Hopanoid Hydorcarbon Maturation by an Igneous Intrusion." *Organic Geochemistry*, v.25, n. 3 / 4, pp. 149-164.

FILHO, A. T., 1982, "Ocorrência de arenito betuminoso em Anhembi (SP) - cubagem e condicionamento geológico". Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia Salvador / Bahia , v.l 5 , pp: 2344 - 2348.

FU JIAMO., GUOYING, S., PINGAN, P., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., JINGANG, J., 1986. "Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China", In: Leythaeuser, D., Rullkotter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1985, Pergamon Press, Oxford, pp. 119-127.

FÚLFARO, V. J; GAMA JR., E. G., SOARES, P. C., 1980*, Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná*, São Paulo. Paulipetro. p.155 (Relatório BP 008/80).

GOULART, E.P. & JARDIM, N.S.1982. "Avaliação geoquímica das Formações Ponta Grossa e Irati -Bacia do Paraná". In: Geologia da Bacia do Paraná : Reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos, São Paulo, PAULIPETRO - Consórcio CESP IPT, p. 41-74

HACHIRO, J., 1991, *Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no estado de São Paulo*. Dissertação de M.Sc, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

HACHIRO, J.,1996, *O Subgrupo Irati (neo-Permiano) da Bacia do Paraná, São Paulo*. Tese de D.Sc. em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Pulo, Brasil.

HUANG, W.Y., MEINSCHEIN, W.G., 1979. "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et Cosmochimica Act*a, v.43, pp. 739-745.

MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes", *Geochimica et Cosmochimica Act*a, v.44, pp. 1709-1721.

MACKENZIE, A.S., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., and MAXWELLl, J.R., 1982. "Chemical fossils: the geological fate of steroids". *Science,* 217:491–504.

MACKENZIE A. S., 1984. "Application of Biological Markers in Petroleum Geochemistry".In Advances in Petroleum Geochemistry v.1 (Edited by Brooks J. and Welte D.), pp 115-215. Academic Press, London.

MAGOON, L. B., DOW, W. G.. 1994. The petroleum system. In: The petroleum system - from source to trap. Magoon L. B., Dow, W. G. ed. AAPG Memoir 60, p. 3-24.

MELLO, M. R., KOUTSOUKOS, E. A. M., SANTOS NETO, E. V.; SILVA TELLES JR., A. C.,1992, "Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins." In: KATZ, B. J., PRATT, L. M., (eds*). Source rock in a sequence stratigraphic framework*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, pp.17-35

MELLO, M.R., MAXWELL, J.R., 1990. Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in

the Brazilian continental margin, In: B.J.Katz (eds), *Lacustrine basin exploration : case studies and modern analogs*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99

MELLO, M.R., TELNAES, N., MAXWELL, J.R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical an paleoenvironmental assessment. In: Huc, A.Y (eds), *Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*, *American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, Oklahoma, pp. 233-272.

MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSELL, S.C., MAXWELL, J.R., 1988a. "Geochemical and biological marker assessment of deposicional environments using Brazilian offshore oils", *Marine and Petroleum Geology*, v.5, pp. 205-223.

MILANI, E. J.; KINISHITA, E. M.; ARAÚJO, L. M.; CUNHA, P. R. C. 1990. *Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da calha Central.* Boletim Geoci. PETROBRAS, Rio de Janeiro, v.4 (1), pp.21-34

MILANI, E. J., 1997, *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental.* Tese D.Sc. em Geociências. v. 1 e 2, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MILANI, E. J., FRANCA, A.B, SCHENEIDER, R. L. 1994 .Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da PETRBRÁS, v.8, n.1, p.69-82.

MILANI, E. J., FACCINI, U. F., SCHERER, C.M., ARAÚJO, L, CUPERTINO, J. A., 1998, *Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovican-Cretaceous), Southern Brazil*. Boletim IG-USP: Série Cientifica, v.29, pp.125-173.

OELOFSEN, B., ARAÚJO, D. C., 1983, "Paleoecological implications of mesosaurid repitiles in the Permian Irati sea (Paraná Basin), South America". *Revista Brasileira de Geociências*, SBG, v. 13, pp.1-11.

OLIVEIRA, G. S. M., BARTHOLO, J. M., 1964, *Xisto: significado de um potencial.* Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro v. especial pp. 29-48

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982. "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes", *Trends in Biol Science*s, v.7, pp. 236-239.

PADULA, V. T., 1968, *Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil*. Boletim técnico da Petrobrás, vol.11, n.3, pp.407-430.

PETERS, K.E. & CASSA, M.R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. AAPG Memoir n.60, p. 93-120

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide:Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History,* 2nd Edition, Vol.1, Cambridge University Press, 2005.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide:Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History,* 2nd Edition, Vol.2, Cambridge University Press, 2005.

PETRI, S., COIMBRA, A. M., 1982, "Estruturas sedimentares das Formação Irati e estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil." *Actas*, Buenos Ayres, Serviço Geológico Nacional, vol. 2, pp.353-371.

PHILP, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra,* Elsevier, New York, 1985.

PHILP, R. P., GILBERT T. D., RIEDRICH, 1981, "Bicyclic sesquiterpenoids and triterpenoids in Australia crude oils." *Geochm. Cosmochim*. v.6:, pp. 63-70.

PHILP, R. P., GILBERT T.D.,1986, "Biomarker distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material." In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser and J. Rullkötter, eds) Pergamon Press, pp.245-247.

PICARELLI, A. T.,1986, *Palinologia dos testemunhos de sondagem 2-TG-69 e 2-TG-99-RS da jazida carbonífera de santa Terezinha, RS, Brasil – Permiano da Bacia do Paraná*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

QUADROS, L. P. - 1982 - "Avaliação geoquímica da Bacia do Paraná" - Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador / Bahia , v.5: 2349 - 2352.

REVISTA PETRO & QUÍMICA. v.28, n.263, ago.2004. Rio de Janeiro: Valete Editora Técnica.

RODRIGUES, R., QUADROS, L.P., 1976, "Mineralogia das argilas e teor de boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná." Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Geologia. Recife, v.2, p.351-373.

ROHRBACK, B.J., 1983, "Crude oil Geochemistry of the Gulf of Suez." In: BJOROY, M. *et. Alli* (eds). *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley Chichester pp. 39-48.

RULLOKOTTER, J., PEAKMAN. T. M., HAVEN, H. L., 1994. " Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry" *Organic Geochemistry*, v.21, n 3-4, pp. 215-233

SANTOS NETO, E. V. 1993, *Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da seqüência carbonato-pelítica superior do Membro Assitência , Formação Irati, estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. Dissertação M.Sc. em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade federal do Rio de Janeiro.

SCHENEIDER, R.L., MUHLMANN, H., TOMMAS, I., MEDEIROS, R.A., DEAMON, R. F., NOGUEIRA., 1974, "Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná." *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. v. 1, pp: 41-65.

SEIFERT W. K.; MOLDOWAN J. M., 1981, Paleoreconstruction by Biological Markers. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 45, pp. 783-794.

SIMONEIT, B.R.T., LEIF, R.N., AQUINO NETO, F.R., AZEVEDO, D.A., PINTO, A.C., ALBRECHT, P., 1990. "On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in permian tasmanite algae", *Naturwissenschafte*n, v.77, pp. 80-383.

SIMONEIT, B.R.T., 1990. “Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview”, *Applied Geochemistr*y, v.5, pp.3-15.

SIMONEIT, B.R.T., LONSDALE, P.F., EDMOND, J.M., SHANKS III, W.C., 1990.“Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas basin, Gulf of California”, *Applied Geochemistr*y, v.5, pp. 41-49.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., KENING, F., KOOPMANS, M.P., KÖSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M., DE LEEUW, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, pp. 1895-1900.

SOARES, L. S. 2005. *Aplicação dos Diamantóides na Avaliação Geoquímica de Óleos em Bacias Sedimentares Brasileiras*. Dissertação M.Sc. em engenharia civil, Instituto Alberto Luis Coimbra COPPE, Universidade federal do Rio de Janeiro.

SONIBARE, O. O., EKWEOZOR, C. M., 2004, “Identification of Bicyclic Sesqiterpanes in Oils from Niger Delta, Nigeria.” *Journal of Applied Sciences*, v.4, pp. 508-512.

SOUZA, S., F., T.,2004, *Estratigrafia quiímica e avaliacao do potencial gerador da Formacao Irati na borda leste da Bacia do Paraná*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de janeiro.

TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., PEAKMAN, T. M., MAXWELL, J.R.., 1986,“Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices”, *Geochimica et Cosmochimica Act*a, v.50, pp. 853-855.

TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., RULLKOTTER, J., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., 1987, “Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator”, *Nature,* v.330, pp. 641-643.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., *Petroleum Formation and Occurrenc*e, 2 o ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.

TRIGUIS, J. A., 1986, *An Organic Geochemisrty Investigation of Heat – Effected Sediments in the Paraná Basin (Brazil)*.Ph. D. Thesis, New Castle: Organic Geochemistry Unit Departament of Geology University of Newcastle

TRIGUIS, J. A., ARAÚJO, L. M., FRANCA, A. B.; WINTER, W. R., 1996, "Depositional Enviroment and sequence Stratigraphy of the Irati Formation (Late Permian) Paraná Basin-Brazil.",In: Latin American Congress on Organic Geochemistry, Cancun, 1996 pp: 219-221.

VOLKMAN, J. K., 1986, "A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter", *Organic Geochemistr*y, v.9, pp.83-99.

VOLKMAN, J.K., 1988, Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, In: A.J.Fleet, K.Kelts, e M.R.Talbot (eds),*Lacustrine Petroleum Source Rock*s, Oxford, Blackwell, pp.103-122.

WAPLES, D. W., MACHIARA, T., 1991, "Biomarkers for geologists – A practical guide to the application os steranes and triterpanes in petroleum geology." *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, *AAPG Methods in Exploration*, n.9, Tulsa, Oklahoma, pp. 1-91.

WASEDA, A., NISHITA, H., 1998. "Geochemical characteristics of terrigenous and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan", *Organic Geochemistry*, v.28, pp. 27-41.

WASEDA, A., NISHITA, H., 1998. "Geochemical characteristics of terrigenous and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan", *Organic Geochemistry*, v.28, pp. 27-41.

WHITE, I. C., 1908, "Relatório sobre as *Coal Measures* e rochas associadas ao sul do Brasil" In: Relatório final da Comissão dos estudos das Minas de carvão de Pedra do Brasil, Rio de janeiro, Imprensa Nacional, parte 1, pp.1-300.

ZALÁN, P. V., WOLF, S., CONCEIÇÃO, J. C. J., MARQUES, A., ASTOLFI, M. A. M., VIEIRA, I. S., APPi, V. T., V. T.; NETO, E. V. S., CERQUEIRA, J.R., MARQUES, A., 1990, *The Paraná Basin,Brasil: Origem e evolução de bacias sedimentares,* AAPG Memoir - pp: 601-708.

ANEXOS

Dados de carbono orgânico total (COT) e pirólise de Rock-Eval

Amostra	COT	RI	S1	S2	S3	TMAX	IH	IO	IP	S1+S2
BON-01	5,31	72	1,40	28,6	0,3	426	538,4	4,7	0,05	30,0
BON-02	3,71	74	1,30	20,9	0,2	415	562,5	4,6	0,06	22,2
CAL-01	14,30	96	3,10	100	2,0	425	699,4	13,6	0,03	103,1
CAL-02	4,88	77	2,30	30,9	0,3	414	634,0	5,1	0,07	33,2
CAL-03	5,05	73	3,10	39,0	0,1	411	772,7	2,8	0,07	42,1
PAR 01	5.56	28	14.6	18,3	0,3	426	329,9	5.8	0,44	32,9
PAR-02	1,31	72	0,00	0,00	0,3	325	1,5	25,2	0,00	0,00
PAR-03	1,10	50	0,10	0,20	0,2	407	19,1	20,9	0,33	0,30
PAR-04	2,34	77	0,20	0,30	0,3	398	11,5	11,5	0,40	0,50
PAR-05	0,55	85	0,00	0,10	0,2	487	10,9	43,6	0,00	0,30
CRU-01	5,52	76	3,80	34,3	0,3	387	621,0	6,0	0,10	38,1
CRU-02	8,09	77	5,00	53,0	0,5	395	654,8	6,7	0,09	58,0
STA-01	0,02	27	-	-	-	-	-	-	-	-
STA-02	0,02	64	-	-	-	-	-	-	-	-
OLE-02	4,62	76	2,80	25,5	0,5	396	552,6	11,5	0,10	28,3
OLE-03	5,31	81	2,80	28,9	0,5	400	543,9	9,4	0,09	31,7
VIT-01	6,17	88	3,80	43,0	0,3	407	696,9	4,9	0,08	46,8
VIT-02	5,61	77	3,40	33,4	0,6	391	594,7	11,2	0,09	36,8
VIT-03	5,45	80	3,20	37,8	0,4	399	694,1	7,9	0,08	41,0
VIT-04	6,17	88	3,80	43,0	0,3	407	696,9	4,9	0,08	46.8
VIT-05	5,61	77	3,40	33,4	0,6	391	594,7	11,2	0,09	36.8

Identificação dos biomarcadores

BIOMARCADORES			
T_{19}	Terpano Tricíclico C_{19}	**C_{27} Dia S**	13β(H),17α(H)-Diacolestano 20S
T_{20}	Terpano Tricíclico C_{20}	**C_{27} Dia R**	13β(H),17α(H)-Diacolestano 20R
T_{21}	Terpano Tricíclico C_{21}	**C_{27} ααα S**	5α(H),14α(H), 17α(H) – colestano 20S
T_{23}	Terpano Tricíclico C_{23}	**C_{27} αββR**	5α(H),14β(H), 17β(H) – colestano 20R
T_{24}	Terpano Tricíclico C_{24}	**C_{29} Dia S**	13α(H),17β(H)-etildiacolestano 20S
TT_{24}	Terpano Tetracíclico C_{24}	**C_{27} αββS**	5α(H),14β(H), 17β(H) – colestano 20S
Ts	C_{27} -18α-22,29,30-trisnorhopano	**C_{27}ααα R**	5α(H),14α(H), 17α(H) – colestano 20R
Tm	C_{27} -17α-22,29,30-trisnorneohopano	**C_{29} Dia R**	13α(H),17β(H)-etildiacolestano 20R
H_{29}	17α(H),21β(H)-30-norhopano C29	**C_{28} ααα S**	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 metilcolestano 20S
NH	17α (H), 21β(H) – norhopano	**C_{28} αββR**	5α(H),14β(H), 17β(H) –24metilcolestano 20R
H_{30}	17α (H), 21β(H) – hopano C_{30}	**C_{28} αββS**	5α(H),14β(H), 17β(H) – 24metilcolestano 20S
M_{30}	17β(H),21α(H)-moretano	**C_{28} ααα R**	5α(H),14α(H), 17α(H) – metilcolestano 20R
αβH_{31}S	17α (H), 21β(H)-homopano (22S)	**C_{29} ααα S**	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 etilcolestano 20S
αβH_{31}R	17α (H), 21β(H)-homopano (22R)	**C_{29} αββR**	5α(H),14β(H), 17β(H) –24 etilcolestano 20R
G	Gamacerano	**C_{29} αββS**	5α(H),14β(H), 17β(H) – 24 etilcolestano 20S
M_{31}	17β (H), 21α(H)-homomoretano	**C_{29} ααα R**	5α(H),14α(H), 17α(H) –24 etilcolestano 20R
αβH_{32}S	17α (H), 21β(H)-bishomohopano (22S)	**Dia C_{27}Δ S**	13β(H)-Diacolest-16,17-eno 20S
αβH_{32}R	17α (H), 21β(H)-bishomohopano (22R)	**Dia C_{27}Δ R**	13β(H)-Diacolest-16,17-eno 20R
αβH_{33}S	17α (H), 21β(H) –trishomohopano (22S)	**Dia C_{29}Δ S**	13α(H)-Etildiacolest-16,17eno 20S
αβH_{33}R	17α (H), 21β(H) –trishomohopano (22R)	**Dia C_{29}Δ R**	13α(H)-Etildiacolest-16,17-eno 20R
αβH_{34}S	17β(H), 21β(H)–tetrakishomohopano (22S)		
αβH_{34}R	17β(H),21β(H)–tetrakishomohopano (22R)		
αβH_{35}S	17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (22S)		
αβH_{35}R	17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (22R)		
ΔH_{30}	Hop- 17,21-eno C_{30}		
ΔH_{31}	Homop-17,21-eno 22 (S eR)		
ΔH_{32}	Bishomohop-17,21-eno 22 (S eR)		
ΔH_{33}	Trishomohop-17,21-eno 22 (S eR)		
ΔH_{34}	Tetrakishomohop-17,21-eno 22 (S eR)		
ΔH_{35}	Pentakishomhoop-17,21-eno22 (S eR)		

Razões moleculares analisadas

SIGLA	RAZÃO	FÓRMULA
***n-parafinas e isoprenóides (m/z* 85)**		
P/F	Pristano/Fitano	P/F
iC_{25}/nC_{22}	pentametileicosano (iC_{15})/ nC_{22}	2,6,10,15,19 pentametileicosano (iC_{15})/nC_{22}
Esteranos (m/z217)		
20S/(S+R)C29ααα	S/(S + R) (C29 Esteranos ααα) (*m/z* 217)	C29αααS/(C29αααS + C29αααR)
ββ/(αα + ββ)	ββS/(ααR + ββS) (C29 Esteranos) (*m/z*217)	C29ββS/(C29ββS + C29ββR)
Terpanos (m/z 191)		
Ts/Tm	Trisnorhopanos Ts / Tm	18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano /17α(H)-22,29,30-trisnorhopano
Ts/(Ts+Tm)	Trisnorhopanos Ts/(Ts+Tm)	18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano /(18α(H)+17α(H)-22,29,30- trisnorneohopano
M30/H30	Moretano/C30 Hopano	M30/C3017α,21β(H)-hopano
H32S/(S+R)	H32 S/(R+S) Homohopanos	C3217α,21β(H)-hopano [S/(R + S]
TT_{24}/H_{30}	Terpano Tetracíclico/17α-hopano	Terpano Tetracíclico C24/C_{30} 17α,21β(H)-hopano
TT_{23}/H_{30}	Terpanos Tricíclicos C_{23}/17α-hopano	Terpano Tricíclico C23/C_{30} 17α,21β(H)-hopano
$G/\alpha\beta H_{30}$	Gamacerano /17α-hopano	Gamacerano/C_{30}17α,21β(H)-hopano
C_{34}/C_{35}	C_{34} hopano/C_{35} hopano	C_{34} 22R e 22S 17α,21β(H)-hopanos/C_{35} 22R e 22S 17α,21β(H)-hopano
HOP/EST	17α-hopano/Esteranos	C_{30}17α,21β(H)-hopano/ C_{27}ααα(S+R)
S/H_{30}	Sesquiterpano $C_{15/}$ hopano	homodrimano C15 (S)/ αβ hopano C30

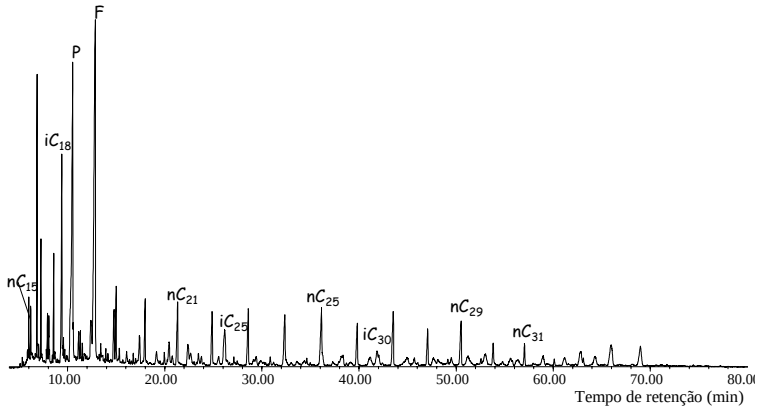
Resultados das razões geoquímicas moleculares analisadas neste estudo

Amostra	22[s/(S+R)]H_{32}	Ts/(Ts+Tm)	S/(S+R)$C_{29}\alpha\alpha\alpha$	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C_{29}$	M_{30}/H_{30}
BON-01	0,49	0,10	0,31	0,14	0,42
BON-02	0,49	0,12	0,30	0,15	0,40
OLE-02	0,47	0,67	0,10	0,18	0,26
OLE-03	0,46	0,64	0,08	0,10	0,29
VIT-01	0,44	0,51	0,14	0,20	0,25
VIT-03	0,40	0,78	0,12	0,16	0,28
CRU-01	0,30	0,77	0,11	0,27	0,32
CRU-02	0,34	0,73	0,15	0,27	0,32
PAR-01	0,62	0,87	0,60	0,64	n.d.

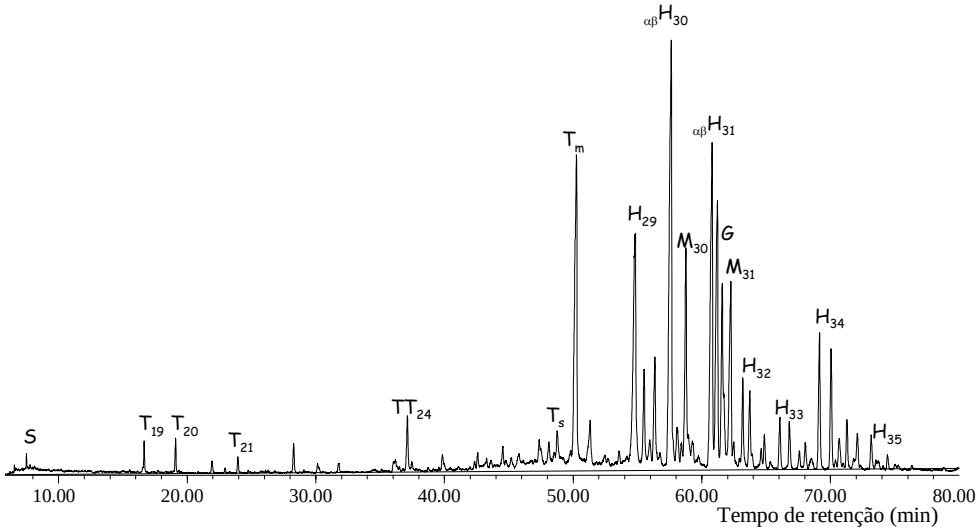
Amostra	P/F	iC_{25}/nC_{22}	$G/\alpha\beta H_{30}$	Hop/Est	C_{34}/C_{35}	TT_{24}/H_{30}	S/H_{30}	T23/H30
BON-01	0,83	0,80	0,40	3,9	2.8	0,12	0,28	0,04
BON-02	0,81	0,75	0,39	4,0	2,5	0,13	0,29	0,05
OLE-02	0,33	0,65	0,37	0,32	1,2	0,70	1,20	0,08
OLE-03	0,43	1,34	0,97	0,90	1,46	0,30	0,35	0,07
VIT-01	0,90	0,90	0,61	0,49	1,56	0,35	0,50	0,10
VIT-03	0,91	1,60	1,20	0,45	1,73	0,50	0,40	0,07
CRU-01	0,70	1,60	1,09	0,48	1,37	0,30	0,60	0,06
CRU-02	0,90	1,70	1,17	0,45	n.d	0,15	0,10	0,03
PAR-01	0,87	1,50	1,02	0,33	1,71	10,5	4,0	12,6

Amostra: BON-01

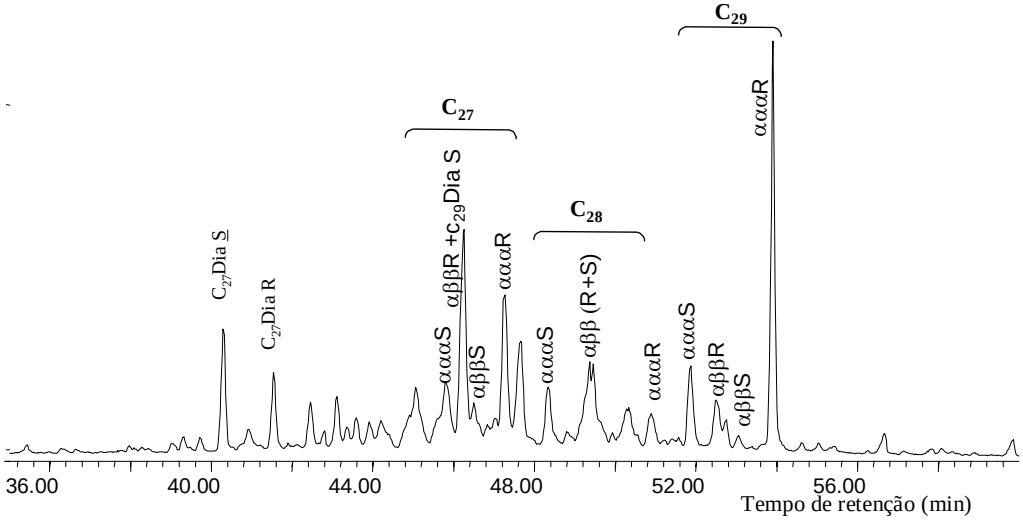
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

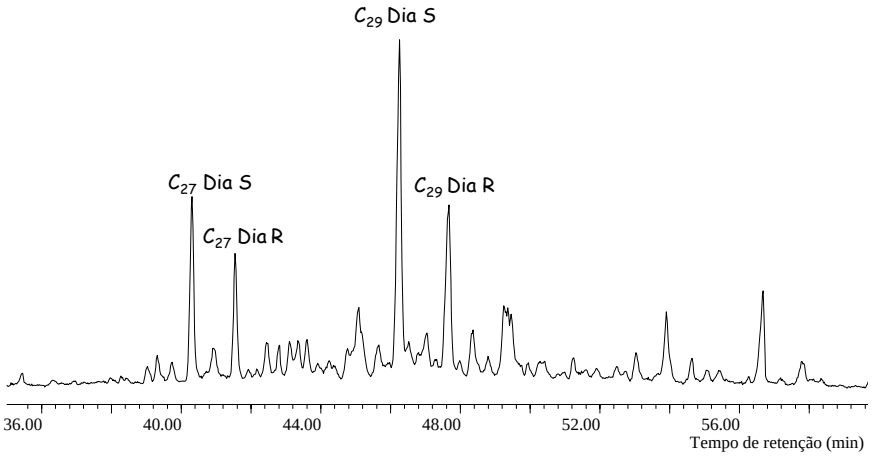


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

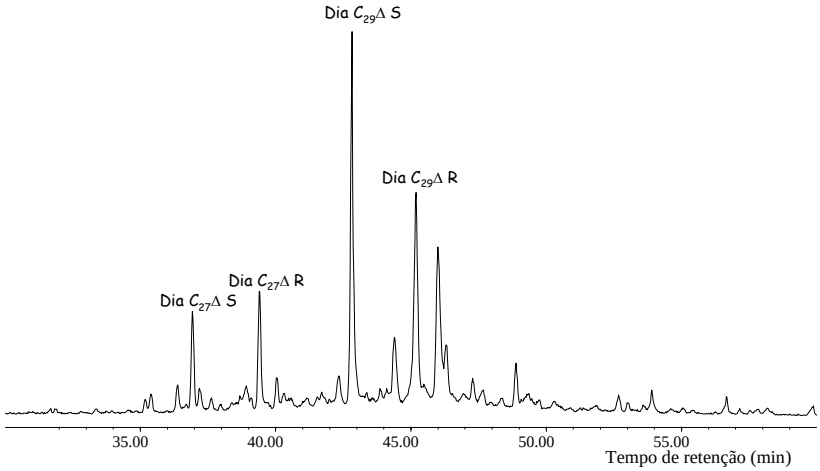


Amostra: BON-01

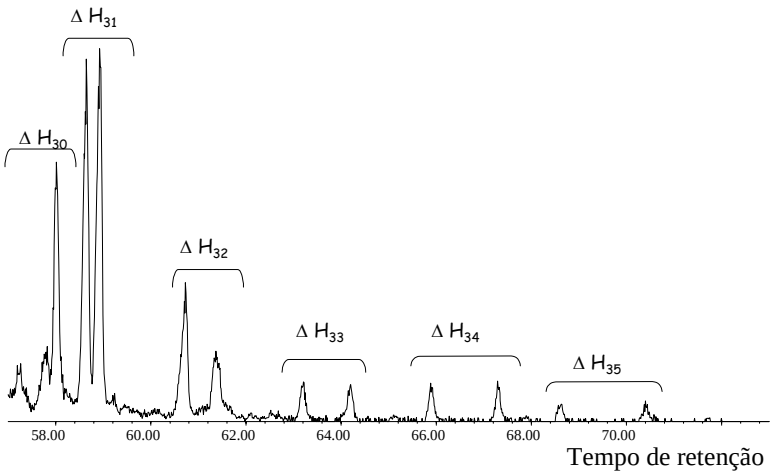
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

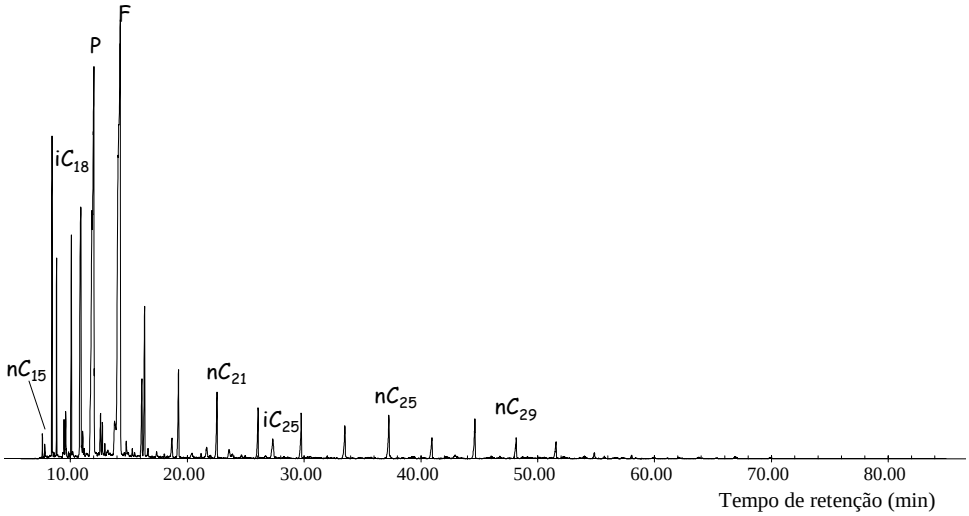


Cromatograma de massas *m/z* 367: **(17-21)Hopenos**

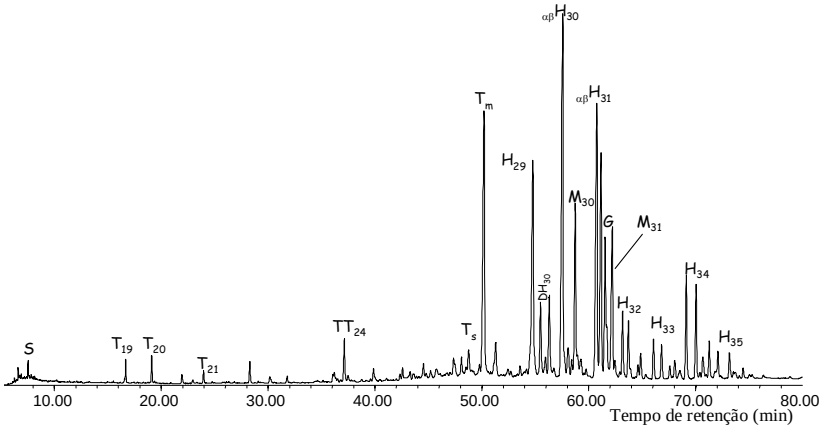


Amostra: BON-02

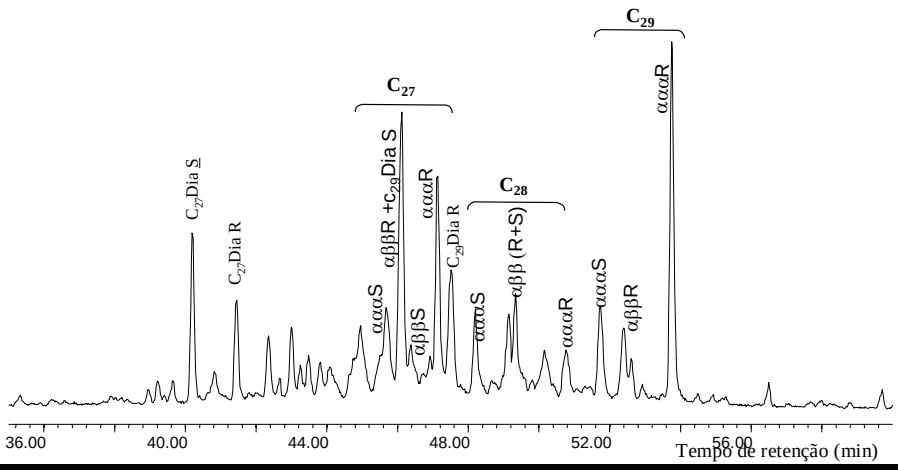
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**



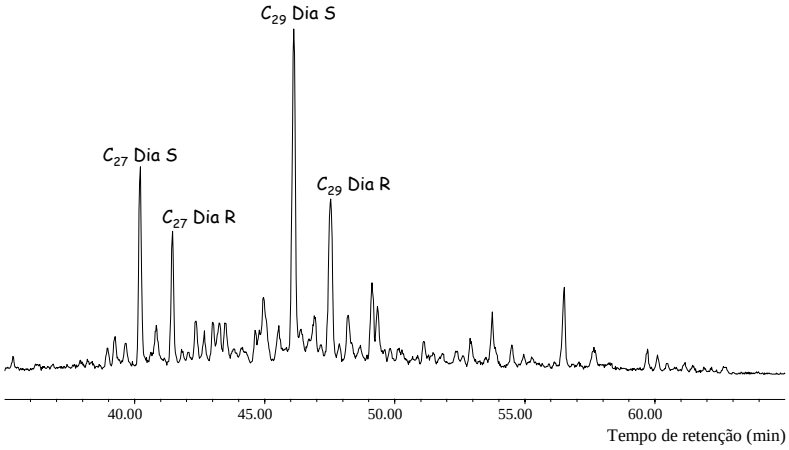
Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**



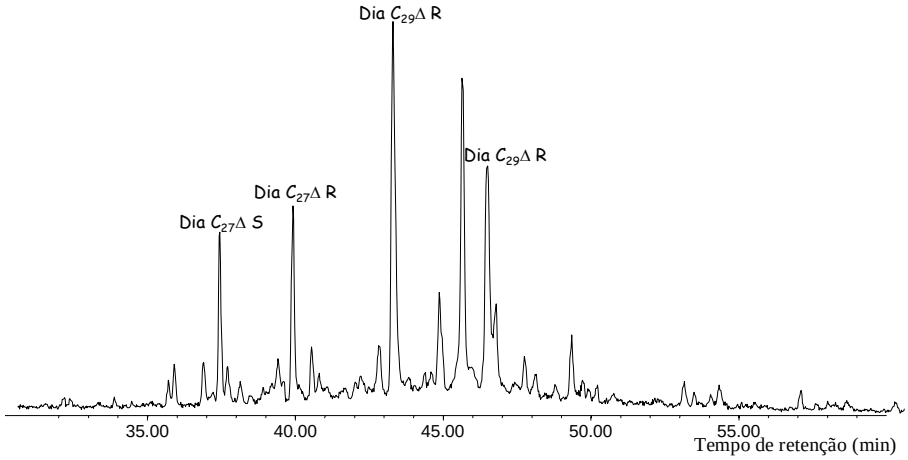
:

Amostra: BON-02

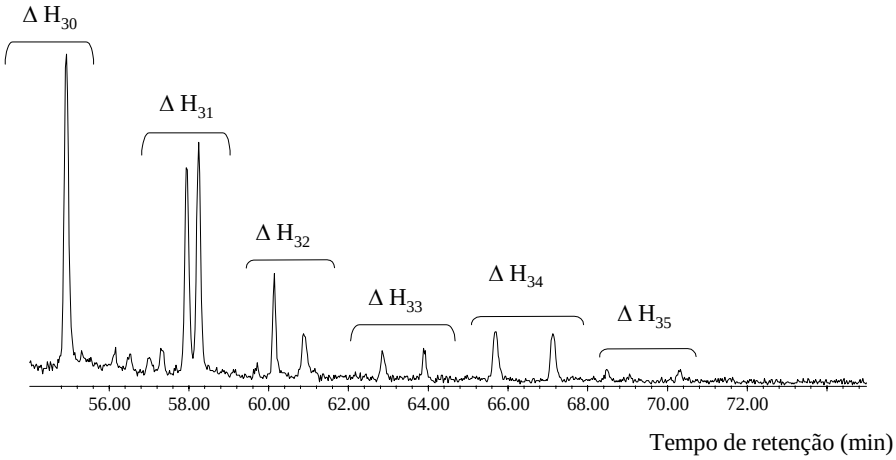
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

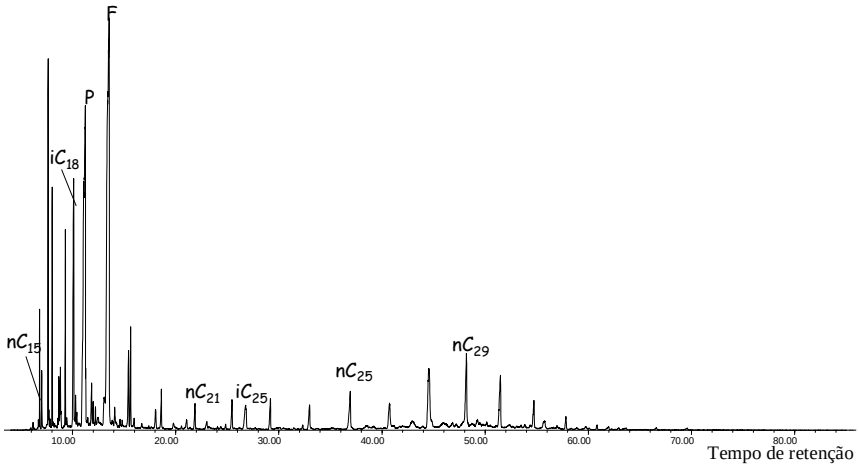


Cromatograma de massas *m/z* 367: **(17-21)Hopenos**

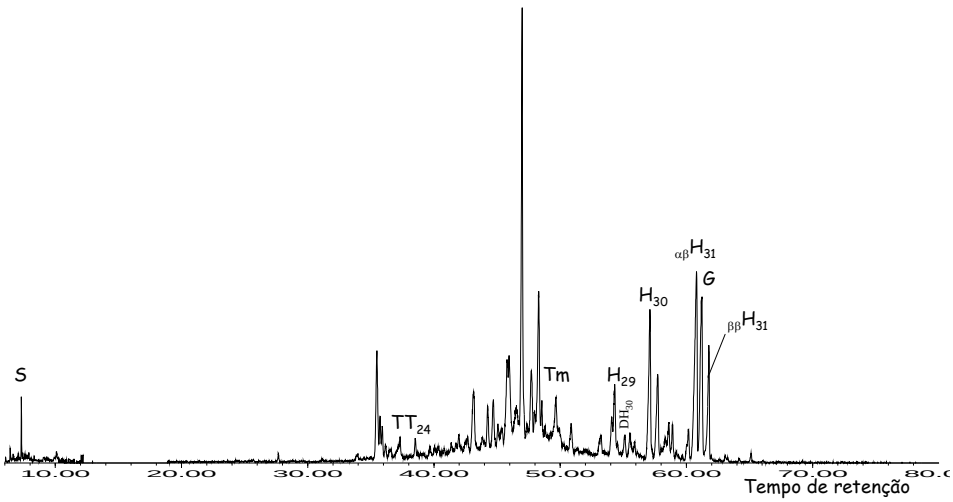


Amostra: CRU-01

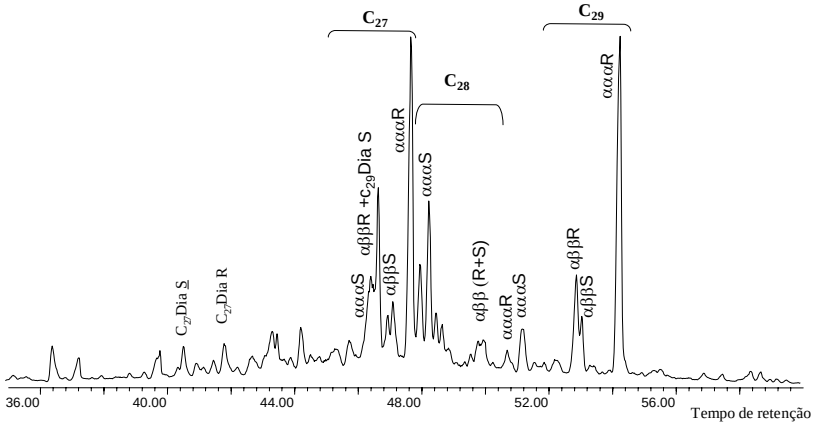
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e isoprenoides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

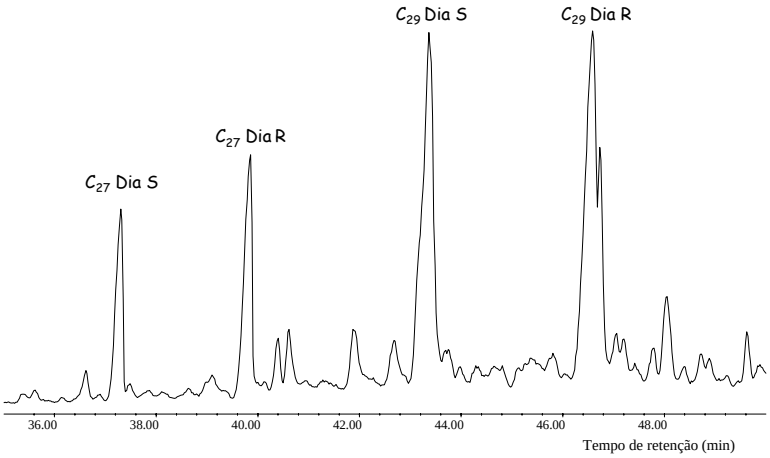


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

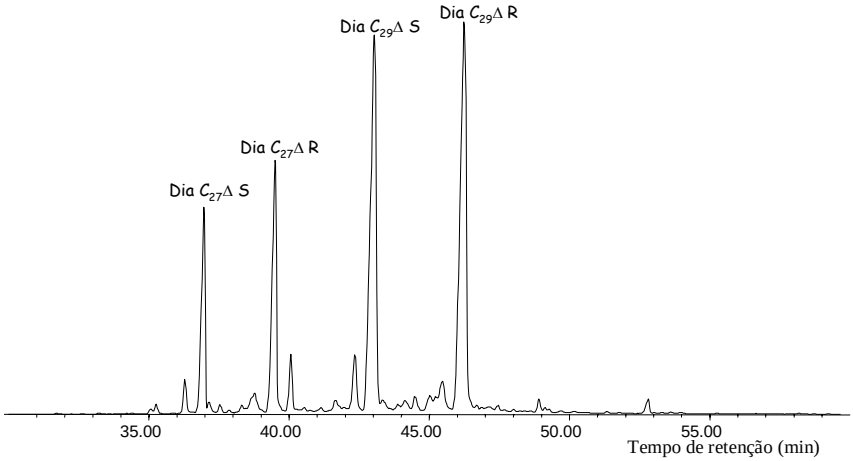


Amostra: CRU-01

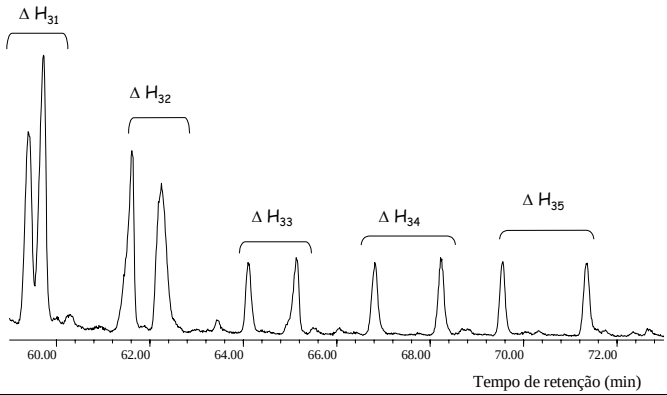
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

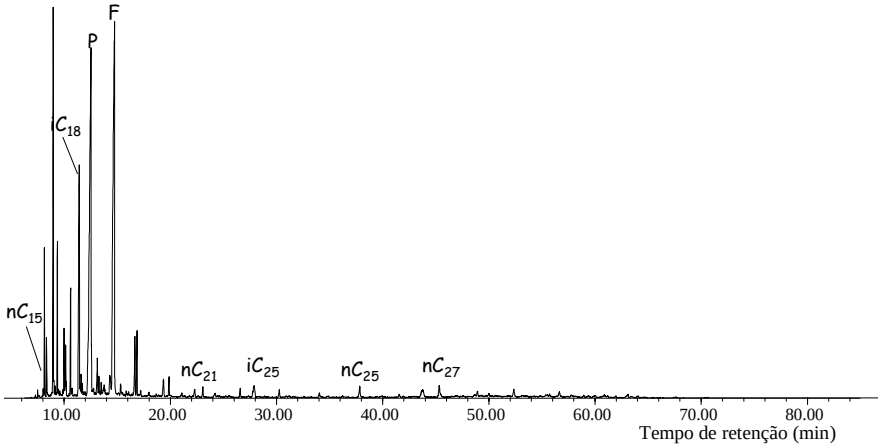


Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**

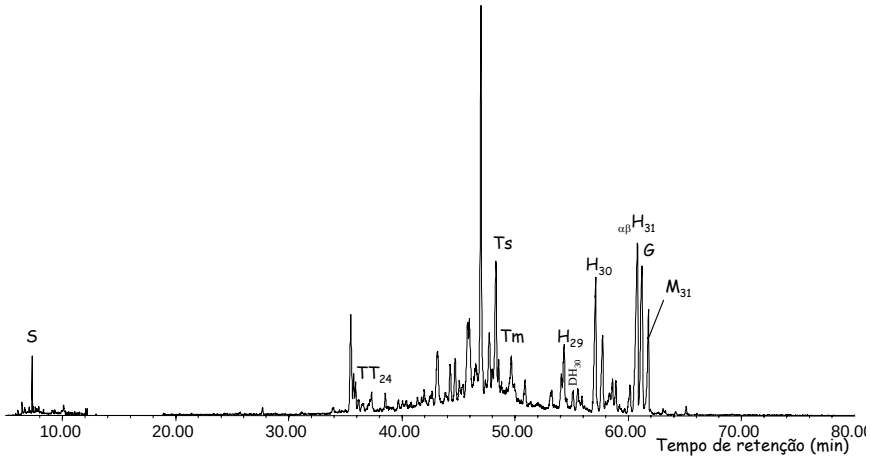


Amostra: CRU-02

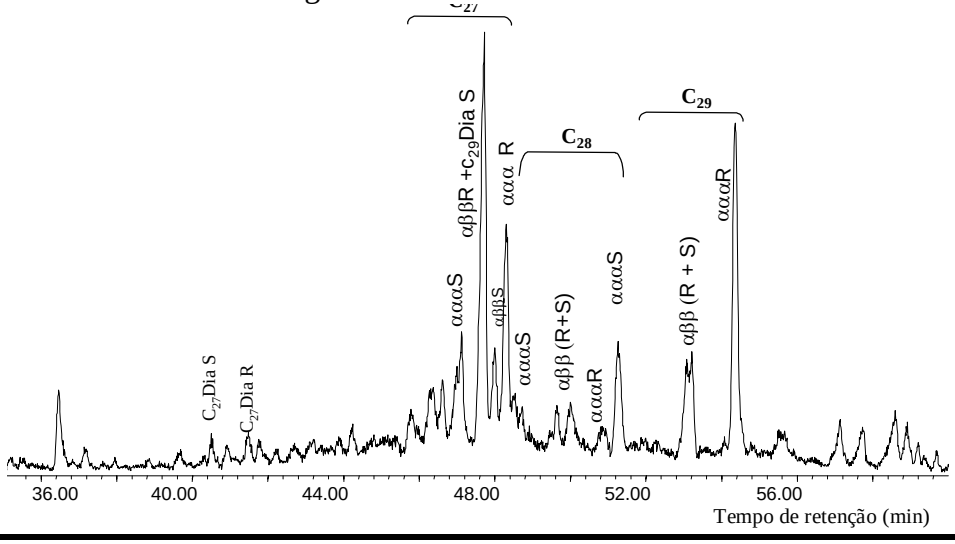
Cromatograma de massas *m/*z 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/*z 191: **Terpanos**

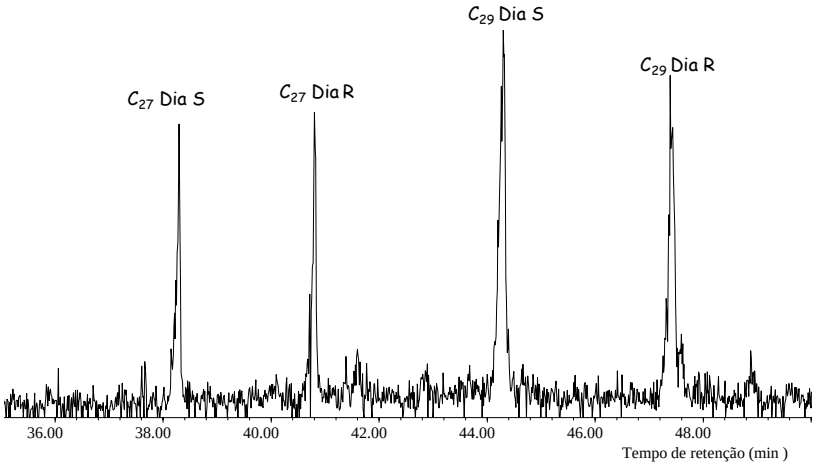


Cromatograma de massas *m/*z 217: **Esteranos**

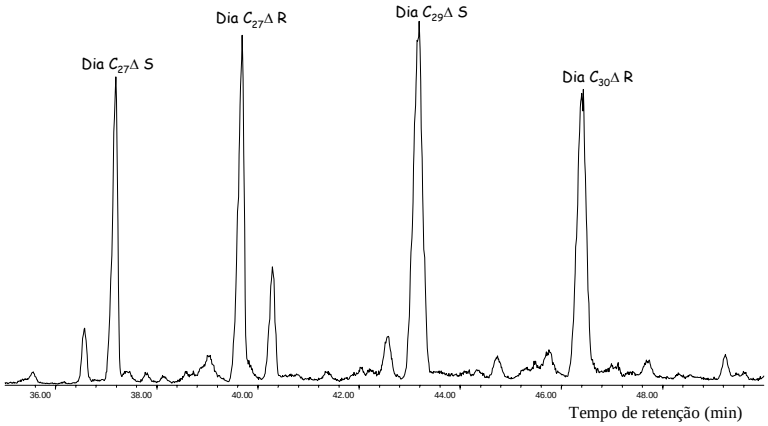


Amostra: CRU-02

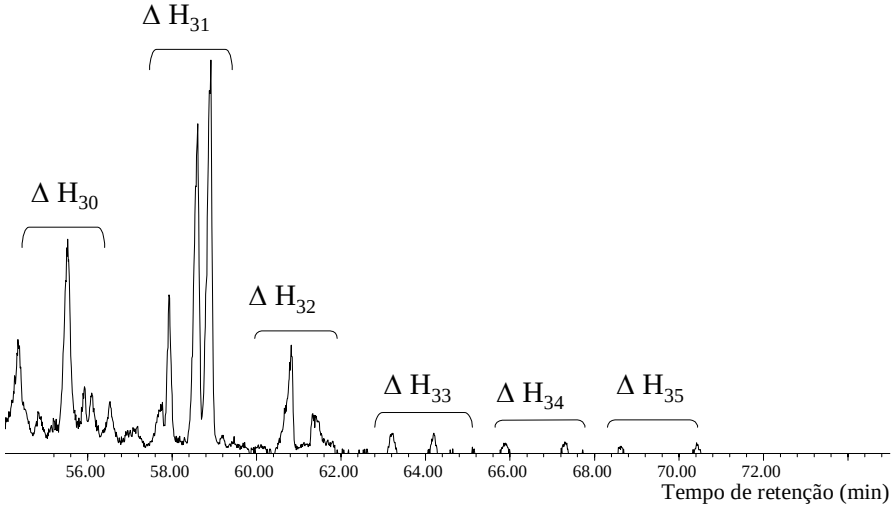
Cromatograma de massas m/z 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

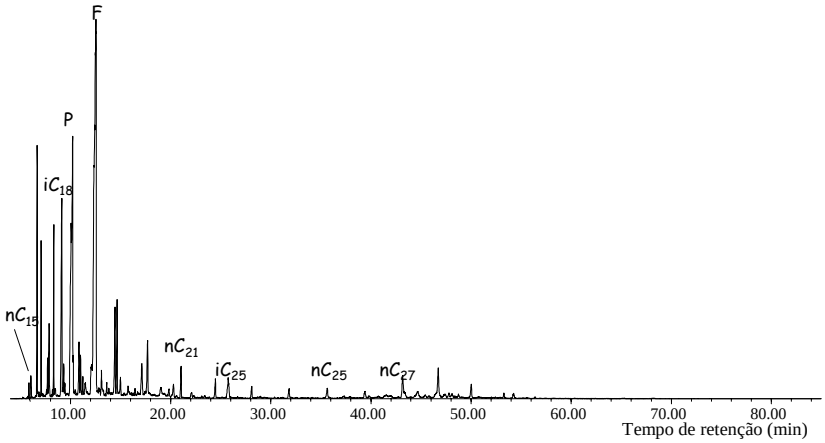


Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**

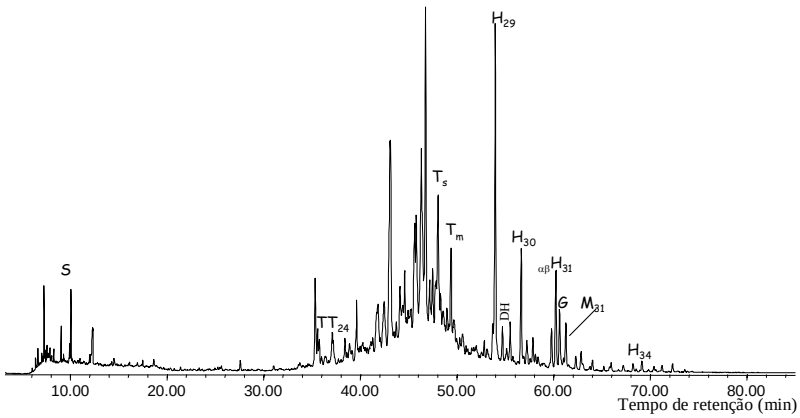


Amostra: OLE-02

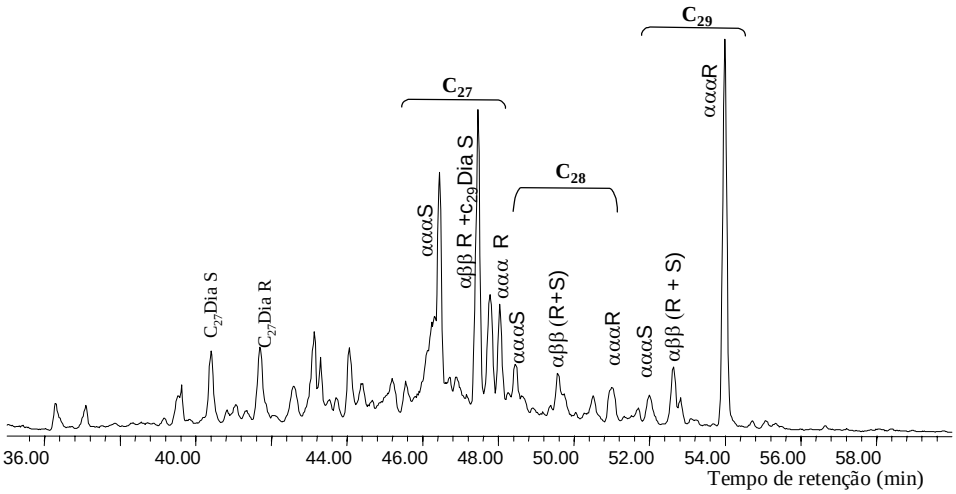
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

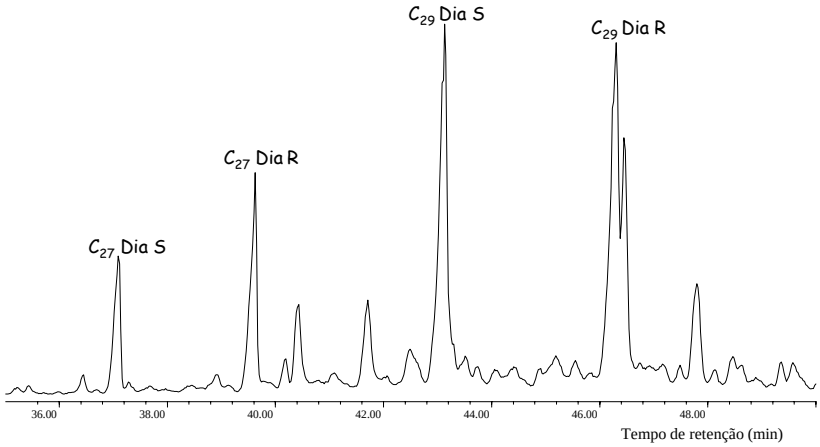


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

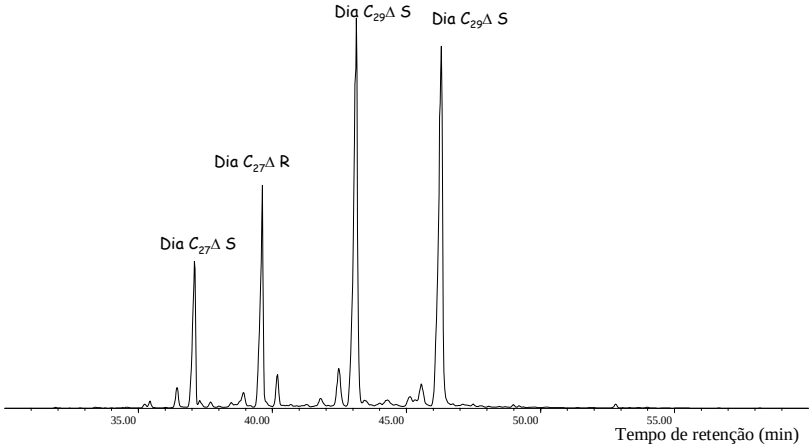


Amostra: OLE-02

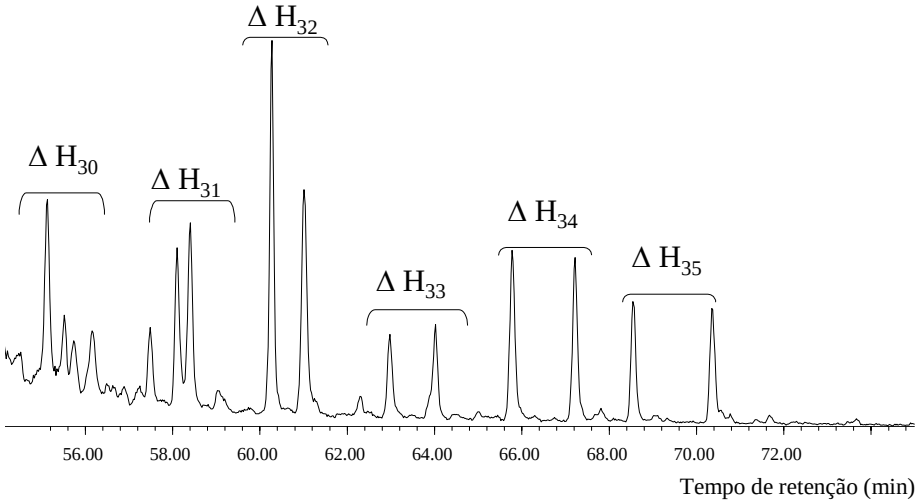
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

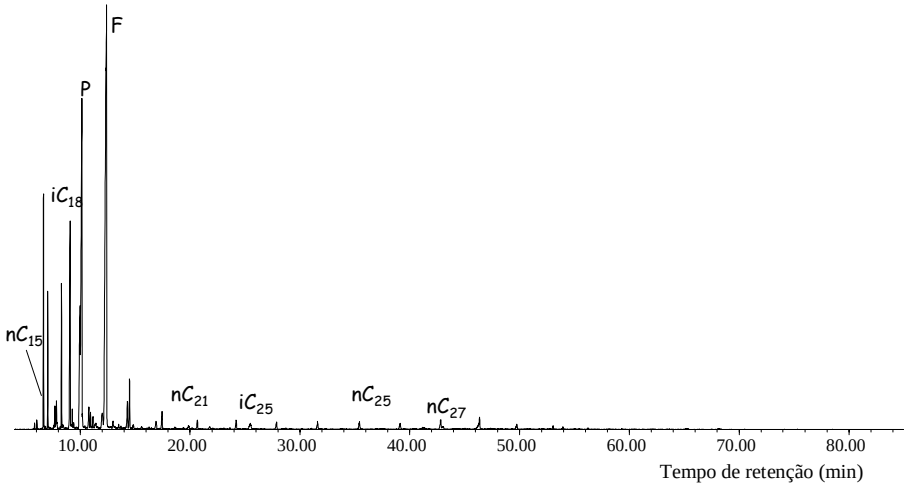


Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**

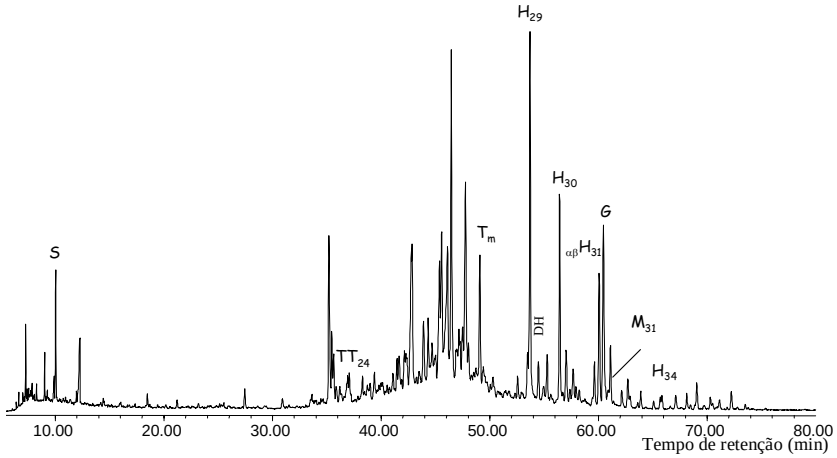


Amostra: OLE-03

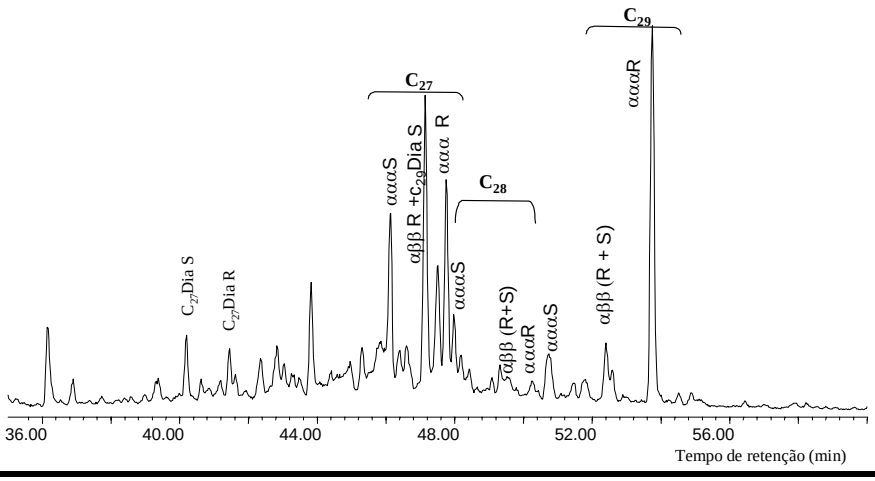
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

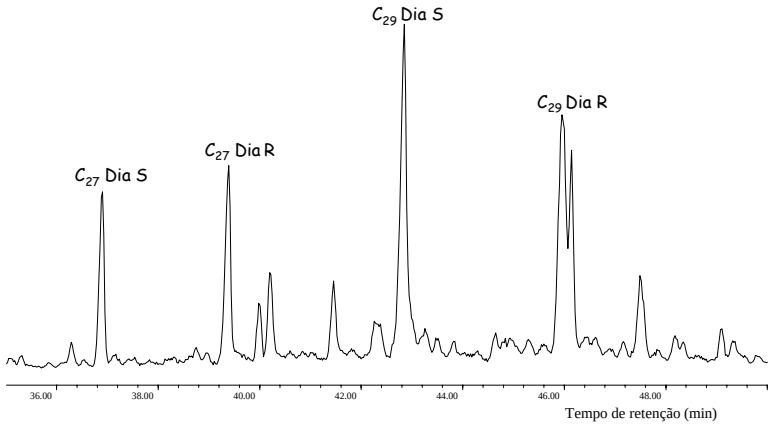


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

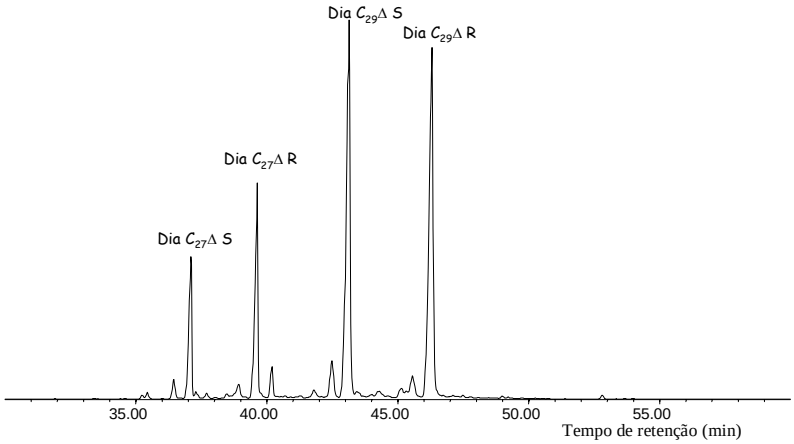


Amostra: OLE-03

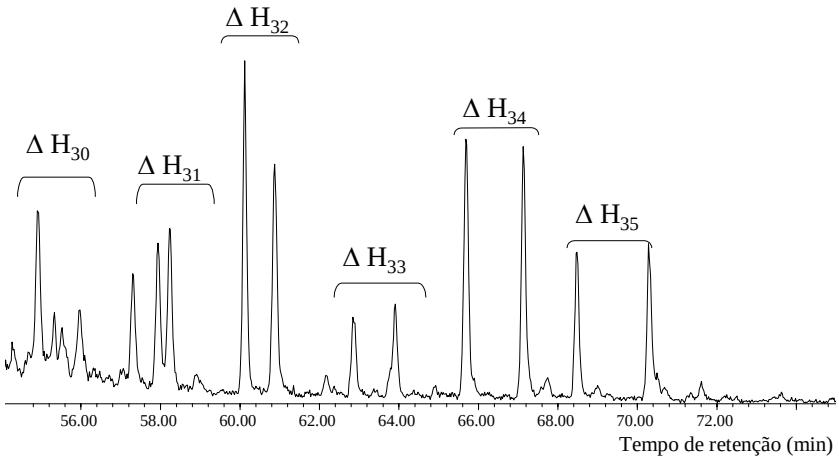
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**



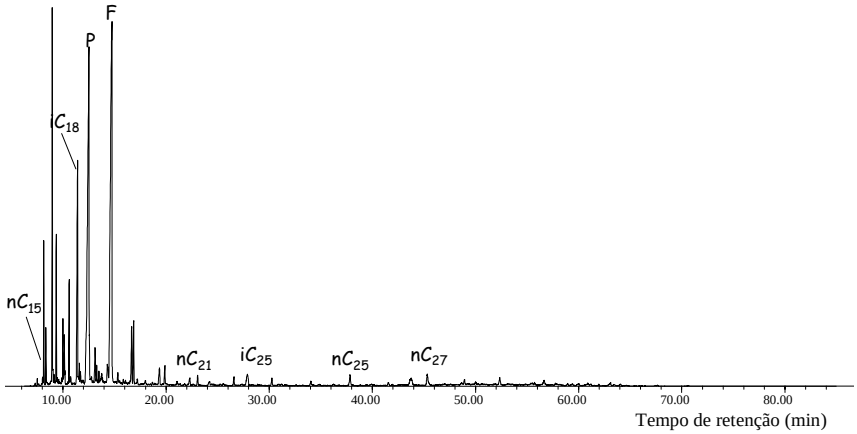
Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**



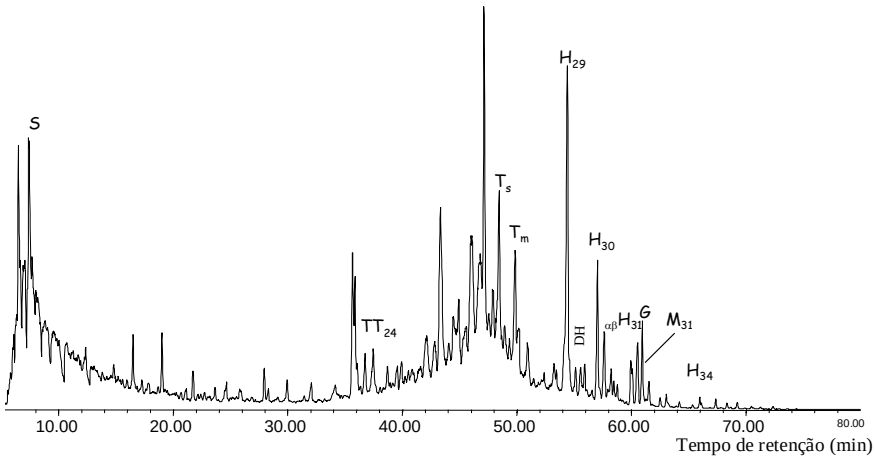
Amostra: VIT-01

:

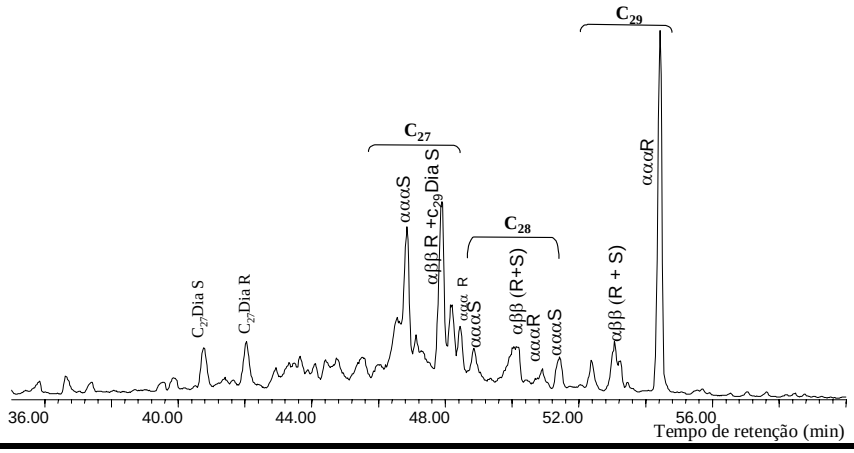
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

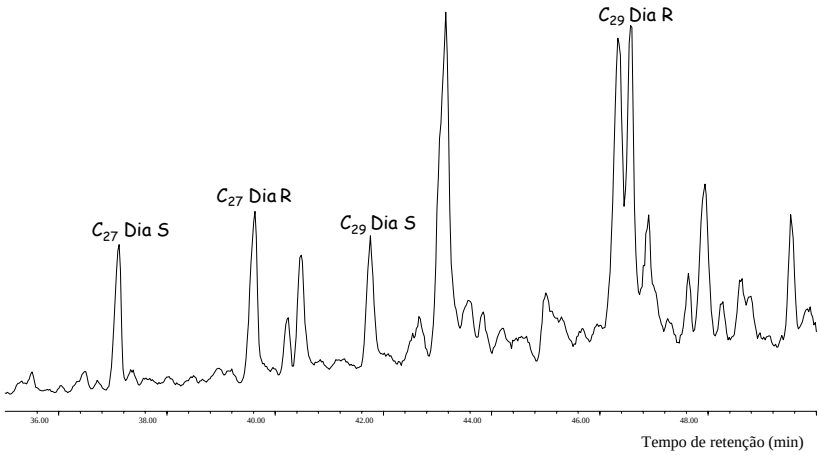


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

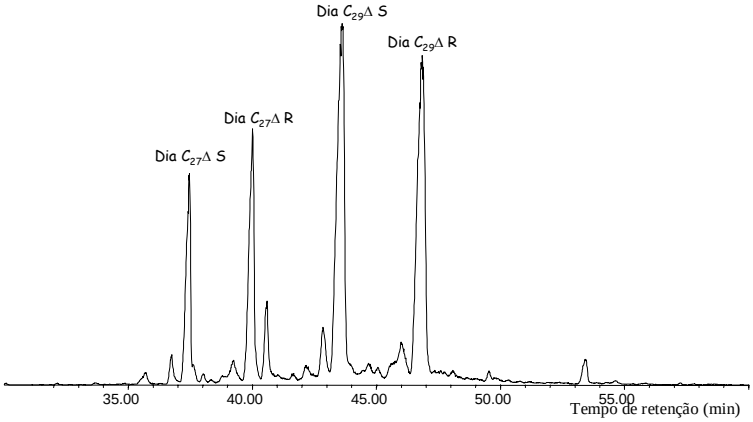


Amostra: VIT-01

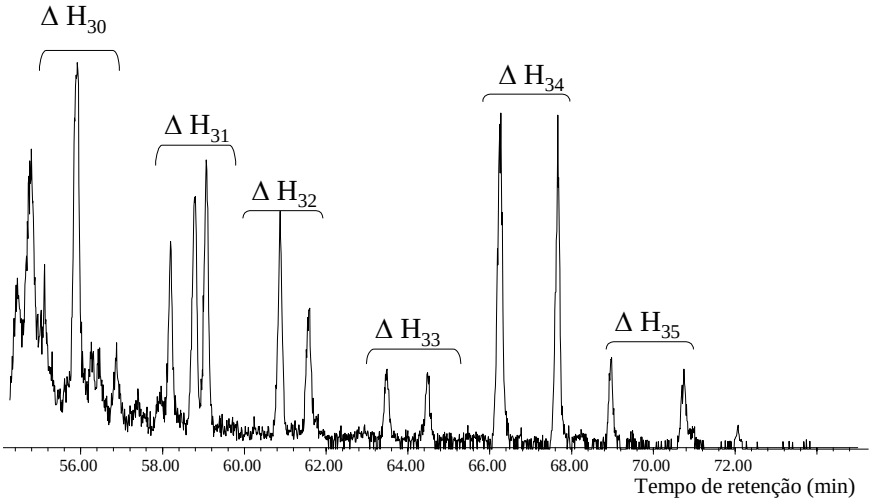
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

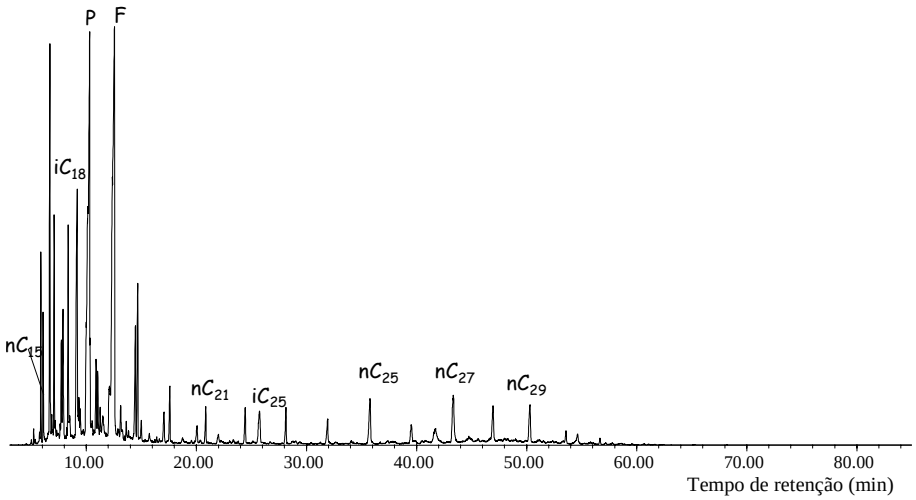


Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**

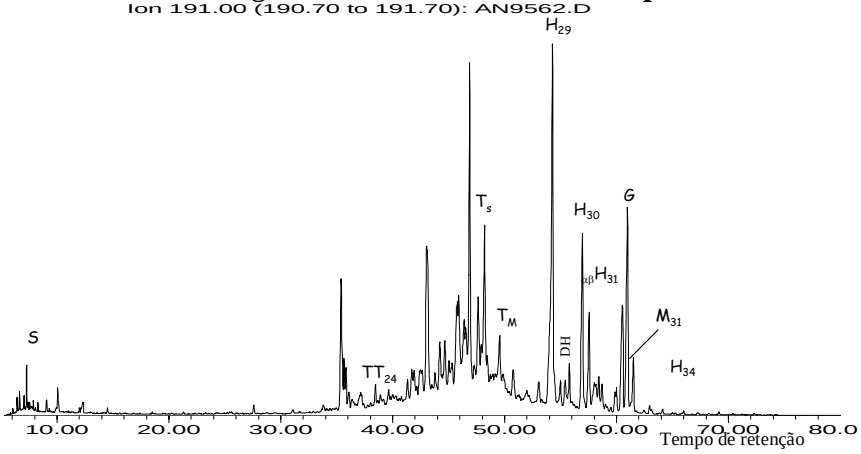


Amostra: VIT-03

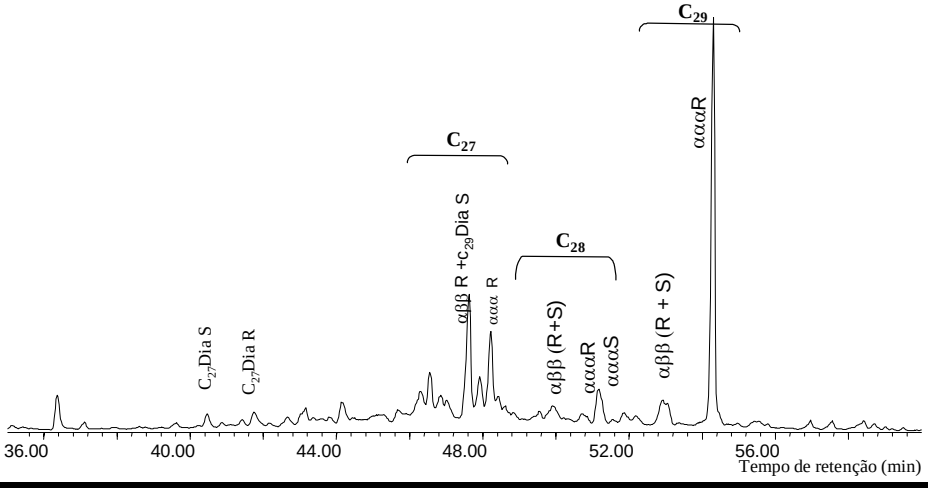
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**

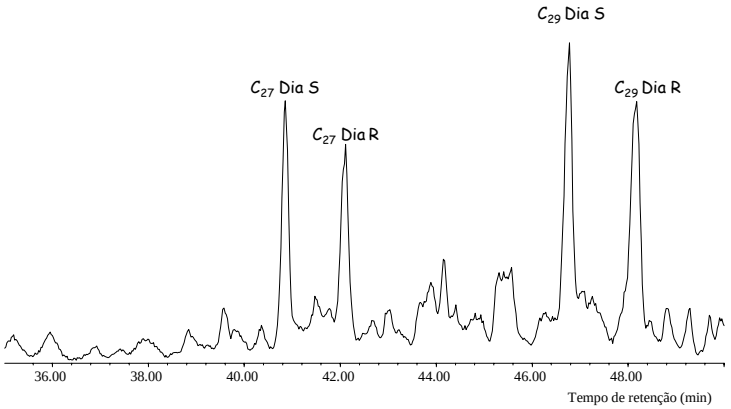


Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**

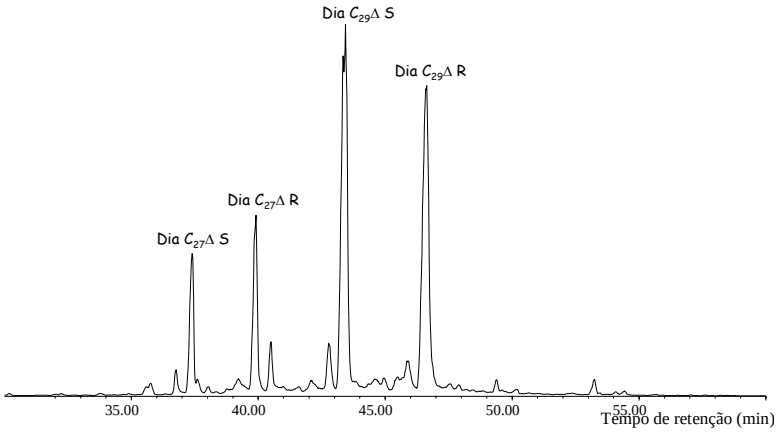


Amostra: VIT-03

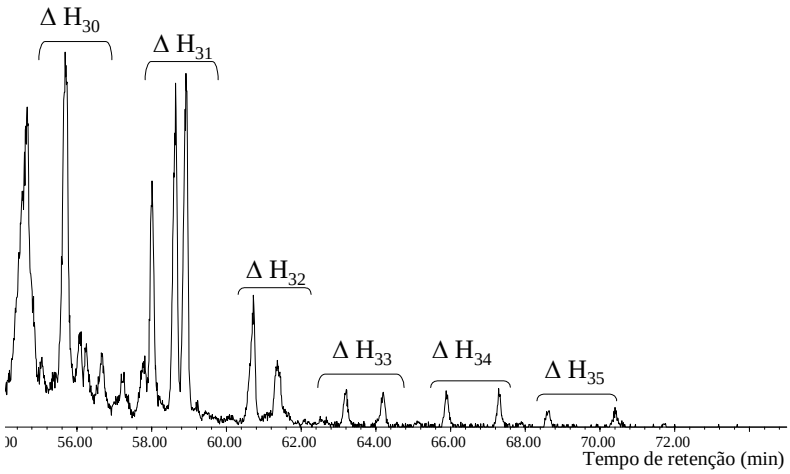
Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**



Cromatograma de massas *m/z* 257: **Diasterenos**

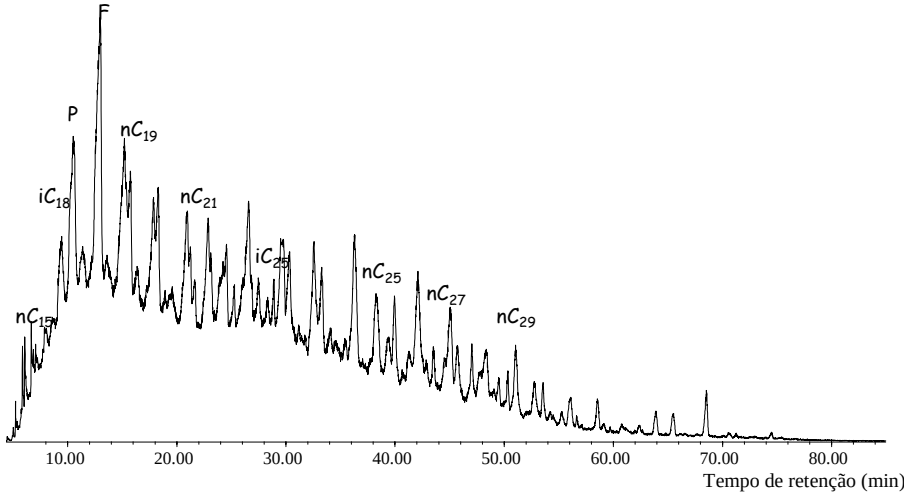


Cromatograma de massas *m/z* 367: **Hopenos**

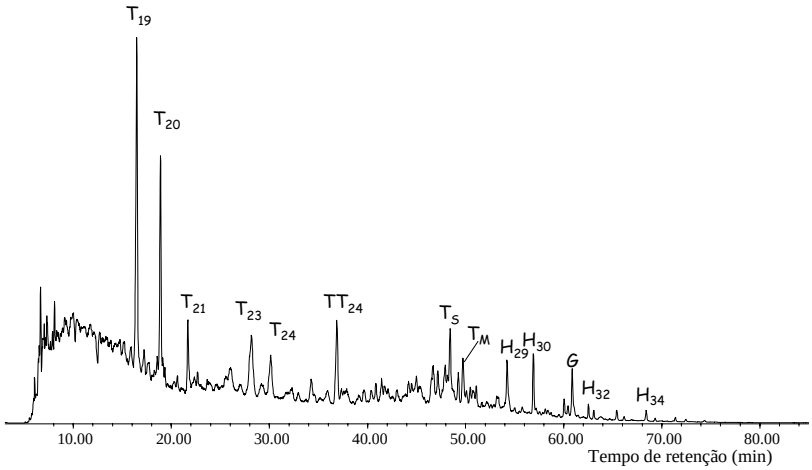


Amostra: PAR-01

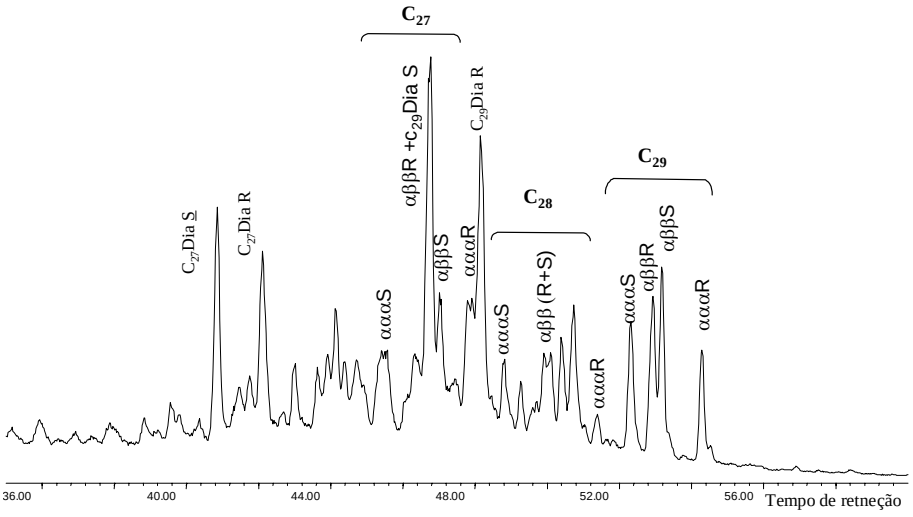
Cromatograma de massas *m/z* 85: ***n*-parafinas e Isoprenóides**



Cromatograma de massas *m/z* 191: **Terpanos**



Cromatograma de massas *m/z* 217: **Esteranos**



Amostra: PAR-01

Cromatograma de massas *m/z* 259: **Diasteranos**

