

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**VARIAÇÃO NA ABUNDÂNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
CONTIDOS EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI AFETADOS POR INTRUSÕES
ÍGNEAS (BACIA DO PARANÁ - RS)**

RAFAELA LUANA LENZ

Porto Alegre
2022

RAFAELA LUANA LENZ

**VARIAÇÃO NA ABUNDÂNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
CONTIDOS EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI AFETADOS POR INTRUSÕES
ÍGNEAS (BACIA DO PARANÁ - RS)**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof^a. Dra. Taís Freitas da Silva

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Lenz, Rafaela Luana
VARIAÇÃO NA ABUNDÂNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS CONTIDOS EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO
IRATI AFETADOS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (BACIA DO PARANÁ -
RS) / Rafaela Luana Lenz. -- 2022.
71 f.
Orientador: Taís Freitas da Silva.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. DEGRADAÇÃO TÉRMICA. 2. BIOMARCADORES. 3. GERAÇÃO
ATÍPICA. I. Freitas da Silva, Taís, orient. II.
Título.

RESUMO

A Formação Irati representa uma das mais importantes rochas geradoras de hidrocarbonetos da Bacia do Paraná, por conter camadas de folhelhos ricos em matéria orgânica. Apesar dessa Formação não ter sofrido soterramento o suficiente para iniciar a geração de hidrocarbonetos, o calor proveniente das intrusões magmáticas relacionadas ao vulcanismo que deu origem a Formação Serra Geral promoveu a maturação térmica da matéria orgânica contida nos folhelhos próximos às intrusões, promovendo a geração e migração de óleo e gás de forma atípica, e também a degradação térmica de alguns compostos moleculares. Este trabalho teve como objetivo de avaliar os efeitos térmicos que o calor das intrusões provocou sobre os biomarcadores saturados e aromáticos, contidos nos extratos orgânicos de folhelhos da Formação Irati, estudando a abundância e o comportamento de cada um deles, relacionando com a distância da rocha intrusiva, assim como observar possíveis mudanças do paleoambiente deposicional no perfil estudado. Para tanto foram utilizadas onze amostras retiradas do testemunho de sondagem CBM-002-ST-RS perfurado na Jazida de Santa Terezinha, no município de Osório, Rio Grande do Sul. As amostras estavam localizadas a uma distância máxima de 46,4 m de uma soleira de diabásio com espessura de 35 m. Para a realização do estudo o extrato orgânico foi retirado das amostras com solventes orgânicos em um sistema soxhlet, e posteriormente foi separado entre as frações de compostos saturados, aromáticos e polares através da cromatografia líquida. Por fim cada uma dessas frações foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Com a análise dos resultados foi possível observar que todas as razões de biomarcadores avaliadas foram afetadas pela degradação térmica, que gerou uma distribuição altamente variável nos dados a partir de uma média de 12 m de distância da rocha intrusiva, com reflectância da vitrinite superior a 2,34%. Também percebeu-se que todas amostras, até as mais distantes da soleira foram afetadas pelo calor da intrusão magmática, e atingiram a janela de geração de óleo, pois razões como $22S/(22S+SSR)$ e $\beta\beta/(\alpha+\beta\beta)$ encontram-se em equilíbrio de isomerização desde o início do perfil. Contudo a evolução térmica da matéria orgânica foi traçada pelos marcadores de maturação até um limite, que para umas razões foi o próprio limite estabilidade da isomerização e para outras foi o arranjo caótico causado pela degradação térmica. A razão que apresentou melhor correlação foi Tric/H30, que demonstrou o aumento da maturação de 46,1 até 14,4 m de distância da soleira. A respeito do tipo de matéria orgânica e do paleoambiente deposicional, percebe-se um aumento da deposição de matéria orgânica de origem terrestre em direção ao topo do perfil, coincidindo com uma pequena diminuição da anoxia e na salinidade do ambiente.

Palavras-Chave: DEGRADAÇÃO TÉRMICA, BIOMARCADORES, GERAÇÃO ATÍPICA.

ABSTRACT

The Irati Formation represents one of the most important source rocks in the Paraná Basin, which contains layers of shales rich in organic matter. Although this Formation did not suffer enough burial to start the generation of hydrocarbons, the heat from the magmatic intrusions related to the volcanism that gave rise to the Serra Geral Formation furthered the thermal maturation of the organic matter contained in the shales close to the intrusions, resulting the atypical generation and migration of oil and gas, and also the thermal degradation of some molecular compounds. The objective of this work was to evaluate the thermal effects of the intrusions on the saturated and aromatic biomarkers, contained in the organic extracts of shales from the Irati Formation, studying the abundance and behavior of specific compounds, relating to the distance from the intrusive rock, as well as to observe possible changes in the depositional paleoenvironment in the studied samples. For this purpose, eleven samples taken from the CBM-002-ST-RS borehole drilled in the Santa Terezinha coalfield, in the city of Osório, Rio Grande do Sul, were used. The samples were located at a maximum distance of 46.4 m from a diabase sill with a thickness of 35 m. The organic extract was removed from the samples with organic solvents in a soxhlet system, and after was separated between saturated, aromatic and polar compounds through liquid chromatography. Finally, each of these fractions was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). With the results it was possible to observe that all biomarker ratios were affected by thermal degradation, which generated a highly variable distribution in the data from an average of 12 m away from the intrusive rock, where the vitrinite reflectance was over 2.34%. It was also noticed that all samples were affected by the heat of the magmatic intrusion, and reached the oil generation window, as ratios such as $22S/(22S+SSR)$ and $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ find isomerization equilibrium since the samples are further away from the intrusion. However the thermal evolution of the organic matter was traced by the maturation markers to a limit, which for some reasons was the isomerization stability limit itself and for others it was the variation caused by the thermal degradation. The ratio that presented the best correlation was Tric/H30, which showed an increase in maturation from 46.1 to 14.4 m from the sill. Regarding the organic matter type and the depositional paleoenvironment, an increase in the deposition of organic matter of terrestrial origin is observed towards the top of the profile, coinciding with a small decrease in the anoxia and salinity of the environment.

Keywords: THERMAL DEGRADATION, BIOMARKERS, ATYPICAL GENERATION.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização e contexto geológico da área de estudo: (A) localização da Bacia do Paraná e (B) localização das jazidas de carvão no sul do Brasil com destaque para JST (área desse estudo). 1 = Arco de Rio Grande, 2 = Sinclinal de Torres, 3 = Arco de Ponta Grossa, 4 = Arco de Assunção. (Retirado de SANTAROSSA, 2021; modificado de BICCA et. al.; 2020).....	13
Figura 2. Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná (Retirado de KUNRATH, 2019; modificado de MILANI <i>et al.</i> , 2007).....	14
Figura 3. Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná (NO-SE), contendo as sequências deposicionais definidas por Milani (2007), intrudidas por diques e soleiras (Retirado de CIOCCARI e MIZUSAKI, 2019; modificado de MILANI e ZALÁN, 1998).....	17
Figura 4. Dimensionamento dos efeitos de maturação gerados por auréola de contato de intrusão ígnea em forma de dique e soleira (Retirado de CIOCCARI e MIZUSAKI, 2019).....	18
Figura 5. Estrutura molecular do Pristano e Fitano.....	20
Figura 6. Estrutura molecular dos compostos: (a) 17 α (H), 21 β (H) C30 hopano e (b) 17 β (H), 21 α (H)-29,30-bisnorhopano (moretano).....	21
Figura 7. Estrutura molecular dos compostos: 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts) e 17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm).....	22
Figura 8. Estrutura molecular do gamacerano.....	23
Figura 9. Estrutura molecular dos terpanos tricíclicos.....	23
Figura 10. Estrutura molecular dos esteranos regulares.....	24
Figura 11. Diagrama ternário de interpretação de paleoambiente deposicional baseado na distribuição dos esteranos regulares, C27, C28 e C29 (WAPLES e MACHIHARA, 1991; modificado de HUANG e MEINSCHEIN, 1979).....	25
Figura 12. Estrutura molecular dos compostos: (a) 2-metil-fenantreno; (b) 3-metil-fenantreno; (c) 1-metil-fenantreno e (d) 9-metil-fenantreno.....	26
Figura 13. Estrutura molecular do dibenzotiofeno (DBT).....	27
Figura 14. Estrutura dos esteranos triaromáticos C26, C27 e C28.....	28

Figura 15. Mapa de localização da Jazida de Santa Teresinha, no estado do Rio Grande do Sul, onde foi realizada a sondagem CBM-002-ST-RS (Retirado de SANTAROSSA, 2021).....	31
Figura 16. Perfil litológico do testemunho de sondagem CBM-002-ST-RS, com indicação da profundidade das amostras estudadas, litologia, e valores de reflectância da vitrinite (%Ro) e de carbono orgânico total (COT). Os dados de %Ro e COT foram cedidos pelo Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (IGEO/UFRGS).	33
Figura 17. Fluxograma da metodologia aplicada.....	34
Figura 18. Diagrama ternário da composição do extrato orgânico dividido entre porcentagens de massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares.	39
Figura 19. Gráfico de correlação entre razões $Fi/n-C18$ e $Pr/n-C17$ para avaliação da maturação.	48
Figura 20. Variação dos valores das razões: $Tric/H30$, $Ts/(Ts+Tm)$, $M30/(M30+H30)$, $C29Ts/(C29Ts+H29)$, $22S/(22S+SSR)$ e $20S/(20S+20R)$ conforme a proximidade com a intrusão ígnea, destacando as regiões em que as razões estão em equilíbrio e em que elas estão sobre os efeitos de degradação térmica.	49
Figura 21. Variação dos valores das razões: $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, DMR, MP1, MP2, $TA(I)/TA(I+II)$ e $DMDBTR\ 2,4/1,4$ conforme a proximidade com a intrusão ígnea, destacando as regiões em que as razões estão em equilíbrio e em que elas estão sobre os efeitos de degradação térmica.	50
Figura 22. Variação dos valores das razões: Pr/Fi , IPC, Hop/Est, Gam/H30, H34/H35 e $C27/C29$ conforme a proximidade com a intrusão ígnea.	52
Figura 23. Diagrama ternário utilizado para interpretação paleoambiental, baseado na distribuição dos esteranos C27, C28 e C29 (WAPLES e MACHIHARA, 1991; modificado de HUANG e MEINSCHEIN, 1979).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa/carga (m/z) dos íons utilizados como referência na identificação dos compostos observados nesse estudo.	38
Tabela 2. Composição do extrato orgânico para as amostras estudadas.....	40
Tabela 3. Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos saturados.....	43
Tabela 4. Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos aromáticos.....	44

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
SUMÁRIO.....	ix
1 INTRODUÇÃO	111
2 ESTADO DA ARTE.....	112
2.1 Contexto Geológico.....	112
2.1.1 Classificação Litológica.....	114
2.1.2 Paleoambiente Depositional.....	115
2.2 Geração Atípica de Hidrocarbonetos	116
2.3 Biomarcadores	118
2.3.1 n-Alcanos e Isoprenoides.....	119
2.3.2 Terpanos.....	20
2.3.2.1 Terpanos Pentacíclicos.....	20
2.3.2.2 Terpanos Tricíclicos	23
2.3.3 Esteranos.....	24
2.3.4 Fenantreno e seus homólogos alquilados.....	26
2.3.5 Dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados	27
2.3.6 Esteranos Triaromáticos	27
2.4 Geoquímica Orgânica Da Formação Irati.....	28
2.4.1 Potencial de Geração de Hidrocarbonetos	28
2.4.2 Maturação da Matéria Orgânica.....	29
2.4.3 Classificação da Matéria Orgânica	29
2.4.4 Paleoambiente Depositional.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Amostras	32
3.2 Preparação das Amostras para Análise	33
3.3 Preparação do material utilizado	34
3.4 Extração com Solvente Orgânico	35
3.5 Remoção de Enxofre.....	35

3.6	Cromatografia Líquida.....	36
3.7	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	37
4	RESULTADOS.....	39
4.1	Composição do extrato orgânico.....	39
4.2	Biomarcadores.....	40
4.2.1	n-Alcanos e Isoprenoides.....	40
4.2.2	Terpanos.....	41
4.2.3	Esteranos.....	41
4.2.4	Fenantreno e seus homólogos alquilados.....	45
4.2.5	Dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados.....	45
4.2.6	Esteranos Triaromáticos.....	45
5	DISCUSSÃO.....	46
5.1	Maturação.....	46
5.2	Matéria Orgânica e Paleoambiente Depositional.....	51
6	CONCLUSÕES.....	54
7	REFERÊNCIAS.....	55
	APÊNDICES.....	63

1 INTRODUÇÃO

A Formação Irati representa uma das mais importantes rochas geradoras de hidrocarbonetos da Bacia do Paraná, gerando grande interesse econômico (MARASCHIN e RAMOS, 2015). Esta Formação contém folhelhos ricos em matéria orgânica que sofreram maturação térmica atípica, causada pelo calor proveniente das intrusões magmáticas, relacionadas ao vulcanismo da Formação Serra Geral (CIOCCARI e MIZUSAKI, 2019).

O efeito térmico das intrusões ígneas causa várias modificações físico-químicas na matéria orgânica sedimentada. Os biomarcadores são hidrocarbonetos comparados a fósseis moleculares, que refletem o aumento de temperatura através de uma série de reações químicas (isomerização, aromatização e quebra de ligações) em diferentes velocidades devido à diferentes temperaturas, e essas reações atingem um determinado equilíbrio em variados níveis de maturação (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.* 2005).

Em vista disso, este trabalho teve como finalidade avaliar o efeito que o incremento de calor gerado por uma intrusão magmática teve sobre os hidrocarbonetos saturados e aromáticos contidos em folhelhos da Fm. Irati, avaliando variações em suas distribuições e abundâncias através de parâmetros de maturação estabelecidos pela literatura. Também foi observado condições do paleoambiente deposicional que podem ser inferidos pelas razões dos biomarcadores encontrados nessas rochas.

Para tanto foram utilizadas onze amostras de rochas, retiradas de um testemunho de sondagem realizado no município de Osório, Rio Grande do Sul, na jazida de Santa Terezinha, localizadas acima de uma soleira de diabásio de 35 m de espessura. As amostras de folhelho tiveram sua matéria orgânica extraída e analisada por cromatografia líquida e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Contexto Geológico

A Fm. Irati pertence à Bacia do Paraná, uma vasta Bacia intracontinental, que cobre uma área de aproximadamente 1,5 milhões de km² em parte do território do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, e compreende registros estratigráficos do Ordoviciano Superior até o Cretáceo Superior, em uma sequência vulcano-sedimentar com espessura máxima de 7 km na sua porção central (MILANI *et al.*, 2007) (Fig. 1). Cerca de dois terços do território desta Bacia está coberto por depósitos vulcânicos mesozoicos da Fm. Serra Geral.

De acordo com a classificação de Milani (1997), a Fm. Irati representa a unidade basal do Grupo Passa Dois, contido na Supersequência Gondwana I (Fig. 2). No Brasil, ela aflora somente na borda leste da Bacia do Paraná nos estados de Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, estendendo-se até o Uruguai, onde recebe o nome de Formação Mangrullo; e possui espessuras de 28 a 40 m em afloramentos, podendo chegar a 70 m em sub superfície (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Santos e colaboradores (2006) realizaram datações geocronológicas pelo método U-Pb “SHRIMP” em zircões contidos em cinzas vulcânicas intercaladas com a Fm. Irati, as quais forneceram idade de $278,4 \pm 2,2$ Ma, correspondente ao neo-Artinsquiano (Época Cisulariana, Permiano Inferior) – o que foi corroborado por Rocha-Campos e colaboradores (2019) que, utilizando o mesmo método, obtiveram idades de $279,9 \pm 4,8$ Ma e $280,0 \pm 3,0$ Ma para a Formação.

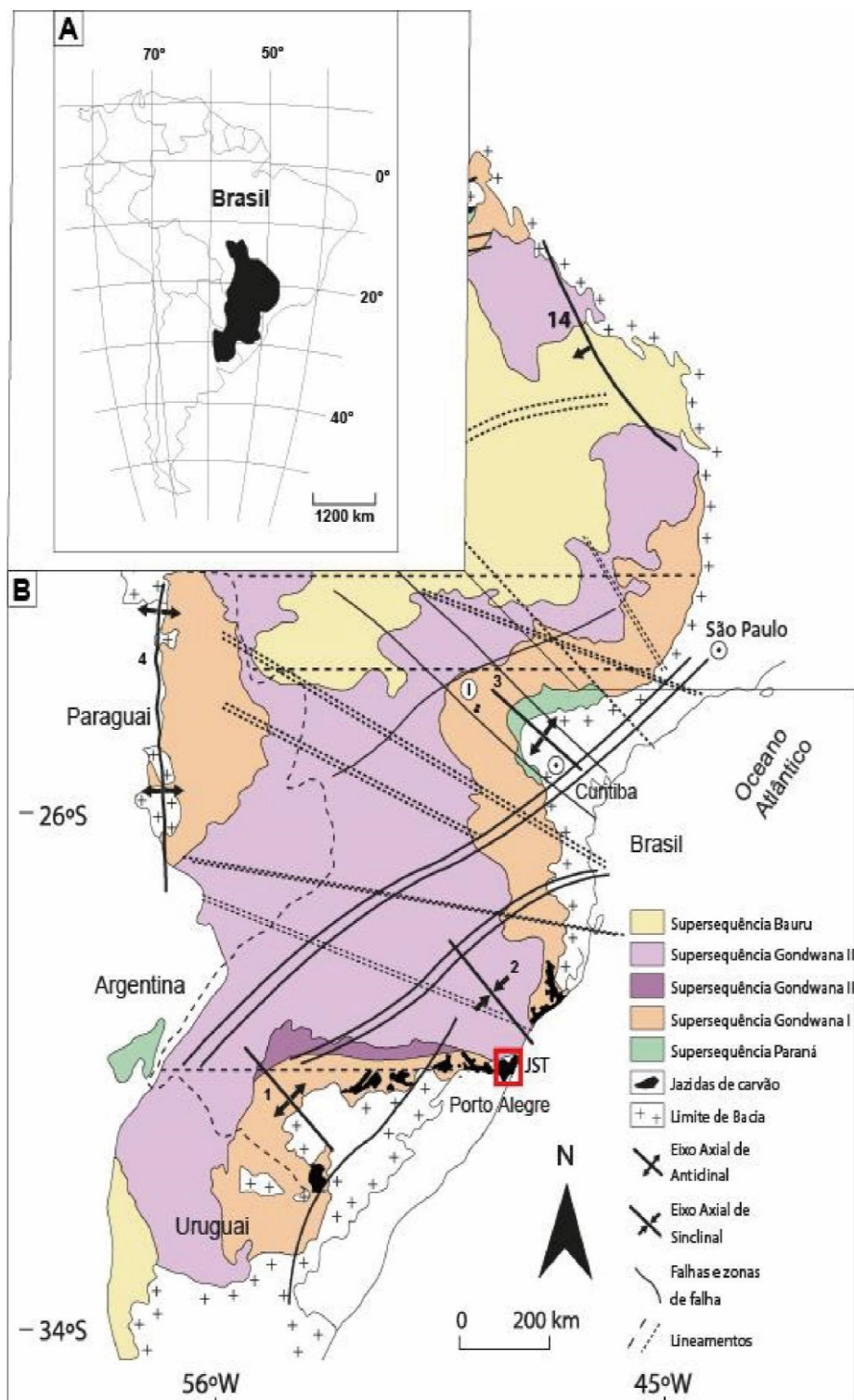


Figura 1. Localização e contexto geológico da área de estudo: (A) localização da Bacia do Paraná e (B) localização das jazidas de carvão no sul do Brasil com destaque para JST (área desse estudo). 1 = Arco de Rio Grande, 2 = Sinclinal de Torres, 3 = Arco de Ponta Grossa, 4 = Arco de Assunção. (Retirado de SANTAROSSA, 2021, modificado de BICCA et. al., 2020).

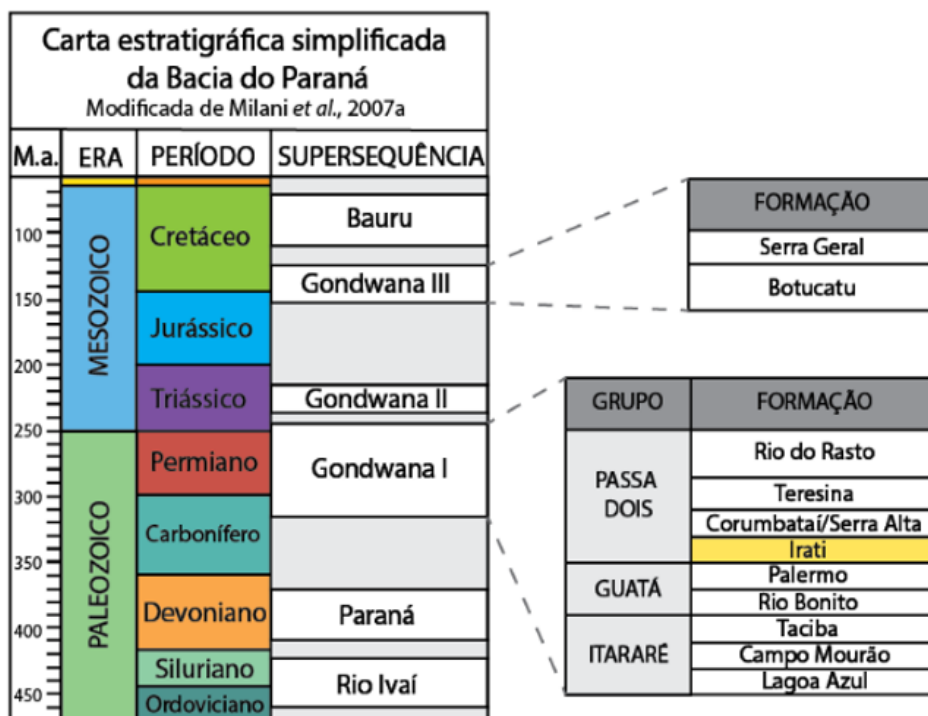


Figura 2. Carta estratigráfica simplificada da Bacia do Paraná (Retirado de KUNRATH, 2019, modificado de MILANI *et al.*, 2007).

2.1.1 Classificação Litológica

Barbosa e Gomes (1958) propuseram a subdivisão da Fm. Irati em dois Membros: o Membro Taquaral (basal) e o Membro Assistência (topo). O Membro Taquaral é composto por folhelhos silticos-argilosos, não betuminosos e cinzentos, com algumas intercalações de lentes carbonáticas (HACHIRO, 1996; HOLZ *et al.*, 2010). Esse tem espessuras de 5 a 10 m nas bordas da Bacia, podendo chegar a até 30 m nas partes centrais da Bacia (HACHIRO, 1996).

O Membro Assistência é caracterizado pela intercalação entre folhelhos argilosos e argilo-siltosos, betuminosos e não betuminosos, cinza escuros à negros com calcilitos dolomitizados, parcialmente silicificados (mais abundantes na porção norte na Bacia, onde ocorrem justapostos com evaporitos), (HACHIRO, 1996; HOLZ *et al.*, 2010). Esse Membro possui espessuras entre 10 e 20 m nas regiões marginais próximas aos afloramentos, podendo alcançar 40 m na região central da Bacia, conforme Hachiro (1996).

A região norte e a região sul da Fm. Irati apresentam sequências litológicas distintas, reflexo do ambiente deposicional mais proximal ao norte e mais distal ao sul; o Alto de Ponta Grossa, no Paraná, pode ser considerado um ponto de divisa

entre elas. A porção norte abrange os estados de Goiás, São Paulo, Paraná, nestas regiões a Formação é mais rica em rochas carbonáticas e evaporíticas em comparação ao sul (ARAÚJO, 2001). A porção sul, por sua vez, compreende principalmente os estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e uma parte do Paraná, contendo rochas pelíticas intercaladas aos depósitos de carbonatos e folhelhos betuminosos (ARAÚJO, 2001).

2.1.2 Paleoambiente Depositional

Os registros sedimentares do Grupo Passa Dois marcam uma progressiva continentalização nas condições deposicionais, transicionando de um contexto de sedimentação de mar interno, durante o Permiano, para continental-árido, no Triássico (MILANI *et al.*, 2007). A Fm. Irati, base do Grupo Passa Dois, é constituída por sedimentos depositados em um ambiente marinho raso no interior do Gondwana (epicontinental), denominado Whitehill-Irati, que possuía ligação com o oceano Panthalassa ao sul (LAVINA *et al.*, 1991). De acordo com Araújo (2001), nos períodos regressivos (baixa no nível do mar), o mar possuía momentos de hipersalinidade, estimulando os depósitos de evaporitos e carbonatos, especialmente no domínio proximal (norte); já nos períodos transgressivos (subida do nível do mar), o aumento da lâmina d'água favoreceu a estratificação das águas, o que possibilitou o depósito das rochas ricas em conteúdo orgânico.

O Membro Taquaral foi depositado em um ambiente marinho raso, com restrita conexão ao oceano, mas com boa circulação interna de águas (HOLZ *et al.*, 2010), o que tornou o ambiente deposicional oxigenado, e impossibilitou a preservação da matéria orgânica. Acima desse, houve a deposição do Membro Assistência em um ambiente de mar raso estratificado, no qual as águas profundas (densas devido à alta salinidade e baixas temperaturas) se misturavam pouco com as águas superficiais (menos densas, salobras e quentes, devido a influência fluvial) (LAVINA, 1991). Isso contribuiu para a formação de um fundo marinho sapropélico, anóxico, o que aumenta significativamente a preservação da matéria orgânica. Essas condições favoreceram a formação dos folhelhos betuminosos, com altos teores de Carbono Orgânico Total (COT), chegando até 23% (MARASCHIN e RAMOS, 2015).

2.2 Geração Atípica de Hidrocarbonetos

Em um sistema petrolífero comum a maturação da matéria orgânica contida nas rochas, e consequente geração de hidrocarbonetos (óleo e gás), ocorre pelo incremento térmico causado pelos processos de subsidência e soterramento. Entretanto, em um sistema petrolífero atípico as rochas geradoras são capazes de gerar hidrocarbonetos mesmo sem terem atingido as temperaturas necessárias por soterramento, utilizando o calor fornecido por intrusões ígneas (MAGOON e DOW, 1994), sendo este o caso da Fm. Irati.

De acordo com a literatura, o soterramento da Fm. Irati não foi suficiente para que ela atingisse as temperaturas necessárias para gerar hidrocarbonetos de modo típico, com a exceção da região do depocentro da Bacia do Paraná, que talvez tenha alcançado temperaturas suficientemente altas para iniciar a geração de hidrocarbonetos no modo “convencional” (GOULART e JARDIM, 1982). Sendo assim, foi o calor adicional, proveniente de intrusões magmáticas que provocou a maturação térmica de parte da matéria orgânica contida nos folhelhos betuminosos da Fm. Irati, tornando possível encontrar rochas maduras e senis em meio a zonas predominantemente imaturas (SANTOS *et al.*, 2009).

Essas intrusões magmáticas são correspondentes à Fm. Serra Geral, oriunda de um evento vulcânico de grande escala que ocorreu na Bacia do Paraná no Período Cretáceo, relacionado à ruptura dos continentes africano e sul-americano. Esse evento promoveu grandes derrames subaéreos fissurais de lavas, e a formação de um complexo sistema subterrâneo de diques e soleiras magmáticas que intrudiram as rochas sedimentares depositadas anteriormente na Bacia do Paraná, transferindo calor a elas (NARDI *et al.*, 2002) (Fig. 3).

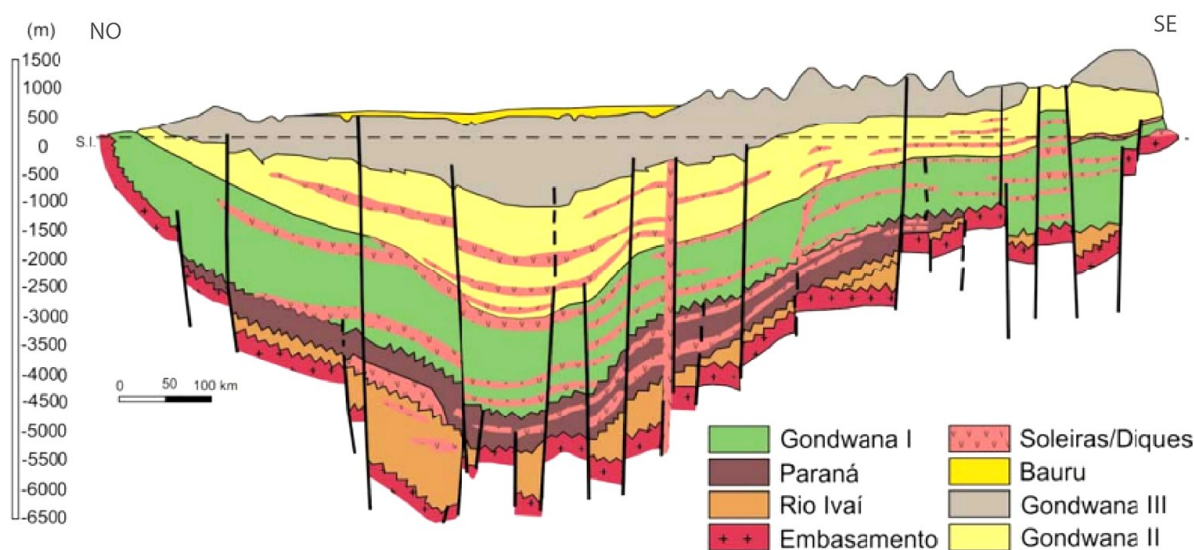


Figura 3. Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná (NO-SE), contendo as sequências deposicionais definidas por Milani (2007), intrudidas por diques e soleiras (Retirado de CIOCCARI e MIZUSAKI, 2019, modificado de MILANI e ZALÁN, 1998).

A dispersão de calor de um corpo ígneo intrusivo gera uma “auréola de contato” marcada por mudanças na mineralogia e na matéria orgânica das rochas encaixantes (AARNES, 2010). A distância da propagação do calor proveniente das intrusões magmáticas pode variar significativamente, os principais elementos que interferem nessa distância são: a espessura do dique ou soleira e a diferença de temperatura e composição entre o magma intrusivo e a rocha encaixante; ainda, outras reações como desidratação mineral, volatilização de águas intersticiais, maturação da matéria orgânica e descarbonização, também interferem na distância da propagação (GALUSHKIN, 1997; SANTOS *et al.*, 2009; AARNES, 2010).

Soleiras e diques são as formas de intrusões ígneas mais comuns, entretanto a capacidade de geração de hidrocarbonetos de uma rocha sedimentar, rica em matéria orgânica, é maior quando próxima a uma soleira que a um dique, pois a soleira tem uma morfologia concordante com o estrato, logo sua área de influência e auréola de contato na rocha geradora é maior (Fig. 04) (QUADROS, 1976). Segundo Hunt (1996), em geral, as regiões imediatamente ao lado das intrusões ígneas ultrapassam as temperaturas de metagênese (janela de geração de gás) (160-200°C), tornando a matéria orgânica supermatura, senil, e as partes um pouco mais afastadas gradam de condições de catagênese (160-60°C), onde há a liberação de óleo e gás úmido, até regiões imaturas (<60°C), nas quais o calor recebido não foi o suficiente para iniciar o craqueamento do querogênio.

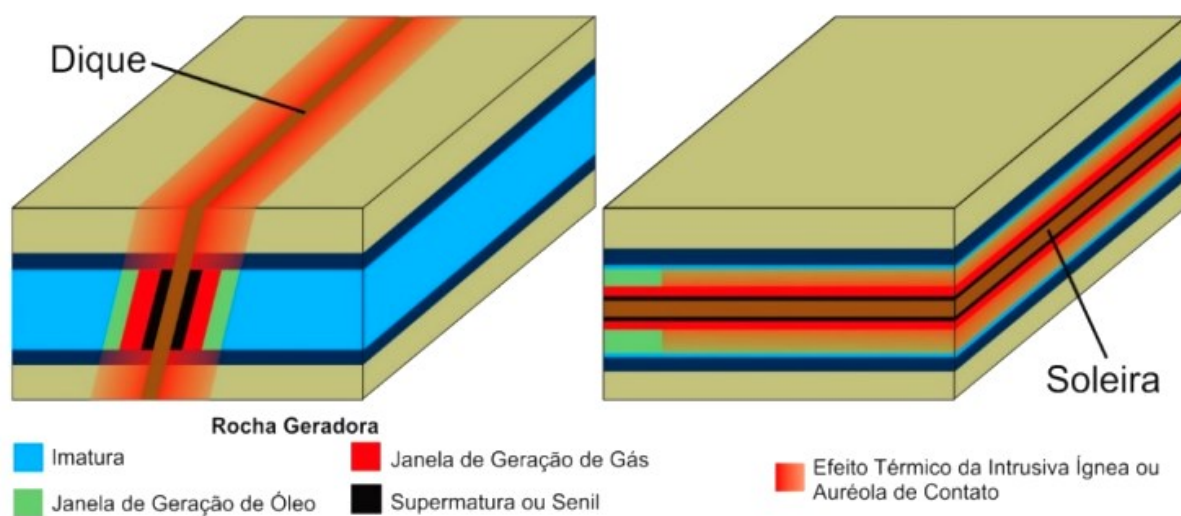


Figura 4. Dimensionamento dos efeitos de maturação gerados por auréola de contato de intrusão ígnea em forma de dique e soleira (Retirado de CIOCCARI e MIZUSAKI, 2019).

A influência térmica de múltiplas soleiras, pode ser mais efetiva que de uma única soleira (com a espessura semelhante ao somatório das múltiplas), podendo gerar até 35% mais hidrocarbonetos dentro de uma distância de separação entre as soleiras que não ultrapasse quatro vezes o somatório das espessuras, conforme os estudos de Aarnes e colaboradores (2011). Isso é possível, pois a existência de múltiplas intrusões ígneas gera um aumento "global" na temperatura da Bacia, facilitando a geração de hidrocarbonetos pela interação com uma intrusão específica, pois o incremento de calor necessário para iniciar a geração é menor; além disso, a diferença de temperatura entre as rochas sedimentares encaixantes e a intrusiva torna-se menor, aumentando o tempo de solidificação do magma, propiciando mais tempo para a geração (HANSON e BARTON, 1989; AARNES, 2010).

2.3 Biomarcadores

Os biomarcadores são compostos orgânicos remanescentes dos organismos vivos (como bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e vegetais superiores) sedimentados junto às partículas inorgânicas que formam as rochas sedimentares (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986), por isso são muitas vezes denominados "fósseis moleculares" ou "fósseis químicos" (EGLINTON e CALVIN, 1967). Durante a diagênese da matéria orgânica as moléculas biológicas passam por uma série de transformações químicas e bioquímicas, como insaturação, perda de grupos

funcionais e isomerização, essas reações preservam as estruturas carbônicas das moléculas, que podem, assim, serem utilizadas como marcadores moleculares (MACKENZIE, 1984; PETERS *et al.*, 2005). Os biomarcadores fornecem dados a respeito do tipo de matéria orgânica depositada, das condições do paleoambiente deposicional, quantidade de maturação termal que a matéria orgânica sofreu, além de correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Os grupos de biomarcadores abordados neste estudo são descritos a seguir.

2.3.1 *n*-Alcanos e Isoprenoides

Os alcanos normais (*n*-alcanos), são hidrocarbonetos saturados acíclicos, provenientes de vegetais superiores e organismos pelágicos e bentônicos que configuram os hidrocarbonetos mais abundantes nos extratos orgânicos (VOLKMAN e MAXWELL, 1986). São encontrados no extrato orgânico de rochas com cadeias carbônicas na faixa de *n*-C8 (oito átomos de carbonos) à *n*-C45 (45 átomos de carbonos), cuja predominância depende do tipo de matéria orgânica, grau de alteração térmica e processos de degradação. Essas informações são observadas através da presença e abundância entre os compostos e através de cálculos de parâmetros geoquímicos, como por exemplo “Índice de Preferência do Carbono (IPC)”, que determina a predominância entre *n*-alcanos com número par e ímpar de carbonos (BRAY e EVANS, 1961). Assim, matéria orgânica relacionada a ambientes deposicionais lacustres e marinhos tendem a ter um perfil de distribuição com abundância de *n*-alcanos na faixa de *n*-C15 a *n*-C19 (com predomínio de *n*-alcanos com número par de carbonos). Em contraste, matéria orgânica com distribuição centrada na região de *n*-C26 a *n*-C31, com predomínio de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos, indica matéria orgânica de origem terrestre (BRAY e EVANS, 1961; HEDBERG, 1968; MOLDOWAN *et al.*, 1985; PETERS *et al.*, 2005).

O grupo dos isoprenoides acíclicos compreende alcanos com cadeia carbônica ramificada, os isoprenoides regulares são os mais comuns e formam uma série homóloga que normalmente apresenta predomínio do pristano (Pr, *i*C19) e fitano (Fi, *i*C20) (PETERS *et al.*, 2005). Esses dois compostos derivam do fitol (cadeia lateral da clorofila), contudo, em ambientes oxidantes essa molécula converte-se em pristano, e em ambiente redutor, em fitano (Fig. 05) (BROOKS *et al.*, 1969; PETERS *et al.*, 2005). Por isso, a razão entre os compostos pristano/fitano

(Pr/Fi) geralmente é utilizada para avaliar o potencial redox do paleoambiente deposicional.

Segundo Didyk *et al.* (1978), $Pr/Fi < 1$ é indicativo de paleoambiente sub-óxico e $Pr/Fi > 1$ é indicativo de paleoambiente deposicional óxico. Ainda, Peters e colaboradores (2005), propôs que $Pr/Fi < 0,8$ (valores baixos) é indicativo de paleoambiente anóxico, geralmente hipersalino ou carbonático, e $Pr/Fi > 3$ (valores altos) indica deposição de matéria orgânica terrígena em condições óxicas.

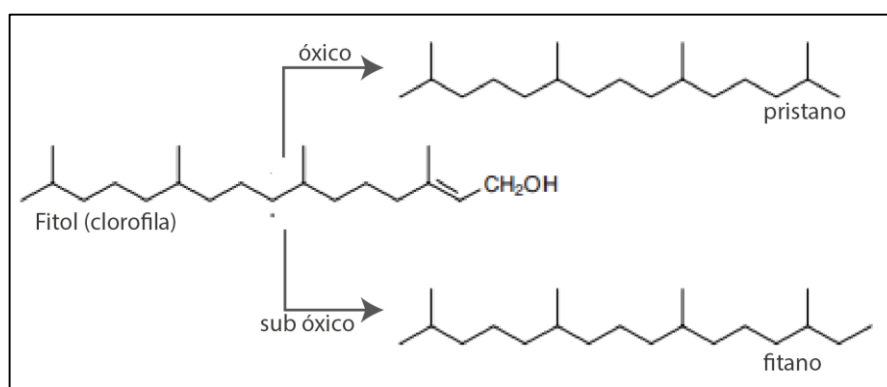


Figura 5. Estrutura molecular do Pristano e Fitano.

Os isoprenoides pristano e fitano, são menos resistentes ao efeito térmico da maturação em comparação aos *n*-alcanos, com base nisso as razões Pristano/*n*-alcano C17 (Pr/*n*-C17) e Fitano/*n*-alcano C18 (Fi/*n*-C18) são utilizadas para avaliar o grau de maturação da matéria orgânica, de modo que, razões > 1 são geralmente referentes a extratos orgânicos termicamente imaturos (PATIENCE *et al.*, 1980).

2.3.2 Terpanos

Os terpanos são hidrocarbonatos saturados derivados principalmente da transformação de moléculas contidas em membranas de organismos procariontes, como bactérias (OURISSON *et al.*, 1982). Neste trabalho foram observados os terpanos tricíclicos e pentacíclicos.

2.3.2.1 Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos são classificados em compostos com esqueleto tipo hopanoide e não-hopanoide. Entre os terpanos pentacíclicos com esqueleto tipo hopanoide estão os moretanos e os hopanos. Os hopanos mais comuns, $\alpha\beta$ -

hopanos, formam uma série homóloga, segmentada em norhopanos (C27 a C29), hopano C30 e homohopanos ou hopanos estendidos (C31 a C35).

Os estereoisômeros dos hopanoides são amplamente utilizados para investigar a evolução térmica de rochas ricas em matéria orgânica. O trabalho de Seifert e Moldowan (1980) demonstrou que hopanos com configuração $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, “ $\beta\beta$ ” ($\beta\beta$ -hopanos), estão presentes em organismos vivos e sedimento imaturos, e são pouco estáveis aos aumentos de temperatura. Durante a diagênese estes compostos sofrem processos de isomerização, formando $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ “ $\beta\alpha$ ” (moretanos), e $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, “ $\alpha\beta$ ” ($\alpha\beta$ -hopanos), estes mais estáveis termicamente, sendo a ordem crescente de estabilidade térmica: $\beta\beta < \beta\alpha < \alpha\beta$ (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980)

Dessa forma, as relações entre os isômeros de moretanos e $\alpha\beta$ -hopanos (Fig. 06) são geralmente utilizadas para avaliar o grau de transformação térmica da matéria orgânica, como a razão entre o moretano C30 (M30) e seu correspondente $\alpha\beta$ -hopano C30 (H30) ($M30/(M30+H30)$). Essa razão decresce com o aumento da maturação, de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos a valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (MACKENZIE *et al.*, 1980; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; PETERS *et al.*, 2005).

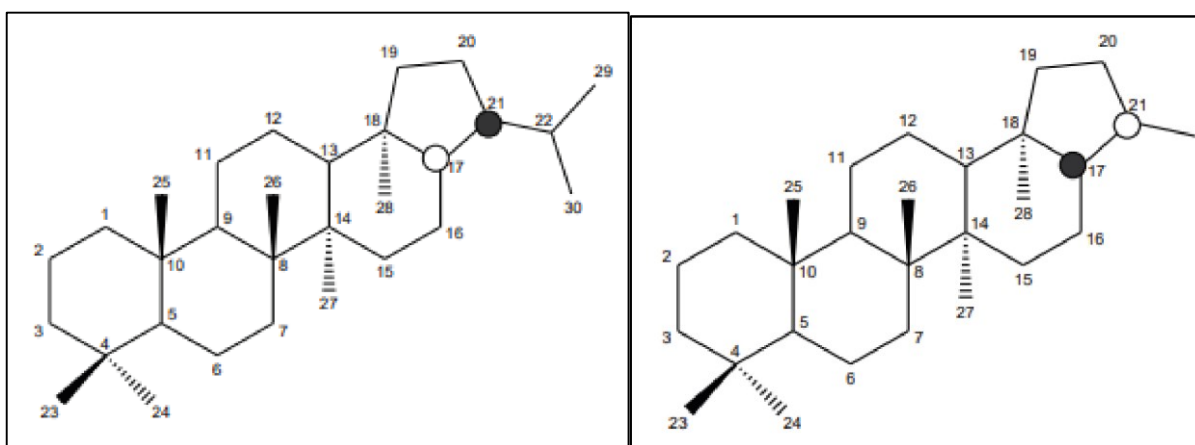


Figura 6. Estrutura molecular dos compostos: (a) $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ C30 hopano e (b) $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ -29,30-bisnorhopano (moretano).

Os hopanos C31 a C35 possuem em sua estrutura molecular um carbono quiral na posição 22, que pode assumir a configuração estereoquímica “S” ou “R”. A configuração “22R” é a mesma dos hopanoides contidos em organismos vivos, e dos hopanos de sedimentos imaturos, por isso é considerado o isômero biológico (ENSMINGER *et al.*, 1974). Com o aumento da maturação térmica ocorre a

diminuição na concentração do isômero biológico e aumento na concentração do isômero “22S”, chamado “isômero geológico” (ENSMINGER *et al.*, 1974; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; FARRIMOND *et al.*, 1996). Dessa forma a razão: $22S/(22S+22R)$, pode ser usada como parâmetro para avaliar a maturação da matéria orgânica. Esta razão encontra seu valor de equilíbrio entre 0,55 e 0,62 durante o início da fase de geração de óleo (PETERS *et al.*, 2005).

Os hopanos $18\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -trisorneohopano (Ts) e $17\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -trisorhopano (Tm) (Fig. 07), estão presentes na grande maioria dos extratos orgânicos e são relevantes na avaliação da maturidade térmica, a relação entre esses dois compostos ($Ts/Ts+Tm$) é bastante utilizada para avaliar diferenças no grau de maturação em amostras de mesma origem, valores próximos de um (predominância do Ts) indicam que o óleo possui elevada evolução térmica (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005).

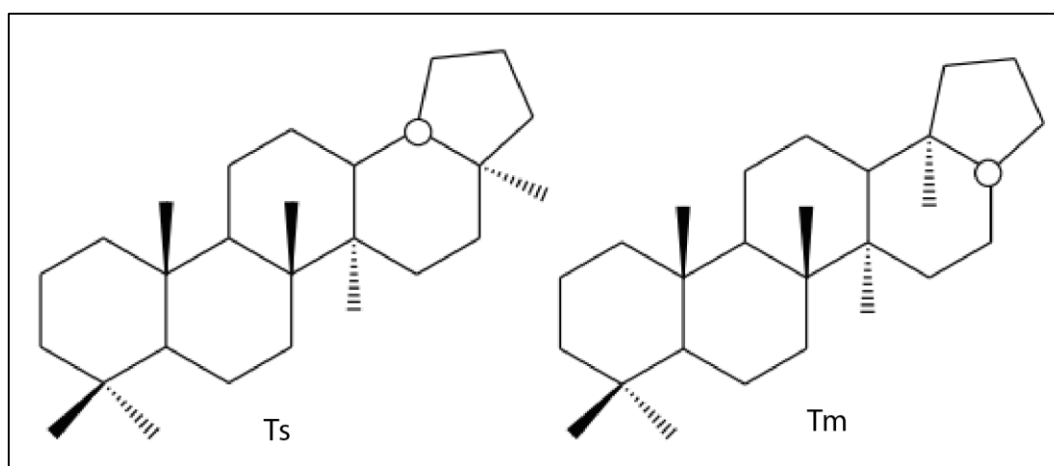


Figura 7. Estrutura molecular dos compostos: $18\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -trisorneohopano (Ts) e $17\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -trisorhopano (Tm).

O índice dos homohopanos é definido pela soma dos isômeros S e R do homohopanos C34 (H34), sobre a soma dos isômeros S e R do homohopano C35 (H35), $H34(S+R)/H35(S+R)$, ou $H34/H35$, e pode ser usado para inferir as condições redox do paleoambiente deposicional, valores <1 são indicativos de ambientes anóxidos (PETERS e MOLDOWAN, 1991).

O gamacerano (Fig. 08) é um terpano pentacíclico de estrutura não-hopanoide com distribuição menos ampla do que a dos hopanos (MOLDOWAN *et al.*, 1985) e está presente no extrato orgânico de rochas de diferentes origens (MELLO, 1988). Portanto, a sua importância como biomarcador reside mais em sua

abundância, do que em sua simples presença, sendo bom indicador de episódios hipersalinos ou de forte anoxia no ambiente de sedimentação (MOLDOWAN *et al.*, 1985). Esse marcador é analisado através do índice de gamacerano, definido pela razão: gamacerano/H30, valores altos para esse índice sugerem salinidade ou estratificação da coluna da água (MOLDOWAN *et al.*, 1985).

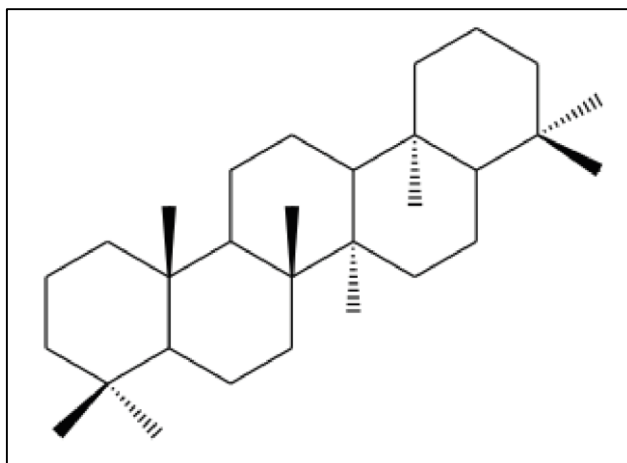


Figura 8. Estrutura molecular do gamacerano.

2.3.2.2 Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tricíclicos (Fig. 09), são amplamente encontrados em óleos e extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres (AQUINO NETO *et al.*, 1982; CHICARELLI *et al.*, 1988; KRUGE *et al.*, 1990; DE GRANDE *et al.*, 1993; PETERS, 2000). A razão de abundância tricíclicos/hopano C₃₀ (Tric/H30) é usada para determinação de fonte da matéria orgânica, tendo em vista que os terpanos tricíclicos são derivados de bactérias ou algas, e os hopanos de diferentes organismos procariontes; e maturação (em rochas de mesma origem), pois os terpanos tricíclicos são mais estáveis termicamente que os pentacíclicos (PETERS *et al.*, 2005).

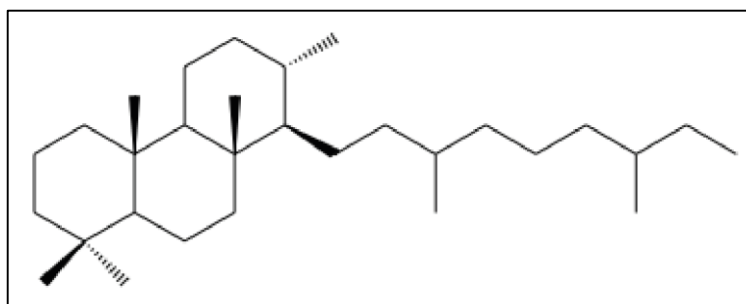


Figura 9. Estrutura molecular dos terpanos tricíclicos.

2.3.3 Esteranos

Os esteranos são um grupo de hidrocarbonetos saturados derivados da transformação dos esteróis de organismos eucariontes, geralmente oriundos de algas, plânctons e vegetais superiores, e raros em organismos procariontes (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986). Esses compostos formam uma série homóloga, de moléculas com 27 a 29 carbonos (C27, C28 e C29), chamados esteranos regulares (Fig. 10), por possuírem o mesmo esqueleto molecular. Cada membro dessa série possui quatro isômeros que são formados pela variação na posição dos hidrogênios 14 e 17, identificados por “ α ” e “ β ”, e do carbono 20, identificados por “R” e “S”.

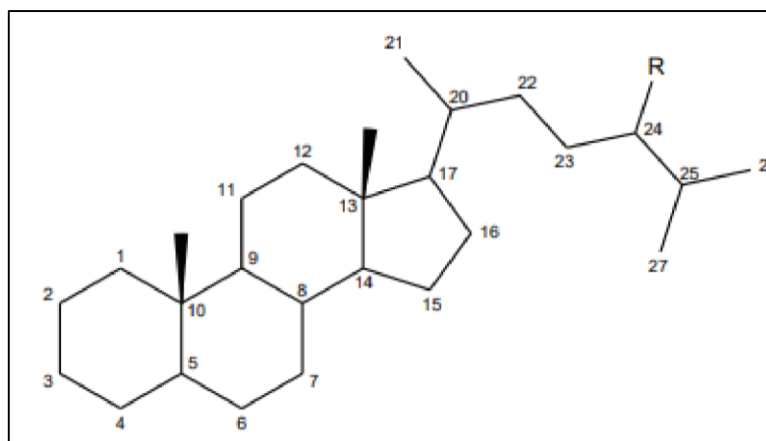


Figura 10. Estrutura molecular dos esteranos regulares.

A configuração estereoquímica biológica dos esteranos, encontrada em esteroides de organismos vivos e em sedimentos imaturos, é $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, e $20R$, abreviada para “ $\alpha\alpha\alpha$ - $20R$ ”. Esses compostos são gradualmente convertidos para isômeros geológicos durante a diagênese, inicialmente para “ $\alpha\alpha\alpha$ - $20S$ ” e, em seguida para “ $\alpha\beta\beta$ - $20S$ ” e “ $\alpha\beta\beta$ - $20R$ ” (MACKENZIE *et al.*, 1980).

Sendo assim, a razão entre os isômeros de esteranos regulares (C27, C28 e C29) $20R$ e $20S$ (com a configuração “ $\alpha\alpha\alpha$ ”), $20S/(20R+20S)$, pode ser utilizada como indicador de maturidade térmica. O valor dessa razão eleva-se até entorno de 0,6, ou 60%, onde atinge o equilíbrio, antes do pico de geração de óleo (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986). Da mesma forma, a conversão do isômero $\alpha\alpha\alpha$ (biológico), para $\alpha\beta\beta$ (geológico), também é usada para investigar a maturidade térmica, através da razão $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, citada como $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (PETERS *et al.*, 2005). Essa razão encontra equilíbrio entre os valores de 0,67 e 0,71 (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986).

Huang e Meinschein (1979), propõem que a proporção entre os três esteranos regulares (C27, C28 e C29, isômeros $\alpha\beta\beta$, S e R), observada em diagrama ternário (Fig. 11), pode ser usada para determinação do paleoambiente deposicional. De acordo com os autores, Huang e Meinschein (1979), a abundância do esteroano C27 está relacionada mais contribuição de fitoplânctons e algas de ambientes marinhos, C28 está relacionado a deposição de diatomáceas e briófitas, mais comum em ambientes lacustres, e C29 está relacionado a contribuição de plantas terrestres.

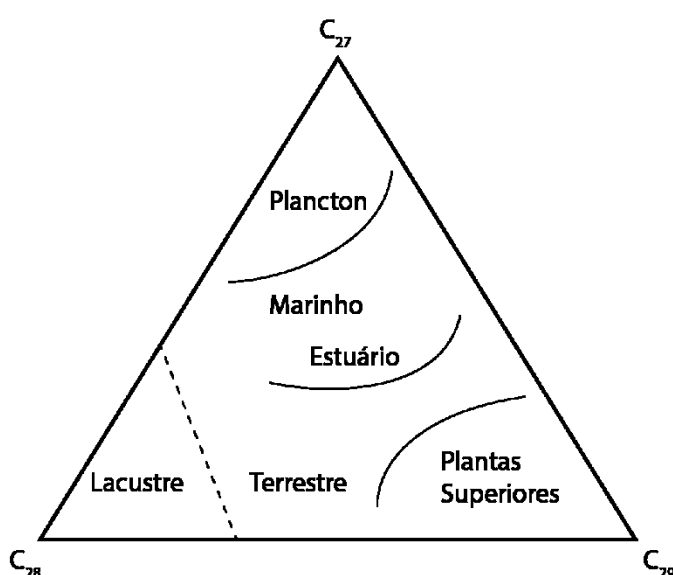


Figura 11. Diagrama ternário de interpretação de paleoambiente deposicional baseado na distribuição dos esteranos regulares, C27, C28 e C29 (WAPLES e MACHIHARA, 1991, modificado de HUANG e MEINSCHIN, 1979).

A razão esteranos/hopanos (Est/Hop) é utilizada para determinar qualitativamente a origem da matéria orgânica depositada, pois os hopanos são derivados de organismos procariontes (bacterianos), e esteranos de organismos eucariontes (algas, plâncton e plantas terrestres) (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005). Em geral, Est/Hop >1 está relacionado a matéria orgânica marinha com maior contribuição de plânctons e algas (MOLDOWAN *et al.*, 1985), e Est/Hop <1 está relacionado a matéria orgânica de origem terrestre ou com retrabalhamento microbial (TISSOT e WELTE, 1984). Segundo Moldowan e colaboradores (1985) a razão Est/Hop tem valores próximos a zero para amostras que não possuem origem marinha. Salientando que, esta razão é calculada considerando os esteranos regulares (C27, C28 e C29, isômeros $\alpha\beta\beta$, $\alpha\alpha\alpha$, 20R e 20S) e os 17α -hopanos C29 a C33, incluindo os isômeros 22S e 22R.

Alguns autores usam essa razão de forma invertida, como Hop/Est. Tissot e Welte (1984), por exemplo, determinaram que amostras com valores da razão Hop/Est <4 teriam sido formadas em um ambiente deposicional marinho, entre 4 e 7, em ambiente transicional e >7 em ambiente com maior contribuição de matéria orgânica terrestre. De forma similar, Moldowan *et al.* (1985), determinou que valores baixos de Hop/Est são indicativos de matéria orgânica marinha, com maior contribuição planctônica e de algas bentônicas, e valores altos são indicativos de matéria orgânica terrígena.

2.3.4 Fenantreno e seus homólogos alquilados

O fenantreno (P) e os metil-fenantrenos (Fig. 12) são hidrocarbonetos aromáticos encontrados em extratos orgânicos derivados, principalmente, de esteroides e terpenoides (RADKE, 1987). Os compostos 2-metil-fenantreno (2-MP) e 3-metil-fenantreno (3-MP) (isômeros β) são termicamente mais estáveis que os isômeros 1-metil-fenantreno (1-MP) e 9-metil-fenantreno (9-MP) (isômeros α) (RADKE *et al.*, 1986). Com base nisso, foram definidos o Índice Metil-Fenantreno (IMP, $MP1=1,5(2MP+3MP)/(1MP+9MP+P)$) e a Razão Meil-Fenantreno (RMP, $MP2=2MP/1MP$) para avaliar o nível de evolução térmica (RADKE *et al.*, 1982; RADKE e WELTE, 1983).

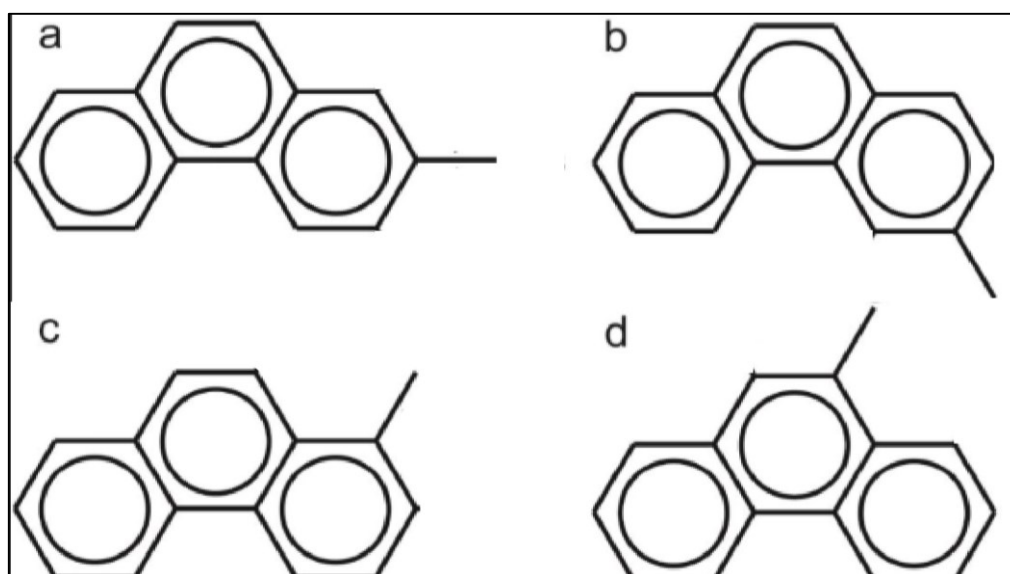


Figura 12. Estrutura molecular dos compostos: (a) 2-metil-fenantreno; (b) 3-metil-fenantreno; (c) 1-metil-fenantreno e (d) 9-metil-fenantreno.

2.3.5 Dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados

Os dibenzotiofenos são biomarcadores aromáticos sulfurados (Fig. 13). A abundância dos compostos 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT), 1-metil-dibenzotiofeno (1-MDBT), 2,4-dimetil-dibenzotiofeno (2,4-DMDBT), 4,6 dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e 1,4-dimetil-dibenzotiofeno (1,4-DMDBT) pode ser usada para avaliar o nível de evolução térmica através das razões: MDR = 4-MDBT/Fenantreno; MDBTR 4/1=4-MDBT/1-MDBT; DMDBTR 2,4/1,4 = 2,4-DMDBT/1,4-DMDBT e DMDBTR 4,6/1,4 = 4,6-DMDBT/1,4-DMDBT (CHAKHMAKHCHEV *et al.*, 1997; RADKE *et al.*, 1986; RADKE 1988; HEACKMANN *et al.*, 2011).

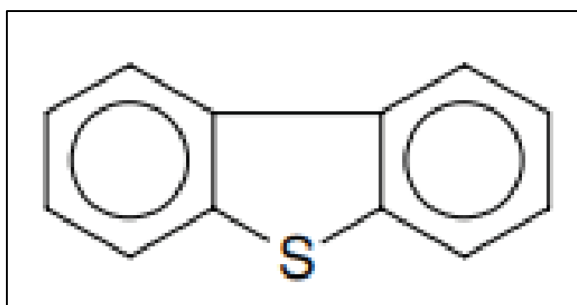


Figura 13. Estrutura molecular do dibenzotiofeno (DBT).

2.3.6 Esteranos Triaromáticos

Os esteroides triaromáticos mais comuns são C20, C21, C26, C27 e C28, os últimos três também possuem isomerização do tipo S e R no carbono 20 (Fig. 14). Peters e colaboradores (2005) sugeriram o uso razão TA(I)/TA(I+II) para avaliar o nível de evolução térmica, onde TA(I) é a soma dos esteroides triaromáticos C20+C21 e TA(II) dos C26, C27 e C28 (20S+20R). Valores próximos a 0,6 representam o início da janela de geração do óleo (PETERS *et al.*, 2005).

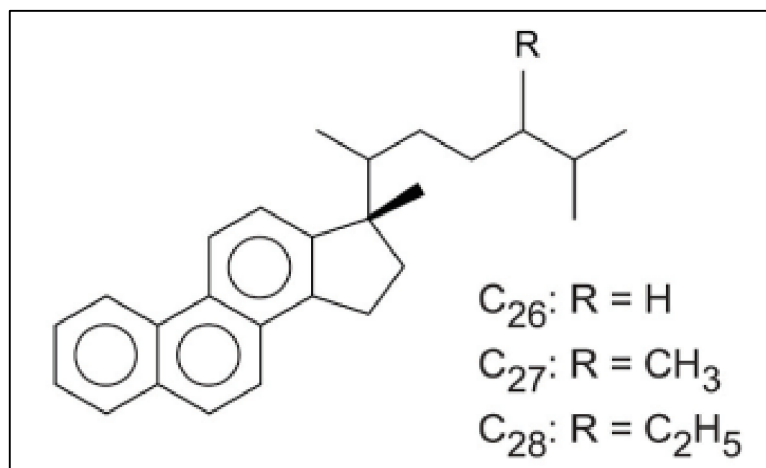


Figura 14. Estrutura dos esteranos triaromáticos C26, C27 e C28.

2.4 Geoquímica Orgânica Da Formação Irati

2.4.1 Potencial de Geração de Hidrocarbonetos

Holanda e colaboradores (2018), analisaram amostras do Membro Assistência que não estavam situadas próximas a intrusões magmáticas, incluindo folhelhos negros, folhelhos cinzas e carbonatos por método de pirólise Rock-Eval. As rochas apresentaram $T_{máx}$ inferior a 435°C, típico de matéria orgânica imatura, altos teores de Carbono Orgânico Total (COT) (entre 0,8 e 14,4%, com média de 3,8%), valores de S2 entre 0,4 mg/g a 85,6 mg/g, de modo que, os índices mais altos de COT e S2 são referentes às amostras de folhelhos negros, e os mais baixos às amostras de folhelhos cinzas; resultados similares foram observados por outros autores (e.g. REIS *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2021). Em geral, os valores dos folhelhos negros analisados são típicos de rochas imaturas com ótima preservação da matéria orgânica e alto potencial para geração de hidrocarbonetos.

Holanda e colaboradores (2020) novamente estudaram folhelhos da Fm. Irati, porém, dessa vez, próximos a uma soleira magmática de cerca de 60m de espessura. Os dados obtidos mostram que, nas proximidades da intrusão, onde a matéria orgânica possuía maturidade mais elevada, houve depleção do COT, bem como acúmulo de enxofre, o que resultou na formação de nódulos de pirita pela desvolatilização dos elementos mais leves e no relativo baixo potencial de geração de hidrocarbonetos. Lisboa (2006), também observou em seu estudo que os folhelhos posicionados próximos a intrusões obtiveram valores baixos de COT, inferiores a 1%, devido a maturação, enquanto as demais amostras apresentaram

altos valores de COT, acima de 5%, evidenciando condições médias a excelentes de produção e preservação.

2.4.2 Maturação da Matéria Orgânica

O teor de maturação da matéria orgânica contida nas rochas da Fm. Irati varia significativamente devido ao incremento térmico causado pelas intrusões magmáticas da Fm. Serra Geral, sendo possível encontrar rochas imaturas (mais distantes das intrusões) e senis (imediatamente ao lado das intrusões) nessa mesma Formação (ROCHA, 2011). A ocorrência de regiões imaturas é bastante comum, e estão normalmente associadas a altos potenciais de geração de hidrocarbonetos (e.g. REIS *et al.*, 2018; MABECUA, 2018; MARTINS *et al.*, 2020a; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Reis e colaboradores (2018) atestaram a imaturidade de suas amostras pelos valores baixos da razão de isomerização do esterano $\alpha\alpha\text{C}_{29}$: 20S/20R, que é corroborado pelos valores de $T_{\text{máx}}$, menores que 430°C, e de reflectância da vitrinita (entre 0,35% e 0,45%). As amostras de Martins e colaboradores (2020a) apresentaram predomínio dos isoprenoides sobre os *n*-alcanos, de modo que as razões Pr/*n*-C17 e Fi/*n*-C18 demonstraram valores altos, entre 1,17 e 8,94, e 1,4 e 13,12, respectivamente, indicativo de matéria orgânica imatura. As amostras estudadas por Nascimento e colaboradores (2021) apresentaram razões do esterano C_{29} 20S/(20S+20R) e $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ e do homohopano C_{31} 22S/(22R+22S) que estavam abaixo do limite de estabilidade, ou seja, imaturas, com a exceção das amostras mais próximas as intrusões magmáticas.

2.4.3 Classificação da Matéria Orgânica

A classificação da matéria orgânica imatura contida na Fm. Irati apresenta variações devido à grande extensão territorial e oscilações no paleoambiente deposicional, abordadas no tópico seguinte. Estão documentadas amostras de matéria orgânica tipo I (oriundo de organismos lacustre) (e.g. ROCHA 2011; MARTINS *et al.*, 2020b), tipo II (oriundo de organismos marinhos) (REIS *et al.*, 2018), tipo III (oriundo de vegetais superiores, devido às incursões fluviais) (e.g. REIS *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2021) e tipo I/II, formada por uma mistura de organismos autóctones (fitoplanctôn, zooplanctôn e bactérias) que podem

representar tanto ambientes lacustres como marinhos (MABECUA *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Em geral, as amostras da Fm. Irati apresentam maior abundância dos esteranos C27 e C29 em comparação ao esterano C28 (AFONSO *et al.*, 1994; MARTINS *et al.*, 2020b), isso é indicativo de que a matéria orgânica depositada tem origem planctônica-bacteriana de organismos aquáticos, com influência de matéria orgânica terrestre. A razão Hop/Est costuma ser baixa nas amostras da base do Membro Assistência, indicando predomínio de deposição de matéria orgânica marinha, aumentando em direção ao topo da camada, evidenciando um aumento na contribuição de matéria orgânica terrestre (AFONSO *et al.*, 1994; GAMA e RODRIGUES, 2011; REIS *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020b).

2.4.4 Paleoambiente Depositional

As variações no tipo de matéria orgânica depositadas, citadas anteriormente, são consequência de mudanças no paleoambiente deposicional, o que reflete em trabalhos com resultados divergentes. Alguns estudos mais antigos, baseados em parâmetros de geoquímica orgânica, propuseram um paleoambiente deposicional marinho normal a hipersalino (e.g. CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986 e HACHIRO, 1997), outros sugeriram um paleoambiente de águas doces ou salobras, sem indícios de sedimentação marinha (e.g. AMARAL, 1971). Estudos mais recentes indicam que a Fm. Irati foi depositada em um ambiente marinho restrito, hipersalino com incursões de águas doces (e.g. NASCIMENTO *et al.*, 2021). Para Araújo e colaboradores (2001), essas variações estão relacionadas a oscilações no nível do mar, que causam mudanças no potencial redox e na taxa de produção primária.

As mudanças no teor redox são perceptíveis pela variação nos valores de Pr/Fi relatado por diversos autores. Afonso e colaboradores (1994) e Martins e colaboradores (2020b) trabalharam com amostras com Pr/Fi >1, indicativo de paleoambiente relativamente oxidante (PETERS *et al.*, 2005), e Gama e Rodrigues (2011) e Reis *et al.*(2018) trabalharam com amostras com Pr/Fi <1, indicativo de condições anóxicas (PETERS *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos documentam uma diminuição na influência da sedimentação de matéria orgânica marinha e um aumento de contribuição de

matéria orgânica terrestre em direção ao topo da Formação, o que possivelmente foi causado por um aumento de incursões de águas fluviais, aumentando a estratificação das águas e diminuindo a salinidade (e.g. GAMA e RODRIGUES, 2011; REIS *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020b; NASCIMENTO *et al.*, 2021). A redução da salinidade em direção ao topo da camada é atestada pela tendência de diminuição da abundância do gamacerano (GAMA e RODRIGUES, 2011; REIS *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

De acordo com Nascimento e colaboradores (2021), as razões Hop/Est, esteranos C29/C27, Pr/n-C17 e Fi/n-C18, em geral, aumentam gradualmente em direção ao topo da sucessão sedimentar da Fm. Irati enquanto o índice de gamacerano diminui, o que atesta uma diminuição no aporte de matéria orgânica marinha e um incremento no aporte de matéria orgânica terrestre, associado a aumento de incursões de águas doces e do potencial de oxidação do ambiente. Ainda, segundo os autores, as amostras da base da Fm. Irati apresentaram maiores porcentagens de enxofre, pirita e gipsita que as do topo, indicando que nesse estágio o ambiente deposicional era mais redutor, salino e com pouca circulação de água.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Para a realização deste estudo foram utilizadas 11 amostras de folhelhos betuminosos da Fm. Irati, retirados de um testemunho de sondagem (CBM-002-ST-RS), perfurado na Jazida de Santa Terezinha pelo Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras do Petróleo (IGEO/UFRGS), no município de Osório, Rio Grande do Sul (Fig. 15). O poço teve a profundidade máxima em 857,80 metros, com o embasamento sendo atingido a 856,50 metros.

As amostras estão acima de uma soleira de diabásio de 35 m de espessura, e foram identificadas como “19-130”, “19-132”, “19-138”, “19-141”, “19-142”, “19-145”, “19-146”, “19-147”, “19-149”, “19-150” e “19-152”, cujas profundidades, litologia e posição no testemunho de sondagem podem ser observadas na Figura 16. Os métodos de entrada, usados para seleção das amostras, como reflectância da vitrinita (%Ro), que está correlacionada com a evolução térmica da matéria orgânica, e o conteúdo de carbono orgânico total (COT), foram disponibilizados pelo Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (IGEO/UFRGS).

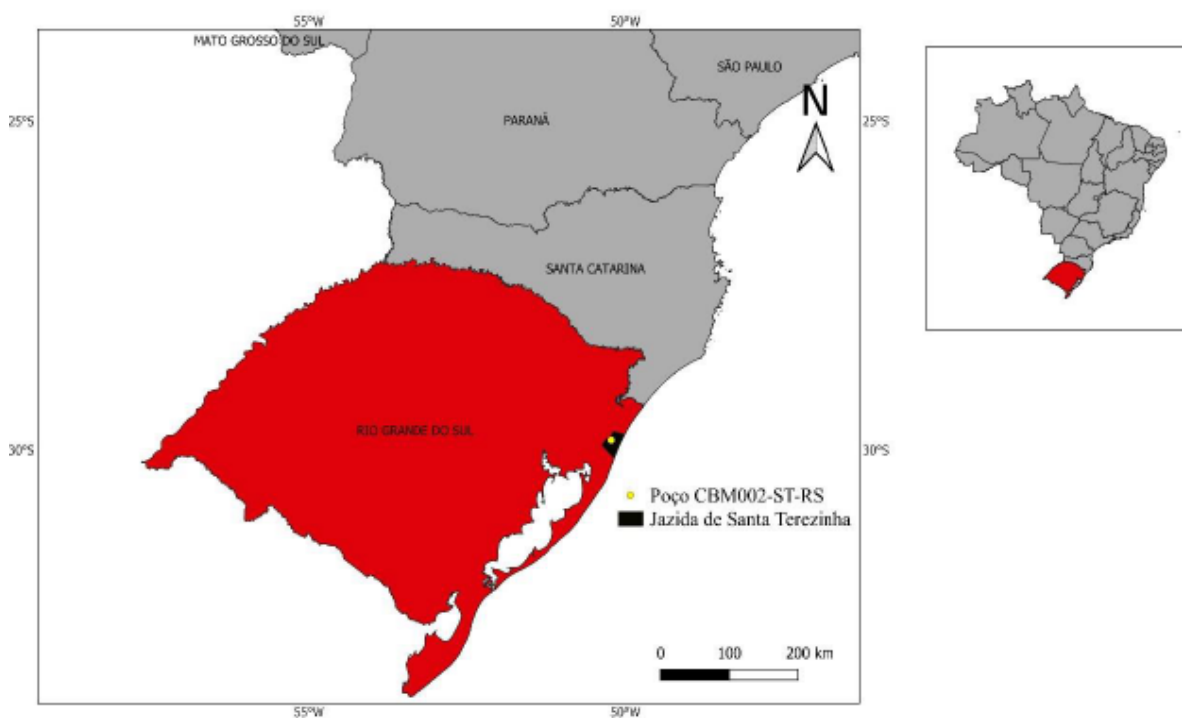


Figura 15. Mapa de localização da Jazida de Santa Terezinha, no estado do Rio Grande do Sul, onde foi realizada a sondagem CBM-002-ST-RS (Retirado de SANTAROSSA, 2021).

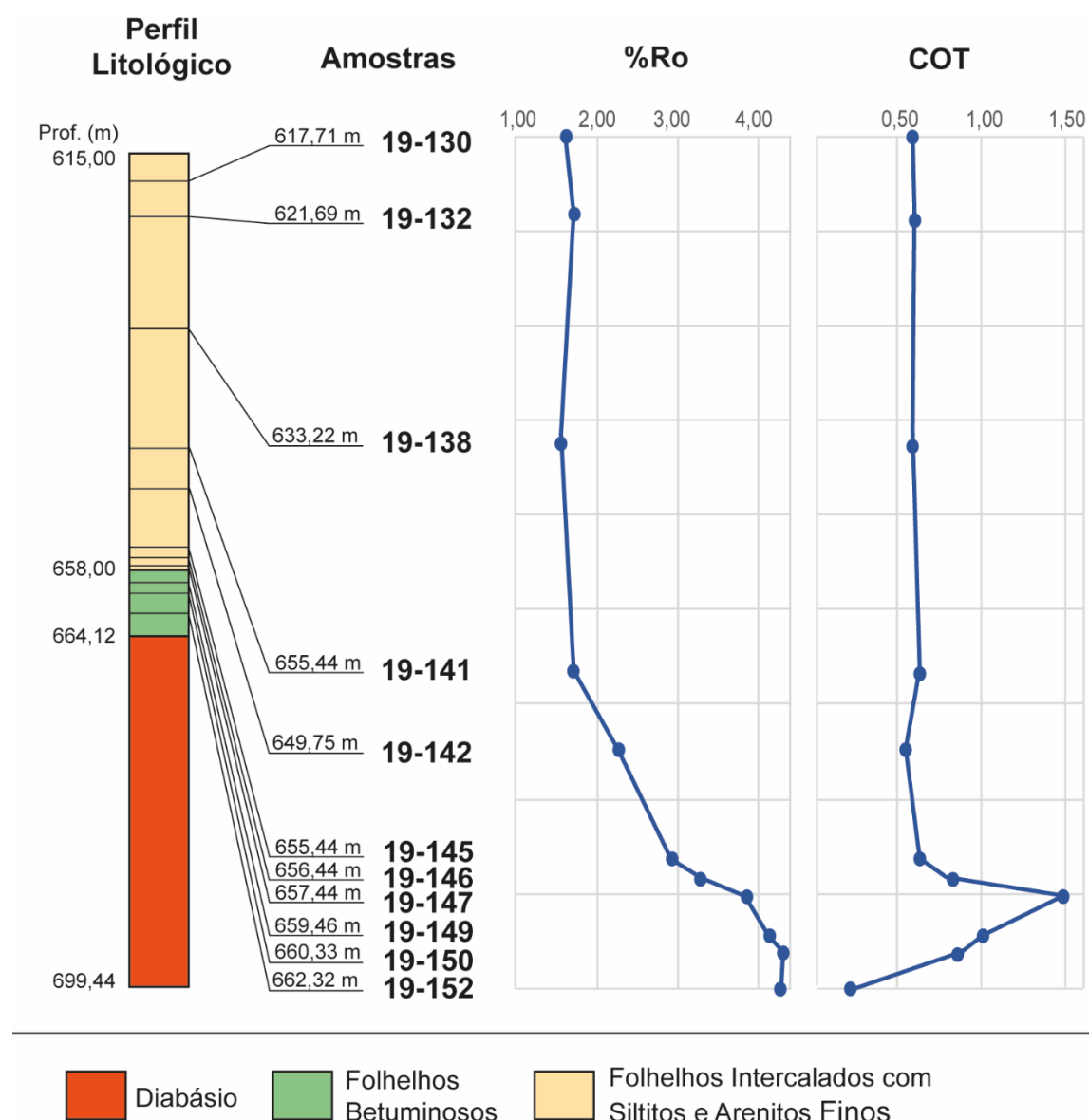


Figura 16. Perfil litológico do testemunho de sondagem CBM-002-ST-RS, com indicação da profundidade das amostras estudadas, litologia, e valores de refletância da vitrinite (%Ro) e de carbono orgânico total (COT). Os dados de %Ro e COT foram cedidos pelo Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (IGEO/UFRGS).

3.2 Preparação das Amostras para Análise

Para aplicação da metodologia experimental descrita em seguida (Fig. 17) foi necessário primeiramente pulverizar as amostras de rocha com o auxílio de um gral e pistilo, e quarteá-las para obtenção de frações representativas da rocha total.

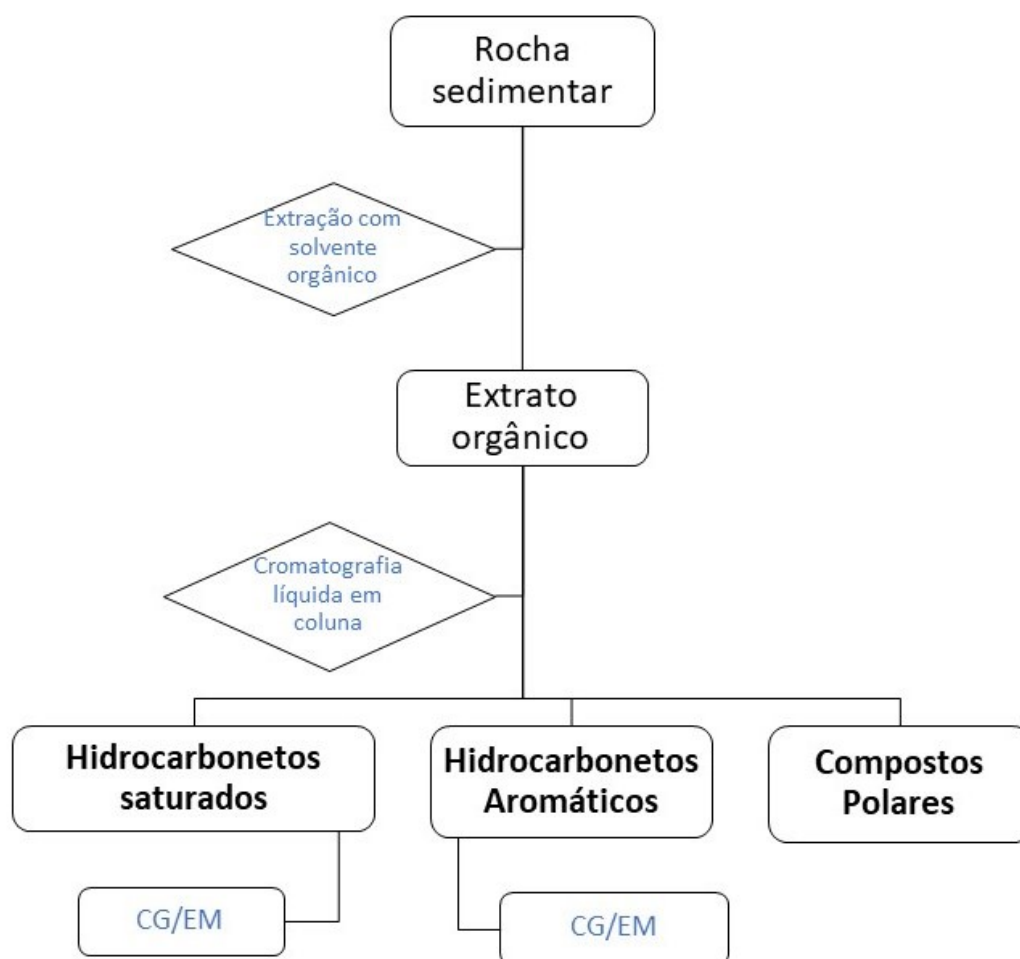


Figura 17. Fluxograma da metodologia aplicada.

3.3 Preparação do material utilizado

Toda vidraria utilizada durante o processo foi previamente lavada com água e detergente neutro, e em seguida, deixadas submersas em solução de 2% de extran por 12 a 24 horas. Após retirada da solução de extran, a vidraria foi enxaguada com água corrente em abundância e água destilada, e deixada para secar em temperatura ambiente. Quando seca, a vidraria foi colocada em forno a 200°C e, antes do uso, foi rinsada com diclorometano (CH_2Cl_2 , grau pesticida).

Os cartuchos de celulose utilizados durante o processo de extração em soxhlet; a silicagel (SiO_2), a alumina (Al_2O_3), o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e a lã de vidro, foram previamente extraídos com diclorometano no soxhlet, para

remoção de impurezas. A silicagel, a alumina e o sulfato permaneceram armazenados em um dessecador.

3.4 Extração com Solvente Orgânico

Para a obtenção do extrato orgânico, aproximadamente 37,0 g de cada amostra foram colocadas em extrator do tipo "Soxhlet". Para isso, as amostras foram inseridas em cartuchos de celulose, que foram acondicionados no interior extrator. Nos balões foram adicionados 230 ml de diclorometano e 20ml de metanol (CH_3OH , grau pesticida), com uma lâmina de cobre ativado para retenção do enxofre da amostra. O sistema foi aquecido a aproximadamente 50°C . Com o aquecimento ocorreu a evaporação do solvente até entrar em contato com a condensadora, onde é resfriado e condensado, recaindo sobre o cartucho de celulose que contém a amostra e extraído, assim, o betume. Esse processo de evaporação e condensação do solvente ocorreu até obtenção de um extrato incolor, para cada uma das amostras.

O solvente foi evaporado em capela, e o conteúdo concentrado nos balões foi transferido para frascos identificados e previamente pesados. Após a ambientalização das amostras para vaporização do solvente restante, elas foram pesadas até a obtenção de peso constante em balança analítica.

3.5 Remoção de Enxofre

Os extratos em que foi observado a presença de cristais de enxofre foram submetidos a uma coluna com cobre ativado (amostras 19-145, 19-146, 19-147, 19-149, 19-150 e 19-152) para remoção do enxofre. O empacotamento da coluna foi realizado com aproximadamente 1 cm de lã de vidro seguido por, também, aproximadamente 1 cm de cobre ativado. O extrato orgânico é então solubilizado em diclorometano e adicionado a coluna. As amostras permaneceram em contato com o cobre ativado por aproximadamente 2 min, caso ele escurecesse (oxidasse), foi adicionado mais cobre a coluna, até que não ocorresse mais a oxidação. Posteriormente, o fluxo da coluna é liberado, e 20 ml de diclorometano são adicionados a ela. O solvente contendo o extrato orgânico depletado em enxofre foi

recolhido em um becker. Após a evaporação do solvente em capela, as amostras foram pesadas até peso constante em uma balança analítica.

O cobre foi ativado com aproximadamente 40 ml de ácido clorídrico (HCl) em agitação. Após o descarte do ácido o cobre é lavado duas vezes com 40 ml de acetona e duas vezes com 40 ml de metanol.

3.6 Cromatografia Líquida

O extrato orgânico foi submetido a um fracionamento por cromatografia líquida com a finalidade de separar os hidrocarbonetos saturados, aromáticos, e os compostos polares. O processo de cromatografia líquida se inicia com a montagem da coluna de vidro de 30 cm e do empacotamento da fase estacionária dentro dela, para cada uma das amostras. Para realizar o empacotamento da coluna, primeiramente foi adicionando cerca de 1 cm de lã de vidro ao fundo da coluna, em seguida foi adicionado *n*-hexano (C₆H₁₄) até aproximadamente metade da altura da coluna. Após foi acrescentado 1,5 g de silicagel à coluna (pré-ativada em forno a 200°C por 3 horas), e posteriormente 3 g de alumina, no topo do empacotamento ainda foi acrescentado aproximadamente 0,5 cm de sulfato de sódio anidro para reter a água da amostra. O *n*-hexano foi drenado até se aproximar do sulfato, sem deixar o empacotamento secar. As amostras foram solubilizadas em *n*-hexano e adicionada a cada uma das colunas.

As fases móveis utilizadas para obter cada fração foram: *n*-hexano, tolueno (C₇H₈) e metanol. Para obter a fração dos hidrocarbonetos saturados adicionou-se 20 ml de *n*-hexano na coluna. O solvente atravessou a amostra e o empacotamento, solubilizando os hidrocarbonetos saturados, que foram recolhidos em um becker de 250 ml. Antes de todo solvente drenar, foi adicionado uma mistura homogeneizada contendo 12 ml de *n*-hexano e 8 ml de tolueno à coluna. Da mesma forma, essa mistura atravessa a amostra e o empacotamento da coluna até ser recolhida em um becker, durante esse processo ela solubiliza os hidrocarbonetos aromáticos da amostra. Por fim, para a solubilização dos compostos polares foi utilizada uma mistura de 12 ml tolueno e 8 ml de metanol, como as demais, essa mistura atravessou a amostra e o empacotamento da coluna, e foi recolhida em um becker.

Após os solventes evaporarem em capela, as amostras foram transferidas com diclorometano para frascos previamente pesados e identificados. Com a

evaporação do restante dos solventes as amostras foram pesadas até peso constante em uma balança analítica.

3.7 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

A fração dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O cromatógrafo utilizado foi *Agilent Technologies* (Palo Alto, CA, USA), modelo 7890, equipado com amostrador automático, e acoplado a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5975 MDS. Foram utilizados gás carreador Hélio (He) a 1,2 mL/min, em modo de fluxo constante, e coluna capilar modelo *Agilent Technologies* (USA) DB-5 (5% fenil, 95% metil silicone, 30m x 0,25mm ID e 0,25µm de espessura de filme). Temperatura do injetor e interface a 290°C.

As análises foram realizadas pelos métodos varredura linear (SCAN) e monitoramento seletivo de íons (SIM) com tempo de aquisição de 30 ms para os analitos. O método SCAN e SIM foram executados com o cromatógrafo a uma temperatura inicial de 40°C (durante 1 minuto), aumentando até 300°C em uma taxa de aquecimento de 6°C/minuto, permanecendo em 300°C por 15 minutos, com voltagem de ionização de 70 eV. A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção, perfil de distribuição, assim como os espectros de massas obtidos, com dados da literatura, cujos íons monitorados de cada grupo estão listados na Tabela 1. O cálculo das razões foi feito com base na integração da área do pico de cada composto no software *Agilent MassHunter Qualitative Analysis* versão 10.0.

Tabela 1. Massa/carga (m/z) dos íons utilizados como referência na identificação dos compostos observados nesse estudo.

m/z	Compostos
Saturados	
85	<i>n</i> -Alcanos e Isoprenoides
191	Terpanos
217 e 218	Esteranos
Aromáticos	
178	Fenantreno
192	Etil e Metil-Fenantrenos
231	Esteranos Triaromáticos
184	Dibenzotiofeno
198	Metil-dibenzotiofenos
212	Dimetil-dibenzotiofenos

4 RESULTADOS

4.1 Composição do extrato orgânico

A composição do extrato orgânico foi calculada com base nas massas obtidas em cada uma das frações (hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares), após a etapa de cromatografia líquida. A dispersão apresentada no diagrama ternário (Fig. 18) demonstra que as amostras apresentaram um padrão similar em um conjunto concentrado no centro do diagrama, evidenciando que, em geral, as amostras contêm porcentagens semelhantes para as três frações. As exceções são a amostra 19-149 que apresentou uma baixa concentração de compostos saturados, a amostra 19-145 que é mais rica em compostos saturados, e a amostra 19-132 que é mais rica em compostos polares. As amostras mais distantes da intrusão apresentaram maior quantidade massa de extrato orgânico por massa de rocha (19-130 à 19-142, Tabela 2); e as amostras mais próximas a intrusão tiveram valores progressivamente menores (19-145 a 19-152) (Tabela 2).

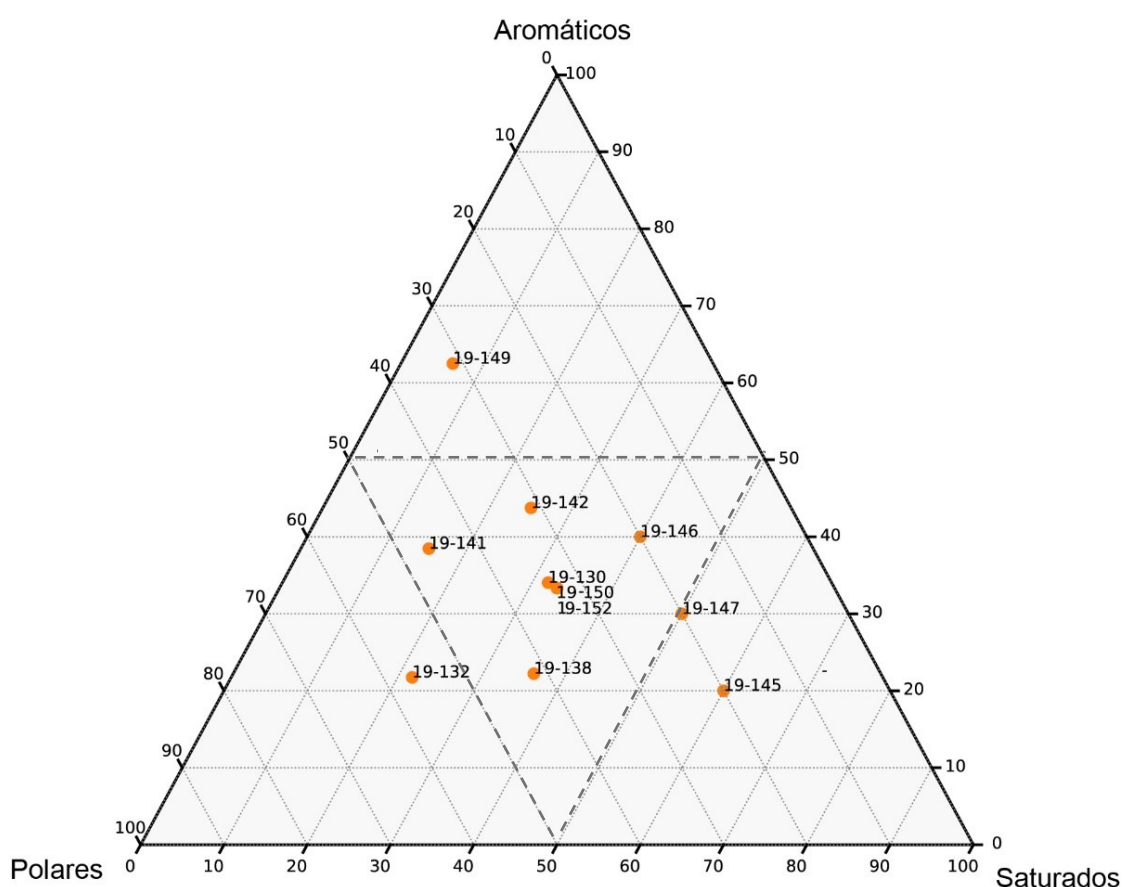


Figura 18. Diagrama ternário da composição do extrato orgânico dividido entre porcentagens de massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares.

Tabela 2. Composição do extrato orgânico para as amostras estudadas.

Amostra	Distância da Soleira (m)	Extrato Orgânico (mg/g sedimento)	% SAT	% ARO	% POL
19-130	46,41	0,1481	68,29	21,95	9,76
19-132	42,43	0,1459	31,91	34,04	34,04
19-138	30,90	0,1834	21,74	21,74	56,52
19-141	18,47	0,0650	36,11	22,22	41,67
19-142	14,37	0,0674	15,38	38,46	46,15
19-145	8,68	0,0270*	25,00	43,75	31,25
19-146	7,68	0,0162*	60,00	20,00	20,00
19-147	6,68	0,0027*	40,00	40,00	20,00
19-149	4,66	0,0031*	50,00	30,00	20,00
19-150	3,79	0,0054*	6,25	62,50	31,25
19-152	1,80	0,0023*	33,33	33,33	33,33

* Amostras ricas em enxofre que foram submetidas a metodologia de coluna de cobre.

4.2 Biomarcadores

4.2.1 *n*-Alcanos e Isoprenoides

Os *n*-alcanos e isoprenoides foram identificados através dos cromatogramas de massas do íon m/z 85 (Apêndice 2). Pela análise dos resultados foi observado que as amostras que estão a uma distância menor que 20 m do diabásio apresentam um perfil similar de distribuição de *n*-alcanos com predominância de *n*-alcanos na faixa de *n*-C22 e *n*-C27 (Apêndice 2). A amostra 19-152, menos de 2 m de distância da intrusão, embora tenha seus *n*-alcanos presentes, já apresenta o efeito de degradação, o que pode ser observado pela elevação da linha de base no cromatograma devido à baixa concentração desses compostos. Já as amostras 19-130, 19-132 e 19-138, com mais de 30 m de distância da intrusão apresentam um perfil de *n*-alcanos diferente das demais, podendo ser observado na amostra 19-130 os compostos pristano (Pr) e fitano (Fi) abundantes. Além dos perfis dos cromatogramas, também foram calculados alguns parâmetros geoquímicos, os quais estão apresentados na Tabela 3. Pelos resultados obtidos, foi observado que todas as amostras apresentam valores para as razões Pr/Fi e Pr/*n*-C17 < 1. A razão Fi/*n*-C18 obteve valores <1 para maioria das amostras, exceto para as amostras 19-141 e 19-142 que apresentaram valores >1. A predominância de carbono ímpar ou par foi avaliada através do Índice de Preferência de Carbono (IPC), onde foi observado um valor de aproximadamente 1 para todas as amostras (Tabela 3).

4.2.2 Terpanos

Os terpanos pentacíclicos e tricíclicos foram observados através do cromatograma de massas do íon m/z 191 (Apêndice 3), cujos compostos e abreviações podem ser conferidos no Apêndice 1. Os parâmetros geoquímicos calculados estão apresentados na Tabela 3. Pela análise dos cromatogramas foi observado que os terpanos tricíclicos (Tr) e pentacíclicos (hopanos) estão presentes em todas as amostras, com predominância dos compostos $17\alpha,21\beta(H)$ -30-norhopano (H29) e $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano (H30).

Para a razão entre os terpanos tricíclicos e o hopano C30 (Tric/H30) foi observado valores entre 0,34 e 1,91, a amostra 19-130 apresentou o menor valor, que aumentou progressivamente até 19-142. A razão $Ts/(Ts+Tm)$ apresenta menor valor (0,12) na amostra 19-132, que elevou-se até o valor máximo de 0,52 na amostra 19-138, e as amostras 19-141, 19-142 e 19-145, apresentaram valores constantes entorno de 0,45. Também foi observado a predominância de hopanos em relação aos esteranos, de modo que a razão Hop/Est variou de 4,94 a 30,61 com valores mais altos para as duas amostras de topo (19-130 e 19-132), 33,31 e 30,61, respectivamente. O gamacerano está presente em baixa concentração em todas as amostras com a relação Gam/H30 variando de 0,06 a 0,71.

A razão $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+H29)$ apresentou o menor valor de 0,08, para a amostra 19-130, e o maior valor, 0,18 na amostra 19-149, e a razão $M30/(M30+H30)$ obteve valores $<0,15$ para a maioria das amostras, com a exceção de 19-130 e 19-132 que apresentaram os valores mais altos 0,27 e 0,23, respectivamente. A razão $22S/(22R+22S)$ apresentou valores similares em cada uma das amostras, variando de 0,56 a 0,61. A razão de H34/H35 obteve os maiores valores, 2,36 e 2,30 nas amostras do topo, 19-130 e 19-132, e o restante das amostras variou entre 0,89 e 1,26.

4.2.3 Esteranos

Os esteranos regulares com configuração $\alpha\alpha\alpha$ -, $\alpha\beta\beta$ -, 20S e 20R foram identificados em quase todas as amostras, no cromatograma de massas dos íons m/z 218 e 217 (Apêndice 4 e 5), com exceção da amostra 19-149, na qual não foi possível identificar os esteranos pelo íon m/z 217, somente pelo m/z 218. Os compostos C27, C28 e C29 com configuração $\alpha\beta\beta$, 20S e 20R foram identificados

pelo cromatograma de massas do íon m/z 218, e os esteranos C27 e C29 de configurações $\alpha\beta\beta$, $\alpha\alpha$, 20S e 20R foram identificados no cromatograma do íon m/z 217. No cromatograma de massas do íon m/z 217 observa-se a presença dos esteranos regulares C27 e C28, em baixa concentração, porém os esteranos C28 não foram identificados. Somente pela análise do íon m/z 218 todos os esteranos de configuração $\alpha\beta\beta$ foram identificados, com predominância de C29 em todas as amostras, com exceção 19-150.

Os parâmetros geoquímicos calculados pelas análises de esteranos estão apresentados na Tabela 3. Os valores para a razão $20S/(20S+20R)$ C29 esterano, apresentou valores em torno de 0,4, com valores mais baixos nas amostras 19-147 e 19-152, de 0,11 e 0,29 respectivamente. A razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, também avaliada com o esterano C29, apresentou valores de 0,30 na amostra 19-142 até 0,74 na amostra 19-150. Também foi calculada a relação entre C27 e C29 esteranos (C27/C29) cujos valores estão na faixa de 0,40 a 1,21.

Tabela 3. Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos saturados.

Amostra	Distância da Soleira (m)	Pr/Fi ^a	Pr/nC17 ^b	Fi/nC18 ^c	IPC ^d	Tric/H30 ^e	Ts/(Ts+Tm) ^f	C29Ts/(C29Ts+H29) ^g	M30/(M30+H30) ^h	22S/(22S+22R) ⁱ	H34/H35 ^j	Gam/H30 ^m	Hop/Est ⁿ	20S/(20S+20R)	ββ/(αα+ββ)	C27/C29 ^o
19-130	46,41	0,88	0,23	0,22	1,08	0,34	0,12	0,08	0,27	0,56	2,36	0,06	33,31	0,40	0,58	0,46
19-132	42,43	0,07	0,90	0,45	1,06	0,52	0,28	0,17	0,23	0,56	2,30	0,10	30,61	0,42	0,46	0,62
19-138	30,90	0,26	0,17	0,22	0,96	1,11	0,52	0,17	0,10	0,57	1,12	0,26	7,04	0,40	0,72	1,21
19-141	18,47	0,50	0,42	4,84	1,06	1,75	0,47	0,16	0,08	0,60	1,19	0,23	6,20	0,32	0,42	1,12
19-142	14,37	0,01	0,19	1,27	0,99	1,90	0,45	0,15	0,08	0,61	1,10	0,20	7,50	0,46	0,30	0,94
19-145	8,68	0,07	0,07	0,32	1,05	1,26	0,45	0,12	0,08	0,58	1,16	0,25	6,51	0,38	0,37	0,79
19-146	7,68	0,41	0,07	0,20	1,00	1,91	0,42	0,15	0,09	0,58	1,08	0,27	6,03	0,44	0,83	0,49
19-147	6,68	0,52	0,11	0,22	0,99	0,82	0,38	0,10	0,11	0,51	1,22	0,62	7,57	0,11	0,38	0,40
19-149	4,66	0,09	0,07	0,11	1,00	1,35	0,51	0,18	0,10	0,58	0,89	0,31	4,94	nd	nd	nd
19-150	3,79	0,22	0,41	0,23	1,14	1,76	0,38	0,13	0,10	0,59	1,23	0,17	23,07	0,43	0,74	1,07
19-152	1,80	0,30	0,07	0,15	0,99	1,06	0,40	0,16	0,11	0,57	1,19	0,71	16,54	0,29	0,63	0,70

nd: Não detectado.

^a Pr/Fi = Pristano/Fitano.

^b Pr/n-C17 = Pristano/n-C17.

^c Fi/n-C18 = Fitano/n-C18.

^d IPC = $2*(nC23+nC25+nC27+nC29) / [nC22+2*(nC24+nC26+nC28)+nC30]$.

^e (Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S) / C30 17α(H),21β(H)-hopano.

^f Ts/(Ts+Tm) = C2718α(H)-trisorneohopano/(C2718α(H)-trisorneohopano+C2717α(H)-trisorhopano).

^g C29Ts/(C29Ts+H29) = C29 18α(H)-norneohopano/(C29 18α(H)-norneohopano+ C29 17α(H),21β(H)-hopano)

^h M30/(M30+H30) = C30 17β(H),21α(H)-moretano / (C30 17β(H),21α(H)-moretano + C30 17α(H),21β(H)-hopano).

ⁱ H32: 22S/(22S+22R) = C32 17α(H),21β(H)-homohopano 22S / (C32 17α(H),21β(H)-homohopano 22S + C32 17α(H),21β(H)-homohopano 22R)

^j H34/H35 = C34 17α(H),21β(H)-homohopano (22R+22S) / C30 17α(H),21β(H)-homohopano (22R+22S) (Índice de homohopano).

^m Gam/H30 = Gamacerano/C30 17α(H),21β(H)-hopano (índice de gamacerano).

ⁿ Hop/Est = H29+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S)/(C27αααS+C27αββS+C27αββR+C27αααR+C28αααS+C28αββR+ C28αββS+C28αααR+C29αααS+C29αββR+C29αββS+C29αααR).

^o C27/C29 = C27αααR/C29αααR

Tabela 4. Parâmetros geoquímicos calculados pela análise dos hidrocarbonetos aromáticos.

Amostra	Distância da Soleira (m)	MP1 ^a	MP2 ^b	TA(I)/TA(I+II) ^c	MDR ^d	MDBTR 4/1 ^e	DMDBTR 2,4/1,4 ^f	DMDBTR 4,6/1,4 ^g
19-130	46,41	0,20	0,26	nd	nd	nd	nd	nd
19-132	42,43	0,57	0,60	0,76	0,13	1,50	0,35	0,15
19-138	30,90	0,31	0,48	nd	0,07	nd	nd	nd
19-141	18,47	2,47	3,28	0,93	0,38	3,73	0,66	0,20
19-142	14,37	1,42	2,18	0,86	0,51	1,91	0,43	0,09
19-145	8,68	0,53	2,00	0,24	nd	nd	0,66	0,55
19-146	7,68	0,52	4,24	0,35	0,14	nd	0,32	0,11
19-147	6,68	0,83	1,11	0,13	0,17	0,54	0,39	0,15
19-149	4,66	0,81	1,26	nd	0,07	1,71	nd	nd
19-150	3,79	1,60	1,31	0,51	0,15	1,56	0,33	0,29
19-152	1,80	1,21	1,16	0,86	0,52	1,61	0,50	0,40

nd: Não detectado.

^a MP1 = $1,5(2\text{-MP}+3\text{-MP})/(1\text{-MP}+9\text{-MP}+P)$.

^b MP2 = $2\text{-MP}/1\text{-MP}$.

^c TA(I)/TA(I+II) = $(C_{20}+C_{21}) / (C_{20}+C_{21}) + (C_{26S}+C_{26R}+C_{27S}+C_{27R}+C_{28S}+C_{28R})$.

^d MDR = $4\text{-MDBT}/P$.

^e MDBTR 4/1 = $4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$.

^f DMDBTR 2,4/1,4 = $2,4\text{-DMDBT}/1,4\text{-DMDBT}$.

^g DMDBTR 4,6/1,4 = $4,6\text{-DMDBT}/1,4\text{-DMDBT}$.

4.2.4 Fenantreno e seus homólogos alquilados

Fenantreno (P) e metil-fenantrenos (MP) foram identificados em todas as amostras através do cromatograma de massas do íon m/z 178 e 192, respectivamente (Apêndice 7). Os parâmetros calculados para esses compostos foram a razão metil fenantrenos (MP2) e o índice de metil fenantreno (MP1), apresentados na Tabela 4. Foi observado que as amostras apresentam valores MP1 na faixa de 0,20 a 2,47; e RMP com valores > 1 , com a exceção das amostras do topo que apresentaram valores menores < 1 .

4.2.5 Dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados

Os alquil-dibenzotiofenos foram identificados em todas amostras exceto 19-138, as razões observadas por eles encontram-se listadas na Tabela 4. Os cromatogramas dos íons m/z 184 (dibenzotiofeno), 198 (metil-debenzotiofenos) e 212 (dimetil-dibenzotiofenos) estão apresentados no Apêndice 8. Pela análise desses compostos foram calculados os seguintes parâmetros: razão entre 4-metildibenzotiofeno e fenantreno ($MDR = 4\text{-MDBT}/P$) cujos valores estão na faixa de 0,07 a 0,52 (Tabela 4); os valores de MDBTR 4/1, DMDBTR 2,4/1,4 e DMDBTR 4,6/1,4 apresentaram alta variabilidade. MDBTR 4/1 apresenta valores mais altos, variando de 0,54 (19-147) a 3,73 (19-141); DMDBTR 2,4/1,4 varia de 0,32 (19-146) a 0,66 (19-145); e DMDBTR 4,6/1,4 varia 0,11 (19-146) a 0,55 (19-145).

4.2.6 Esteranos Triaromáticos

Esteranos triaromáticos foram identificados através do cromatograma de massas do íon m/z 231 (Apêndice 6), sendo observados em quase todas as amostras com exceção das amostras 19-130, 19-138 e 19-149. Os valores da razão $TA(I)/TA(I+II)$ também apresentam um padrão de alta variabilidade, variando entre 0,13 (19-147) e 0,93 (19-141) os valores estão demonstrados na Tabela 4.

5 DISCUSSÃO

5.1 Maturação

A relação entre compostos tricíclicos e hopanos é bastante utilizada para avaliar o efeito térmico entre amostras de mesma origem (PETERS *et al.*, 2005), pois, de acordo com a literatura, é observado que com aumento da temperatura há uma predominância de compostos tricíclicos em relação aos pentacíclicos (hopanos). Nas amostras estudadas foi observado um aumento linear nesta razão, do topo para a base (Figura 20), e nas amostras mais próximas da rocha intrusiva (com $R_o \% > 3$), há uma variabilidade nos resultados.

As razões $Ts/(Ts+Tm)$ e $M30/(M30+H30)$ também são bastante utilizadas para avaliação de maturação (SEIFET e MOLDOWAN, 1980; PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005), onde é observado que com o aumento de temperatura há um aumento da relação $Ts/(Ts+Tm)$ e uma diminuição da relação $M30/(M30+H30)$. Nos resultados obtidos das amostras estudadas para estas razões apresentados na Figura 20, observa-se um aumento da razão da amostra 19-130 (46,4 m de distância da soleira) à 19-138 (30,9 m de distância da soleira). A partir dessa profundidade $Ts/(Ts+Tm)$ permanece estável em torno de 0,45 e $M30/(M30+H30)$ em torno de 0,08, contudo, a partir da amostra 19-147 (com $R_o \% > 3$) é observada variações em ambos parâmetros.

A razão $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+H_{29})$ marca o aumento de maturação de 19-130 (46,4 m de distância da soleira), para 19-132 (42,4 m de distância da soleira) (Figura 20), a partir da qual mantém valores estáveis em torno de 0,21, até a amostra 19-142, nas amostras mais profundas é observado alta variação nos resultados.

Verificou-se a predominância do isômero 22S em detrimento do isômero 22R em todas as amostras (Figura 20). A razão $22S/(22S+22R)$ apresentou valores constantemente dentro da faixa de equilíbrio, de 0,58 em quase todas as amostras, o que é condizente com o valor de equilíbrio esperado para essa razão, entre 0,55 e 0,62 (PETERS *et al.*, 2005), esses fatores indicam que todas as amostras do intervalo estão, ou já ultrapassaram, o início da janela de geração de óleo, a catagênese (FARRIMOND *et al.*, 1996). A amostra 19-147, foi a única que apresentou um valor fora desse intervalo, 0,51.

A razão $20S/(20S+20R)$ apresentou valores constantes entorno de 0,4 de 19-130 até 19-141, o que é incoerente com os valores de equilíbrio esperados para ela,

cerca de 0,6 (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986). A partir da amostra 19-141, a 18,47 m da intrusão, com $> 1,78\%$ Ro, os valores dessa razão ficam instáveis (Figura 20).

A razão $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ apresenta-se estável, em torno de 0,60 da amostra 19-130 até 19-138 (Figura 21), o que é próximo aos valores de estabilidade esperados, 0,67 e 0,71 (SEIFERT E MOLDOWAN, 1986). É possível visualizar uma inversão de isomerização nas amostras 19-141 e 19-142 em comparação a amostra 19-138. A partir a amostra 19-147, a 6,68 m da intrusão e 3,89% Ro os valores tornam-se instáveis.

Hidrocarbonetos aromáticos possuem uma alta estabilidade térmica comparada aos hidrocarbonetos saturados e muitos dos parâmetros geoquímicos são baseados nos processos de isomerização, ou alquilação-dealquilação de compostos como fenantrenos, os quais são bastante utilizados para avaliar amostras de elevado grau de maturação (STOJANOVIĆ *et al.*, 2001; STOJANOVIĆ *et al.*, 2007; WILHELMS *et al.*, 1998). Porém alguns parâmetros que utilizam hidrocarbonetos aromáticos só podem ser utilizados em determinada faixa de maturação, por exemplo parâmetros clássicos como a razão metil fenantreno (MP1) e o índice metil fenantreno (MP2), mostram um perfil inverso em amostra de alta maturação (RADKE *et al.*, 1982).

De acordo com a literatura, a abundância e distribuição de fenantreno e seus homólogos alquilados é controlado por processos de isomerização, alquilação-dealquilação, e processos de geração e craqueamento. Entretanto, também está relacionado à origem de matéria orgânica (FAN *et al.*, 1990) e presença e composição de argilominerais na rocha (JOVANČIĆEVIĆ *et al.*, 1992; JOVANČIĆEVIĆ *et al.*, 1993). Nas amostras estudadas foi observado que ambos os parâmetros MP1 e MP2 aumentam com o aumento da maturação correspondendo até $\sim Ro$ 2,0%, porém num intervalo de Ro entre 2 e 3% se observa uma inversão nesses valores e acima de Ro 3% se verifica uma variação no parâmetro. Estas observações indicam que nas amostras mais próximas da intrusão além do processo de isomerização desses compostos há também reações de degradação química. As razões de TA(I)/TA(I+II) e DMDBTR 2,4/1,4, por sua vez, apresentam uma distribuição bastante instável em todas amostras analisadas, demonstrando que foram afetadas degradação térmica (Figura 21).

O gráfico entre as razões $Fi/n-C18$ e $Pr/n-C17$ é utilizado como ferramenta para avaliação da maturação, pois valores >1 para ambas as razões são geralmente

referentes a extratos orgânicos termicamente imaturo. Observando o gráfico da Figura 19, é visível que a grande maioria das amostras se encontram na região de matéria orgânica matura, com a exceção de duas amostras que apresentam valores >1 , 19-141 e 19-142. Da mesma forma, a constância do IPC em torno de um é indicativo de matéria orgânica matura.

As amostras mais próximas da intrusão apresentam alta variabilidade em todos os parâmetros analisados (Figuras 20 e 21). Isso pode ser resultado da degradação térmica dos compostos, que desestabiliza a proporção entre os biomarcadores, e se sobrepõe ao processo de isomerização, causando perda da linearidade com os parâmetros analisados (SIMONET *et al.*, 1981; KOLACZKOWSKA *et al.*, 1990). A distância do começo da degradação em relação a rocha intrusiva varia para cada parâmetro, com uma média em torno de 12 m.

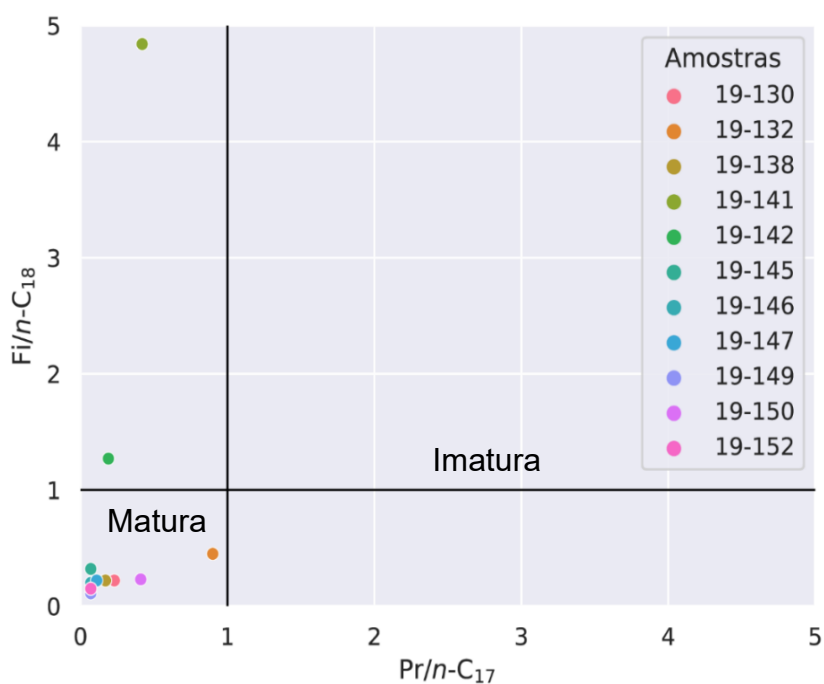


Figura 19. Gráfico de correlação entre razões $Fi/n-C_{18}$ e $Pr/n-C_{17}$ para avaliação da maturação.

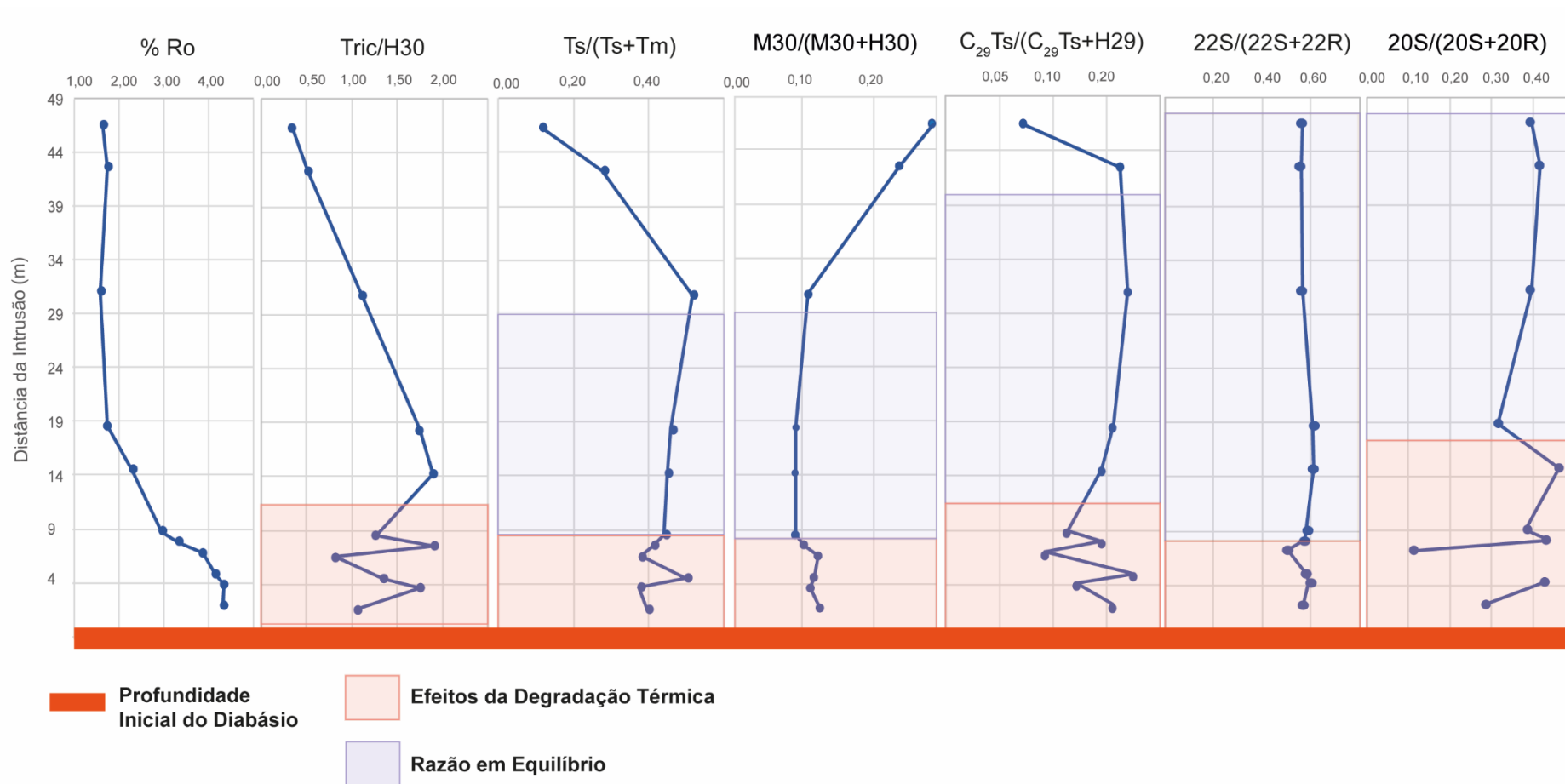


Figura 20. Variação dos valores das razões: Tric/H30, Ts/(Ts+Tm), M30/(M30+H30), $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+H29)$, 22S/(22S+22R) e 20S/(20S+20R) conforme a proximidade com a intrusão ígnea, destacando as regiões em que as razões estão em equilíbrio e em que elas estão sobre os efeitos de degradação térmica.

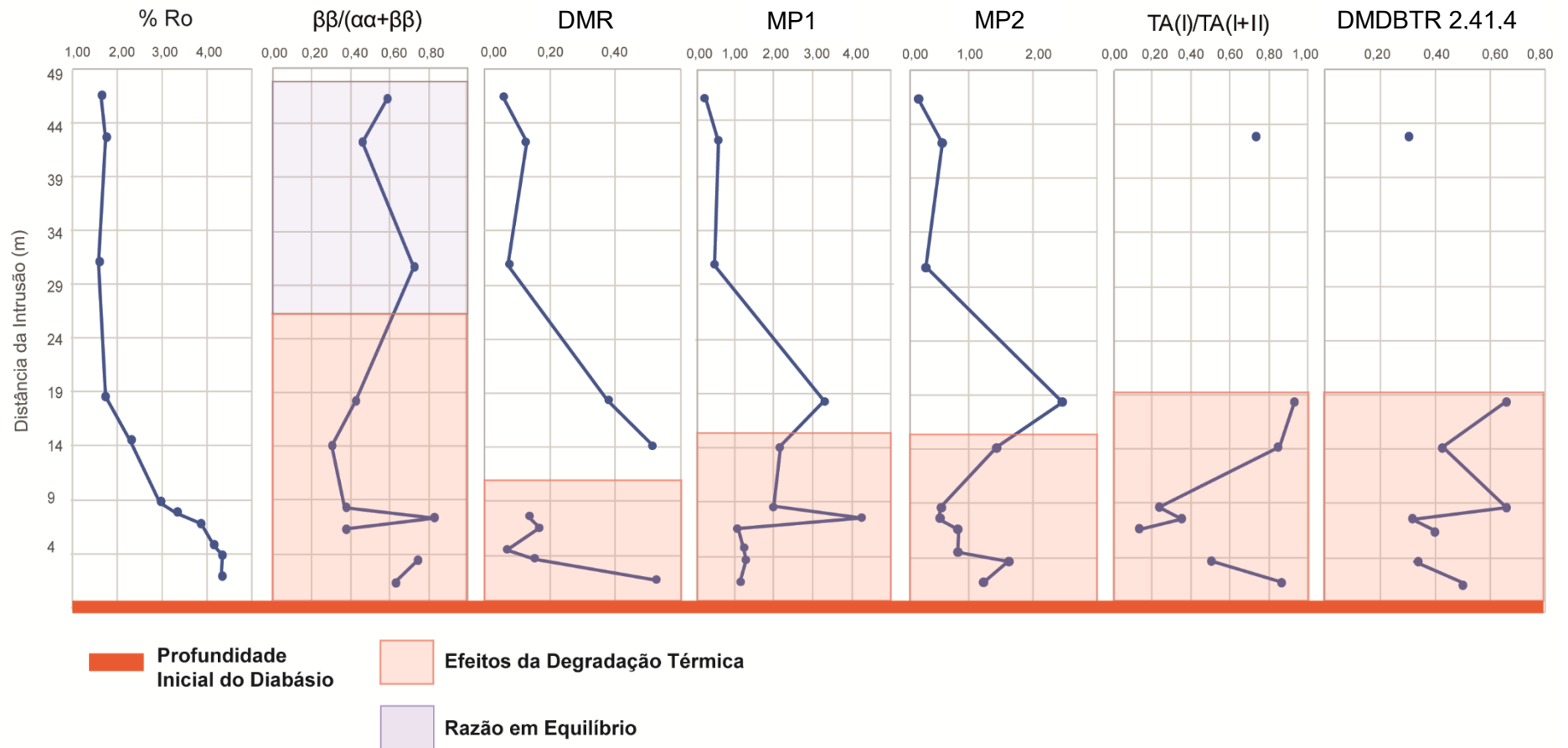


Figura 21. Variação dos valores das razões: $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, DMR, MP1, MP2, $TA(I)/TA(I+II)$ e DMDBTR 2,4/1,4 conforme a proximidade com a intrusão ígnea, destacando as regiões em que as razões estão em equilíbrio e em que elas estão sobre os efeitos de degradação térmica.

5.2 Matéria Orgânica e Paleoambiente Depositional

Todas as razões usadas para avaliação de tipo de matéria orgânica e paleoambiente deposicional foram também afetadas pela degradação termal em profundidades a partir da amostra 19-145, de modo que para avaliação desses fatores foi possível utilizar somente as amostras com mais de 14,37 m de distância da intrusão, 19-130 até 19-142, visualizadas na Figura 22. A razão Pr/Fi apresentou valores $<0,8$ em todas amostras, exceto 19-130, indicando que a deposição da matéria orgânica ocorreu em ambiente anóxico (PETERS *et al.*, 2005), a amostra 19-130 apresenta valores de 0,88 para a razão indicando uma leve diminuição na anoxia; isso também é indicado pelo o aumento da razão H34/H35 nas amostras 19-130 e 19-132, que demonstram um ambiente levemente mais óxico no topo da sucessão sedimentar em comparação a base (PETERS e MOLDOWAN, 1991).

O aumento das razões Hop/Est, bem como a diminuição da razão C27/C29 em direção ao topo da sucessão, são marcadores do aumento da sedimentação de matéria orgânica terrestre (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005), o que pode ser correlacionado com a diminuição na razão de Gam/H30, que indica uma diminuição na salinidade das águas ou estratificação do ambiente (MOLDOWAN *et al.*, 1985). Resultados similares já foram obtidos em outros estudos sobre a Fm. Irati (e.g. GAMA e RODRIGUES, 2011; REIS *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020b; NASCIMENTO *et al.*, 2021), por vezes classificados como indícios do aumento de incursões fluviais no ambiente (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Em geral, percebe-se a predominância do C27 e C29 em comparação ao C28, indicativo de que a matéria orgânica depositada tem origem planctônica-bacteriana de organismos aquáticos, com influência de matéria orgânica terrestre (HUANG e MEINSCHIN, 1979). Isso pode também ser visualizado no diagrama ternário executado pela comparação das abundâncias de C27, C28 e C29, observado na Figura 23, que indica que a deposição da matéria orgânica ocorreu em um ambiente predominantemente estuarino, com influência de matéria orgânica terrestre em algumas amostras (WAPLES e MACHIHARA, 1991; HUANG e MEINSCHIN, 1979).

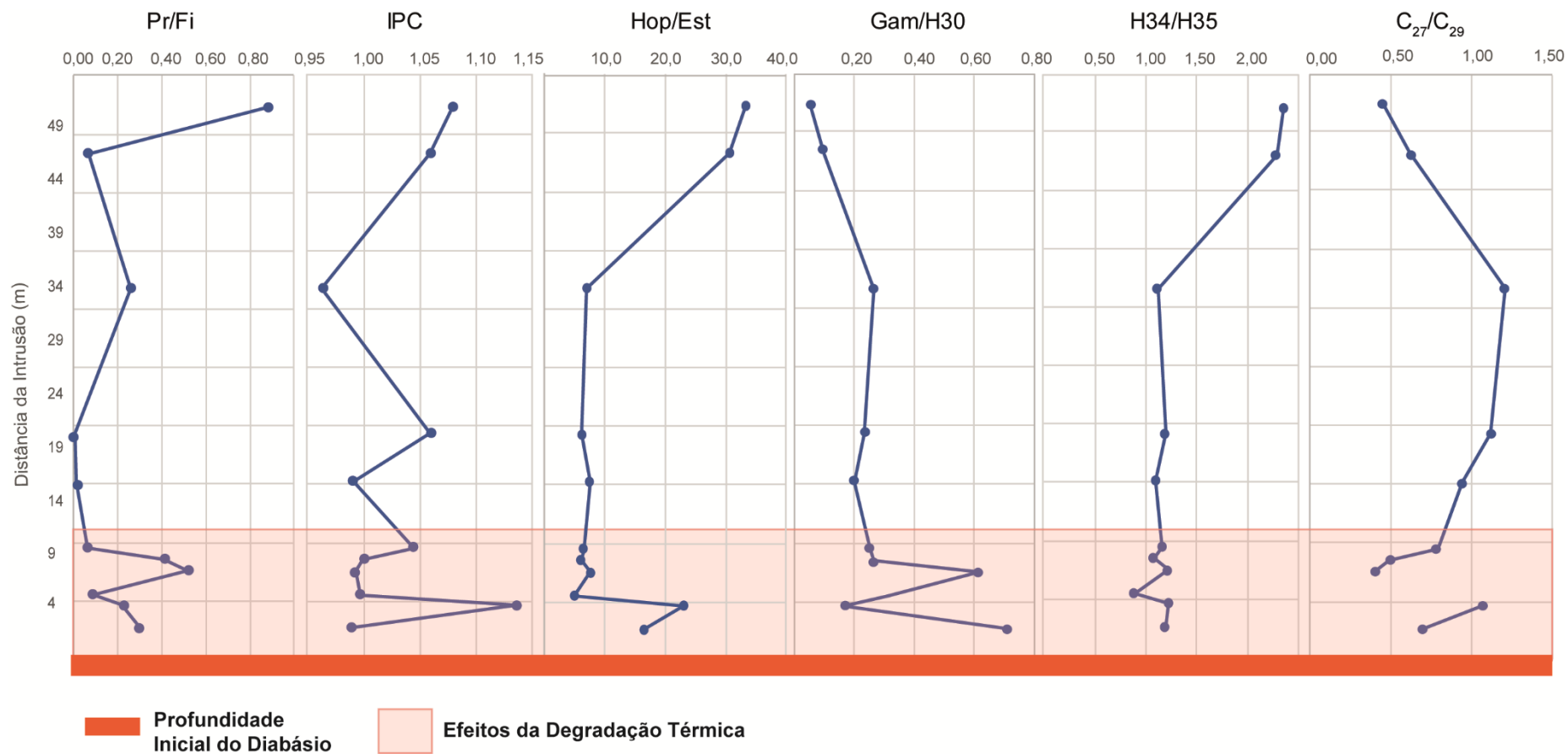


Figura 22. Variação dos valores das razões: Pr/Fi, IPC, Hop/Est, Gam/H30, H34/H35 e C27/C29 conforme a proximidade com a intrusão ígnea.

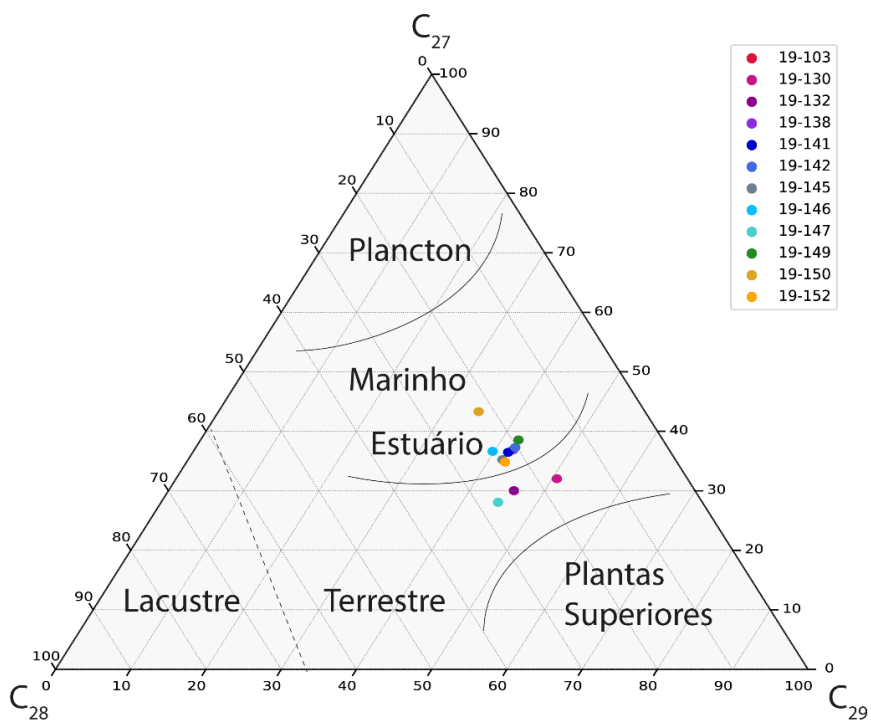


Figura 23. Diagrama ternário utilizado para interpretação paleoambiental, baseado na distribuição dos esteranos C27, C28 e C29 (WAPLES e MACHIHARA, 1991, modificado de HUANG e MEINSCHEIN, 1979).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

- Todas as amostras foram afetadas pelo calor da intrusão magmática, de forma que as amostras mais distantes da intrusão, mesmo sendo as menos maduras, já atingiram a janela de geração de óleo;
- A evolução térmica da matéria orgânica foi traçada pelos marcadores de maturação até um limite, que para umas razões foi o próprio limite estabilidade da isomerização e para outras foi o arranjo caótico causado pela degradação térmica;
- Todos os parâmetros foram afetados pela degradação térmica dos biomarcadores, gerando uma distribuição altamente variável nos resultados das amostras mais próximas da intrusão. A profundidade que apresentou os primeiros efeitos da degradação variou para cada parâmetro, com uma média aproximada de 12 m de distância da rocha intrusiva, ou seja, cerca de 1/3 da espessura da soleira (35 m);
- A respeito do paleoambiente deposicional e do tipo de matéria orgânica depositada, percebe-se um aumento da deposição de matéria orgânica de origem terrestre em direção ao topo da camada, coincidindo com uma pequena diminuição da anoxia do ambiente e na salinidade e estratificação da água.

7 REFERÊNCIAS

- AARNES, I., 2010. Sill emplacement and contact metamorphism in sedimentary basins - Local processes with global implications. Tese (Doutorado), Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo.
- AARNES, I.; SVENSEN, H.; POLTEAU, S.; PLANKE, S., 2011 Contact metamorphic devolatilization of shales in the Karoo Basin, South Africa, and the effects of multiple sill intrusions. *Chemical Geology*, v. 281, p. 181–194.
- AFONSO, J. C.; SCHMAL, M.; CARDOSO, J. N., 1994. Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil. *Fuel*, v. 73, p. 363–366.
- AMARAL, S. E., 1971. Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências e Astronomia da Universidade de São Paulo*, v. 2, p. 3–81.
- AQUINO NETO, F. R.; RESTLÉ, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G., 1982. Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Lett.*, v. 23, p. 2027-2030.
- ARAÚJO L. M., 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Tese de (Doutorado), UFRGS, v. 1, p. 45-55.
- BARBOSA, O.; GOMES, F. A., 1958. Pesquisa do petróleo na bacia do rio Corumbataí. Estado de São Paulo. DNPM, Boletim número 171, p. 1-40.
- BICCA, M. M.; KALKREUTH, W.; FREITAS, T.; OLIVEIRA, E.H.C; GENEZINI, A.F., 2020. Thermal and depositional history of Early-Permian Rio Bonito Formation of southern Paraná Basin - Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 228, 103554.
- BRAY, E.E.; EVANS, E.D.; 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, p. 2–15.
- BROOKS, J.D.; GOULD, K.; SMITH, J., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, v. 222, p. 257-259.
- CERQUEIRA, J. R.; SANTOS NETO, E. V., 1986. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: 3º Congresso Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, v. 73, p. 1–15.

- CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; TAKAYAMA, K, 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic geochemistry*, v. 26 (7), p. 483- 480.
- CHICARELLI, M. I.; AQUINO NETO, F. R.; ALBRECHT, P., 1988. Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 1955-1959.
- CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. P., 2019. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras – uma revisão. *UNESP, Geociências*, v. 38(2), p. 367-390.
- DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R., 1993. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 1039-1047.
- DIDYK, B.M.; SIMONEIT, B.R.T.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, v. 272, p. 216-222.
- EGLINTON, G.; CALVIN, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American*, v. 261, p. 32-43.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P; OURISSON, G., 1974. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. *Advances in Organic Geochemistry*, p. 245-260.
- FAN PU, PHILP, R.P., ZHENXI, L., GUANGGUO, Y., 1990. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. *Organic Geochemistry* v. 16, p. 427–435.
- FARRIMOND, P.; BEVAN, J. C.; BISHOP, A. N., 1996. Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 25(3/4), p. 149-164.
- GALUSHKIN, Y. I., 1997. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: A possible mechanism of intrusion. *Organic Geochemistry*, v. 26 (11/12), p. 645-658.
- GAMA, R.; RODRIGUES, R. 2011. Caracterização dos horizontes geradores da formação Irati através do uso dos biomarcadores na região de Herval (RS), Bacia do Paraná. 6º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás.

- GOULART, E. P.; JARDIM, N. S., 1982. Avaliação geoquímica das formações Ponta Grossa e Irati - Bacia do Paraná. In: (Ed.). Geologia da Bacia do Paraná - reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos. São Paulo: Paulipetro/CESP/IPT. p.41-74.
- GRICE, K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I., 2000. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Organic Geochemistry*, v. 31 (1), p. 67–73.
- HACHIRO J., 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese (doutorado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196 p.
- HANSON, R.B.; BARTON, M.D., 1989. Thermal development of low-pressure metamorphic belts — results from two-dimensional numerical-models. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, v. 94 (B8), p. 10363–10377
- HECKMANN, J. R.; LANDAU. L.; GONÇALVES, F. T. T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, D. A., 2011. Avaliação Geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. *Química Nova*, v. 34 (8), p. 1328-1333.
- HEDBERG, H. D., 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bulletin*, v. 52, p. 736–750.
- HOLANDA, W.; BERGAMASCHI, S.; SANTOS, A. C.; RODRIGUES, R.; BERTOLINO, L. C., 2018. Characterization of the Assistência Member, Irati Formation, Paraná Basin, Brazil: organic matter and mineralogy. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 3 (1), p.36-45.
- HOLANDA, W.; SANTOS, A. C.; NOGUEIRA, C. C.; BERGAMASCHI, S.; RODRIGUES, R.; JONES, C.; COSTA, D. F.; BASTOS, L. H.; BERTOLINO, L. C., 2020. Effects of Igneous Intrusion on the Organic Content of Irati Formation, Paraná Basin, in Sapopema (PR). *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, v. 43 (4), p. 293-301.
- HOLZ M.; FRANÇA A. B.; SOUZA P. A.; IANNUZZI, R.; ROHN, R., 2010. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 29 (2), p. 381-399.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHEN W., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 739-745.
- HUNT, J. M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, Second Edition. W.H. Freeman and Company. 743 p.

- JOVANČIĆEVIĆ, B; VITOROVIĆ, D.; SABAN, M.; WEHNER, H., 1992. Evaluation of the effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens. *Organic Geochemistry*, v. 18(4), p. 511–519.
- JOVANČIĆEVIĆ, B; VUČELIĆ, D.; SABAN, M.; WEHNER, H.; VITOROVIĆ, D.. 1993. Investigation of the catalytic effects of indigenous minerals in the pyrolysis of Aleksinac oil shale substrates: Steranes, triterpanes and triaromatic steroids in the pyrolysates. *Organic Geochemistry*, v. 20(1), p. 69–76.
- KOLACZKOWSKA, E., SLOUGUI, N.E., WATT, D.J., MARUCA, R.E., MOLDOWAN, J.M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α -and 17 β -hopanes using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, v. 16, p. 1033–1038.
- KRUGE, M. A.; HUBERT, J. F.; AKES, R. J.; MERINEY, P. E., 1990. Biological markers in Lower Jurassic synrift lacustrine black shales, Hartford basin, Connecticut, U.S.A. *Org. Geochem*, v. 15, p. 281-289.
- KUNRATH, R. F. 2019. Influência térmica de soleiras ígneas no resultado de razões isotópicas do oxigênio e do carbono em carbonatos - um exemplo no Membro Assistência da Formação Irati (Bacia do Paraná). Dissertação (Mestrado), UFRGS, Porto Alegre, 73 p.
- LAVINA, E. L., 1991. Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná. Tese (Doutorado), UFRGS, Porto Alegre.
- LISBOA, A. C., 2006. Caracterização geoquímica orgânica dos folhelhos Neopermianos da formação Irati- borda leste da Bacia do Paraná. Dissertação (Mestrado), UFRJ, Rio de Janeiro, 174p.
- MABECUA, F. J., 2018. Avaliação do potencial para shale gas e shale oil dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, centro-oeste do Brasil. Dissertação (Mestrado), USP, São Paulo, 180p.
- MACKENZIE A. S.; PATIENCE R. L.; MAXWELL J. R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris Basin France I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1709-1721.
- MACKENZIE, A. S., 1984. Applications of Biological makes in petroleum geochemistry. *Advances in Petroleum Geochemistry*, v. 1, p. 115-214.

- MAGOON, L.B; Dow, W.G., 1994. The Petroleum System. The Petroleum System— From Source to Trap. AAPG Memoir, v. 60, p. 3-24.
- MARASCHIN, A. J.; RAMOS, A. S., 2015. Breve abordagem histórica sobre o potencial energético dos folhelhos da Formação Irati (Bacia do Paraná) no estado do Rio Grande do Sul. Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul, v. 25, p. 174-183.
- MARTINS, C. M. S.; CERQUEIRA, J. R.; RIBEIRO, H. J. P. S.; GARCIA, K. S.; SILVA, N. N.; QUEIROZ, A. F. S., 2020a. Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Paraná Basin, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 100, 102559.
- MARTINS, L. L.; SCHULZ, H.; RIBEIRO, H. J. P. S.; NASCIMENTO, C. A.; SOUZA, E. S.; CRUZ, G. F., 2020b. Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). Organic Geochemistry, v. 140, 103958.
- MELLO, M. R.; GAGHANONE, P. C.; BRASSEL, S. C.; MAXWELL, J. R., 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils. Marine and Petroleum Geology, v. 5, p. 205-223.
- MILANI, E. J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Tese (Doutorado), UFRGS, Porto Alegre.
- MILANI, E.J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B., 2007. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 15 (2), p. 265-287.
- MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V., 1998. Brazilian Geology Part 1: the Geology of Paleozoic Cratonic Basins and Mesozoic Interior Rifts of Brazil. AAPG International Conference and Exhibition, Rio 98, Short Course Notes, Rio de Janeiro, Brasil.
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. AAPG Bulletin, v. 69, p. 1255-1268.
- MOLDOWAN, J. M.; SUNDARARAMAN, P.; SEHOELL, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the

- Lower Toarcian of SW-Germany. In *Advances in Organic Geochemistry*, p. 915-926.
- NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F.; BETANCOURT, R.H.S.; VERDUGO, D.R.H.; MACHADO, F.B., 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Geociências*, UNESP, v.21(1/2), p.15-32.
- NASCIMENTO, C. A.; SOUZA, E. S.; MARTINS, L. L.; RIBEIRO, H. J. P. S. R., SANTOS, V. H., RODRIGUES, R., 2021. Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers. *Marine and Petroleum Geology*, v. 126, 104917.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. 1982. Predictive microbial biochemistry - from molecular fossils to procaryotic membranes. *TIBS*, p. 236-239.
- PATIENCE, R. L.; YON, D. A.; RYBACK, G; MAXWELL J.R., 1980. Acyclic isoprenoid alkanes and geochemical maturation. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, p. 287-293.
- PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M., 1991. Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum. *Organic Geochemistry*, v. 17, p. 47-51.
- PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.
- PETERS, K. E., 2000. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry*, v. 31, p. 497-507.
- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M., 2005. *The Biomarker Guide 2: Biomarkers and Isotopes*. Cambridge University Press, New York.
- QUADROS, L. P., 1976. Efeito das Intrusões Ígneas de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 19 (3), p. 139-155.
- RADKE, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advances in Petroleum Geochemistry*, p. 141–207.
- RADKE, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, v. 5, p. 224 – 236.

- RADKE, M.; WELTE, D. H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic Geochemistry*, p. 224–237.
- RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H., 1982. Geochemical study of a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 1-10.
- RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, v. 10, p. 51-63.
- REIS, D. E.; RODRIGUES, R.; MOLDOWAN, J. M.; JONES, C. M.; BRITO, M.; DA COSTA CAVALCANTE, D.; PORTELA, H. A., 2018. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (lower permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). *Marine and Petroleum Geology*, v. 95, p. 110–138.
- ROCHA, Y. S.; MENDONÇA FILHO, J. G.; COUTINHO, L. F. C., 2011. Caracterização geoquímica em uma seção da Formação Irati na porção norte da Bacia do Paraná e avaliação do efeito térmico provocado pela intrusão de rochas ígneas. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRJ, 26p.
- ROCHA-CAMPOS, A. C.; BASEI, M. A. S.; NUTMAN, A. P.; SANTOS, P. R.; PASSARELLI, C. R.; CANILE, F. M.; ROSA, O. C. R.; FERNANDES, M. T.; SANT'ANA, H.; VEROSLAVSKY, G., 2019. U-Pb Zircon Dating of Ash Fall Deposits from the Paleozoic Paraná Basin of Brazil and Uruguay: A Reevaluation of the Stratigraphic Correlations. *Journal of Geology*, v. 172 (2), p. 167-182.
- SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L.; OLIVEIRA, C.G.; ALVARENGA, C.J.S.; ANJOS, C.W.D. DOS; GUIMARÃES, E.D.; OLIVEIRA, F.B., 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 28, p. 14–24.
- SANTAROSSA, A. Avaliação do potencial gerador CBM (CoalbedMethane) da Formação Rio Bonito no poço CBM002-ST-RS, Jazida de Santa Terezinha (Osório - RS), Permiano da Bacia do Paraná. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 79p.
- SANTOS, R. V.; SOUZA, P. A.; ALVARENGA, C. J. S.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M.; OLIVEIRA, C. G.; ARAÚJO, L. M., 2006. Shrimp U-Pb Zircon dating and palinology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research, Osaka*, v. 9, p. 456-463.

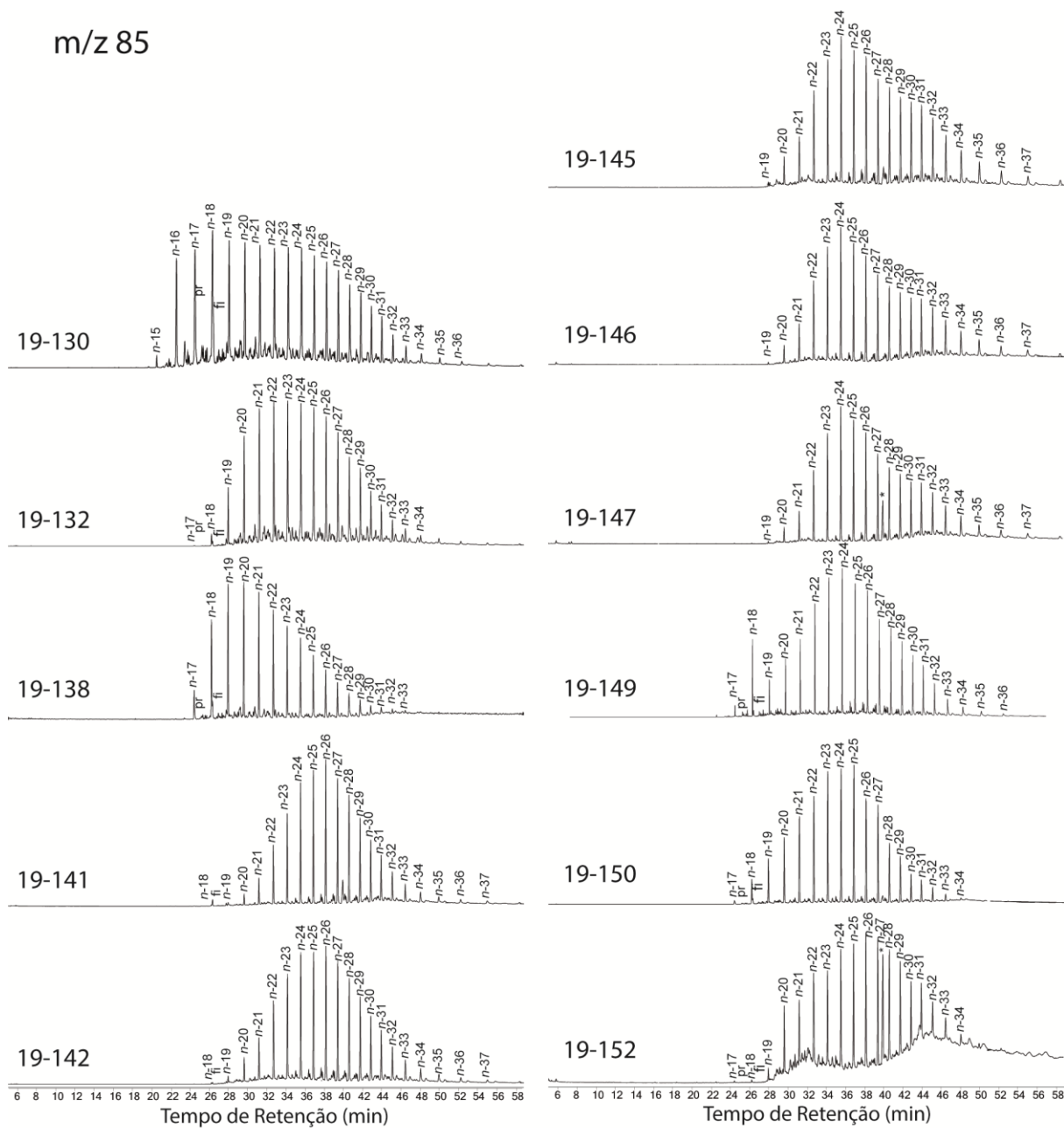
- SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28.
- SEIFERT W. K.; MOLDOWAN, J. M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 77-95.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, p. 229-237.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M., 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v. 24, p. 261-290.
- SIMONEIT, B.R.T., BRENNER, S., PETERS, K.E., KAPLAN, I.R., 1981. Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusion in the eastern Atlantic. Part II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45 (9), p. 1581–1602.
- STOJANOVIĆ, K.; JOVANČIĆEVIĆ, B.; VITOROVIĆ, D.; GOLOVKO, J.; PEVNEVA, G.; GOLOVKO, A.K., 2007. Hierarchy of maturation parameters in oil-source rock correlations. Case study: Drmno depression, Southeastern Pannonian Basin, Serbia and Montenegro. *Organic Geochemistry*, v. 55(3/4), p. 237–251.
- STOJANOVIĆ, K., JOVANČIĆEVIĆ, B., PEVNEVA, G.S., GOLOVKO, J.A., GOLOVKO, A.K., PFENDT, P., 2001. Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool. *Organic Geochemistry*, v. 32(5), p. 721–731.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- VOLKMAN, J. K.; MAXWELL, J. R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (ed. R. B. Johns), p. 1– 42.
- WAPLES, D. W.; MACHIYARA, 1991. *Biomarker for Geologist - A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. American Association of Petroleum Geologists. *Methods in Exploration Series*, v. 9, 91 p.
- WILHELMS, A.; TELNÆS, N.; STEEN, A.; AUGUSTSON, J., 1998. A quantitative study of aromatic hydrocarbons in a natural maturity shale sequence - the 3-methylphenanthrene/retene ratio, a pragmatic maturity parameter. *Organic Geochemistry*, v. 29(1/3), p. 97–105.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Biomarcadores	Abreviação	Fórmula
Terpano Tricíclico C19	Tr19	C19H34
Terpano Tricíclico C20	Tr20	C20H36
Terpano Tricíclico C21	Tr21	C21H38
Terpano Tricíclico C23	Tr23	C23H42
Terpano Tricíclico C24	Tr24	C24H44
Terpano Tricíclico C25 (22R-22S)	Tr25	C25H46
Terpano Tricíclico C26(22R-22S)	Tr26	C26H48
Terpano Tricíclico C28 (22R-22S)	Tr28	C28H52
Terpano Tricíclico C29 (22R-22S)	Tr29	C29H54
Terpano Tricíclico C30 (22R-22S)	Tr30	C30H56
18 α (H)-22-29-30-trisnorhopano	Ts	C27H46
17 α (H)-22-29-30-trisnorhopano	Tm	C27H46
17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano	H28	C28H48
17 α , 21 β (H)-30-norhopano	H29	C29H50
18 α (H)-30-norneohopano	C29Ts	C29H50
17 β , 21 α (H)-30-normoretano	M29	C29H50
17 α , 21 β (H)-hopano	H30	C30H52
17 β , 21 α (H)-hopano (moretano)	M30	C30H52
17 α , 21 β (H)-homohopano (22S-22R)	H31	C31H54
17 α , 21 β (H)-bishomohopano (22S-22R)	H32	C32H56
17 α , 21 β (H)-trishomohopano (22S-22R)	H33	C33H58
17 α ,21 β (H)-tetrakishomohopano (22S-22R)	H34	C34H60
17 α , 21 β (H)-pentakishomohopano (22S-22R)	H35	C35H62
Gamacerano	Gam	C30H52
5 α , 14 α , 17 α -colestano 20S	C27aaaS	C27H48
5 α , 14 β , 17 β -colestano 20R	C27abbR	C27H48
5 α , 14 β , 17 β -colestano 20S	C27abbS	C27H48
5 α , 14 α , 17 α -colestano 20R	C27aaaR	C27H48
5 α , 14 α , 17 α -ergostano 20S	C28aaaS	C28H50
5 α , 14 β , 17 β -ergostano 20R	C28abbR	C28H50
5 α , 14 β , 17 β -ergostano 20S	C28abbS	C28H50
5 α , 14 α , 17 α -ergostano 20R	C28aaaR	C28H50
5 α , 14 α , 17 α -estigmastano 20S	C29aaaS	C29H52
5 α , 14 β , 17 β - estigmastano 20R	C29abbR	C29H52
5 α , 14 β , 17 β - estigmastano 20S	C29abbS	C29H52
5 α , 14 α , 17 α -estigmastano 20R	C29aaaR	C29H52

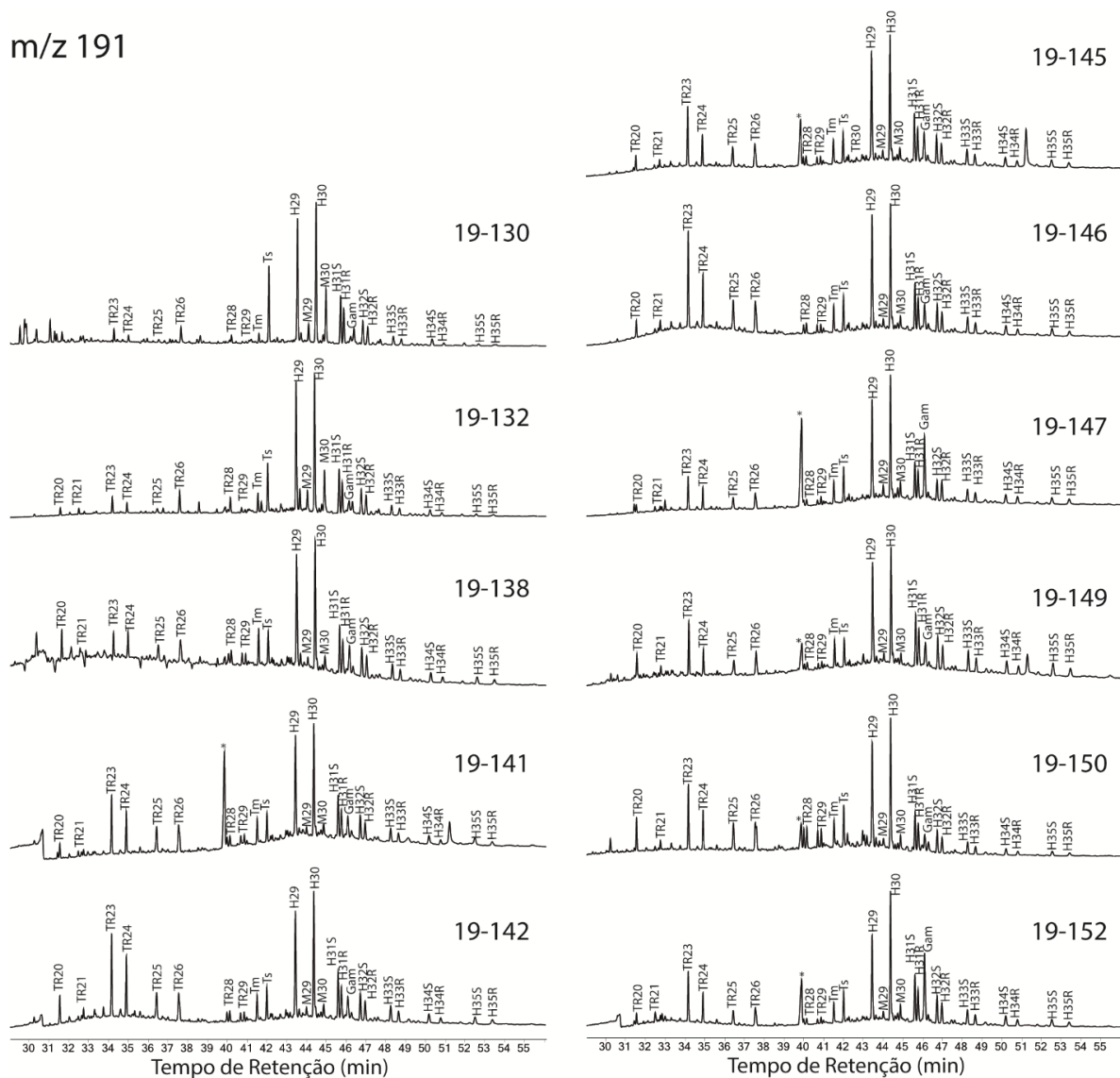
APÊNDICE 2



Cromatograma de massas do íon m/z 85 para análise do perfil de n -alcanos.

APÊNDICE 3

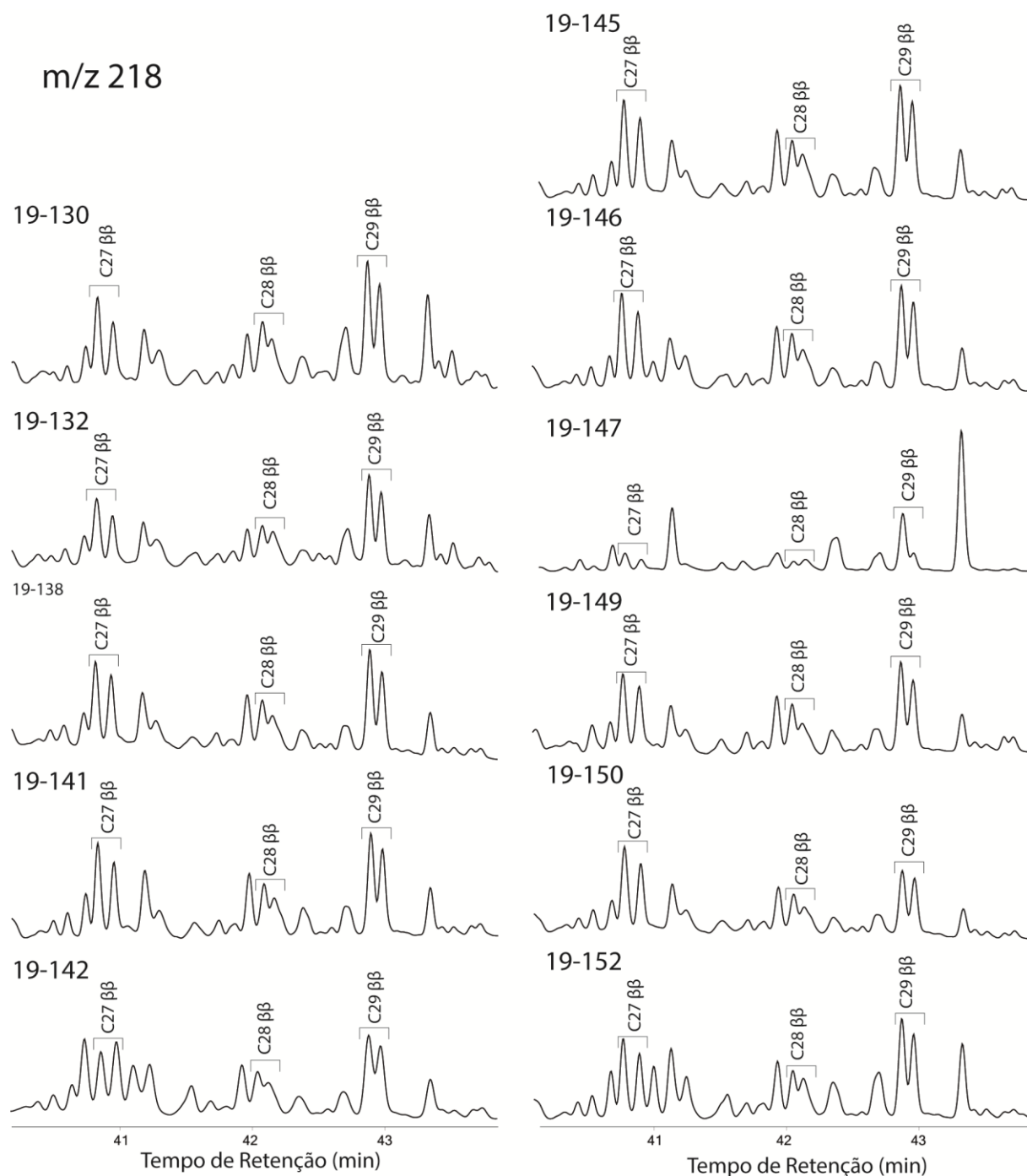
m/z 191



* contaminação

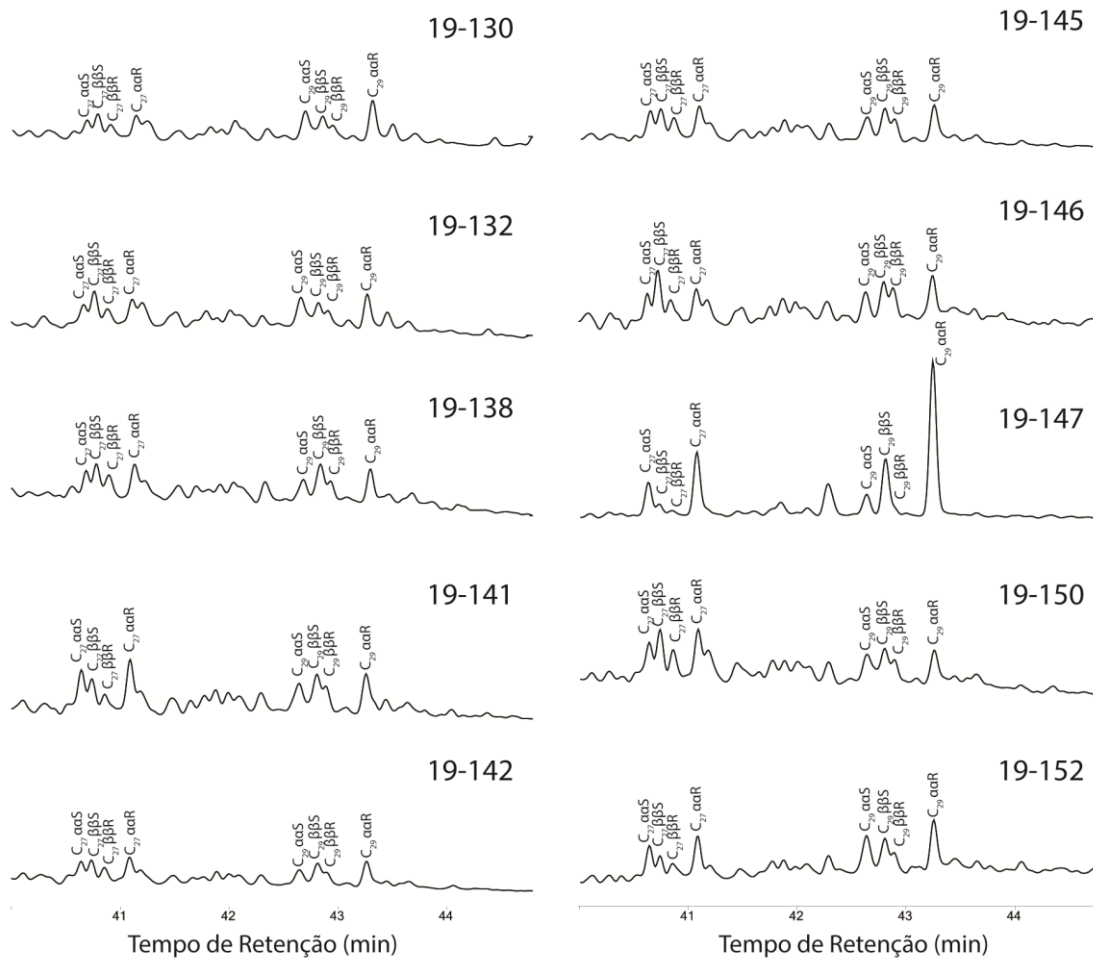
Cromatograma de massas do íon m/z 191 para análise do perfil de terpanos.

APÊNDICE 4



Cromatograma de massas do íon m/z 218 para análise do perfil de esteranos.

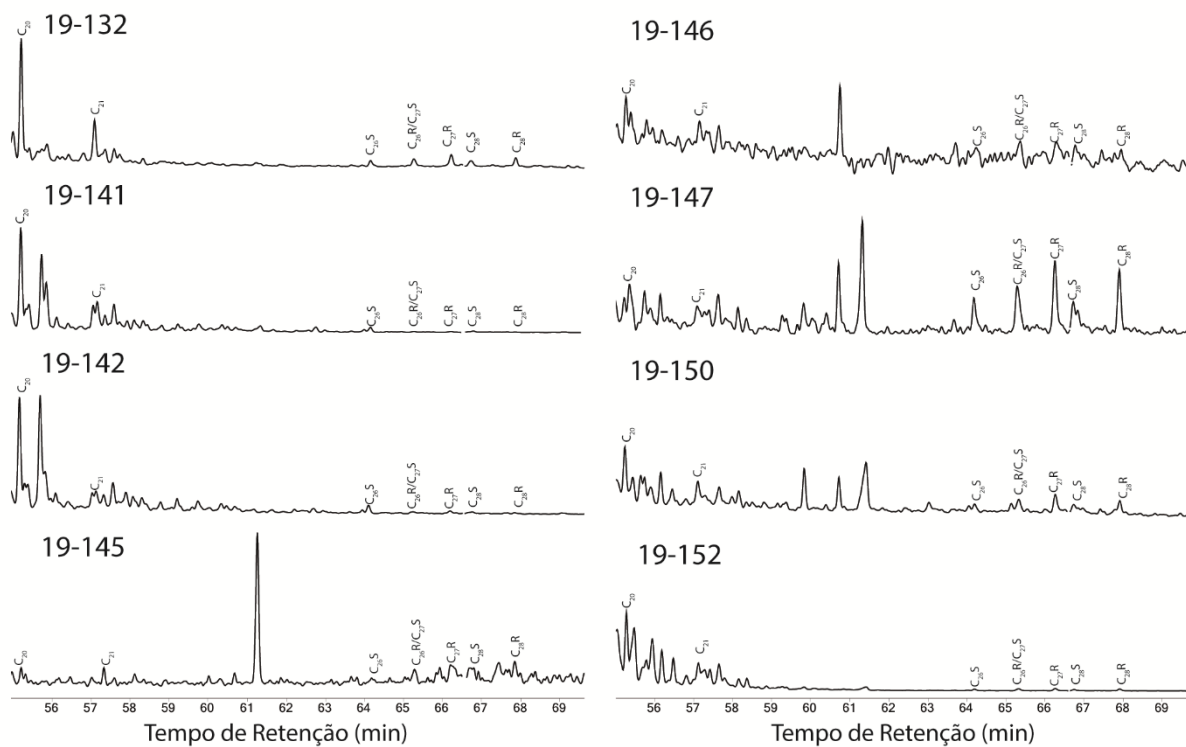
APÊNDICE 5

 m/z 217

Cromatograma de massas do íon m/z 217 para análise do perfil de esteranos.

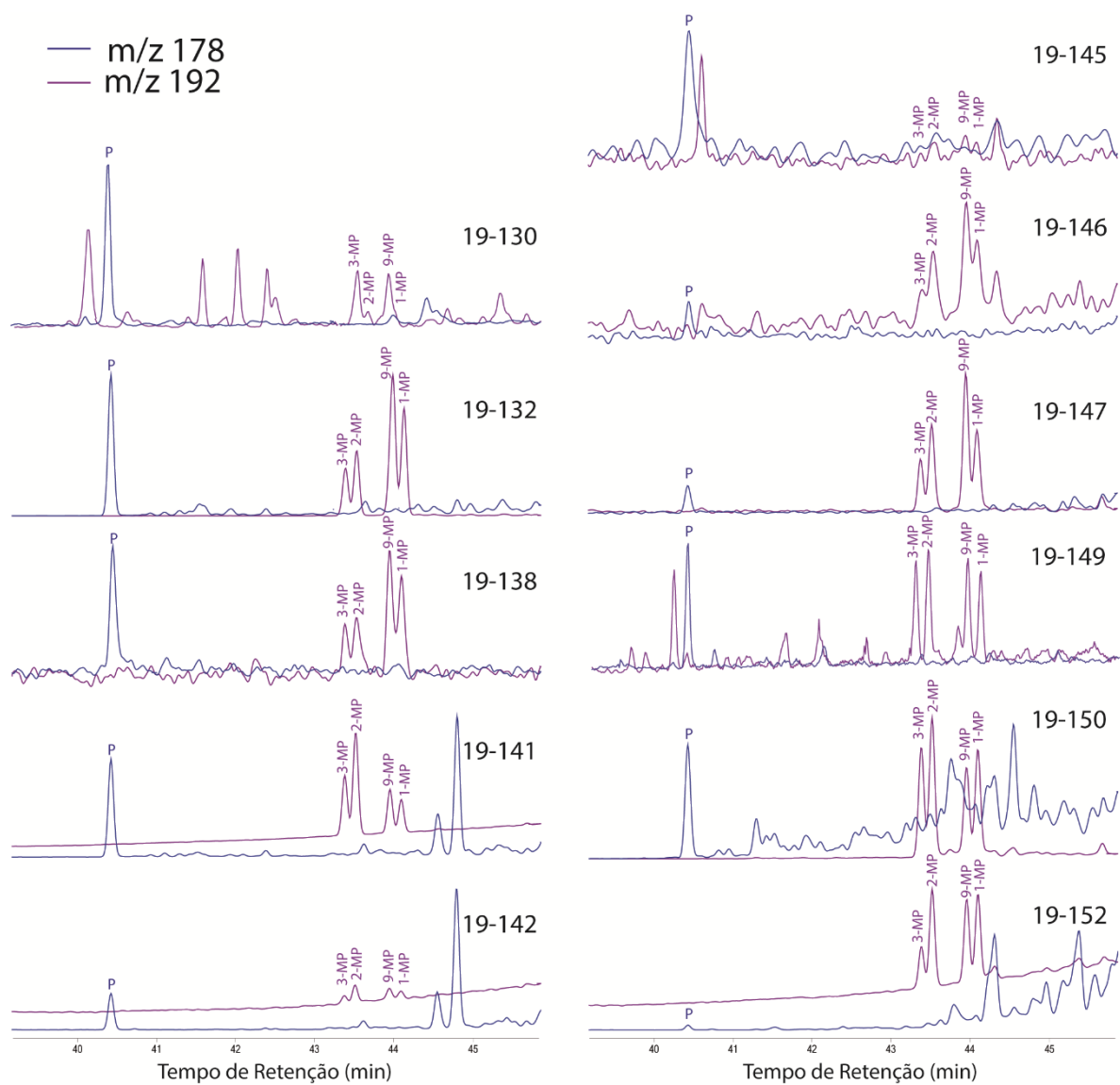
APÊNDICE 6

m/z 231



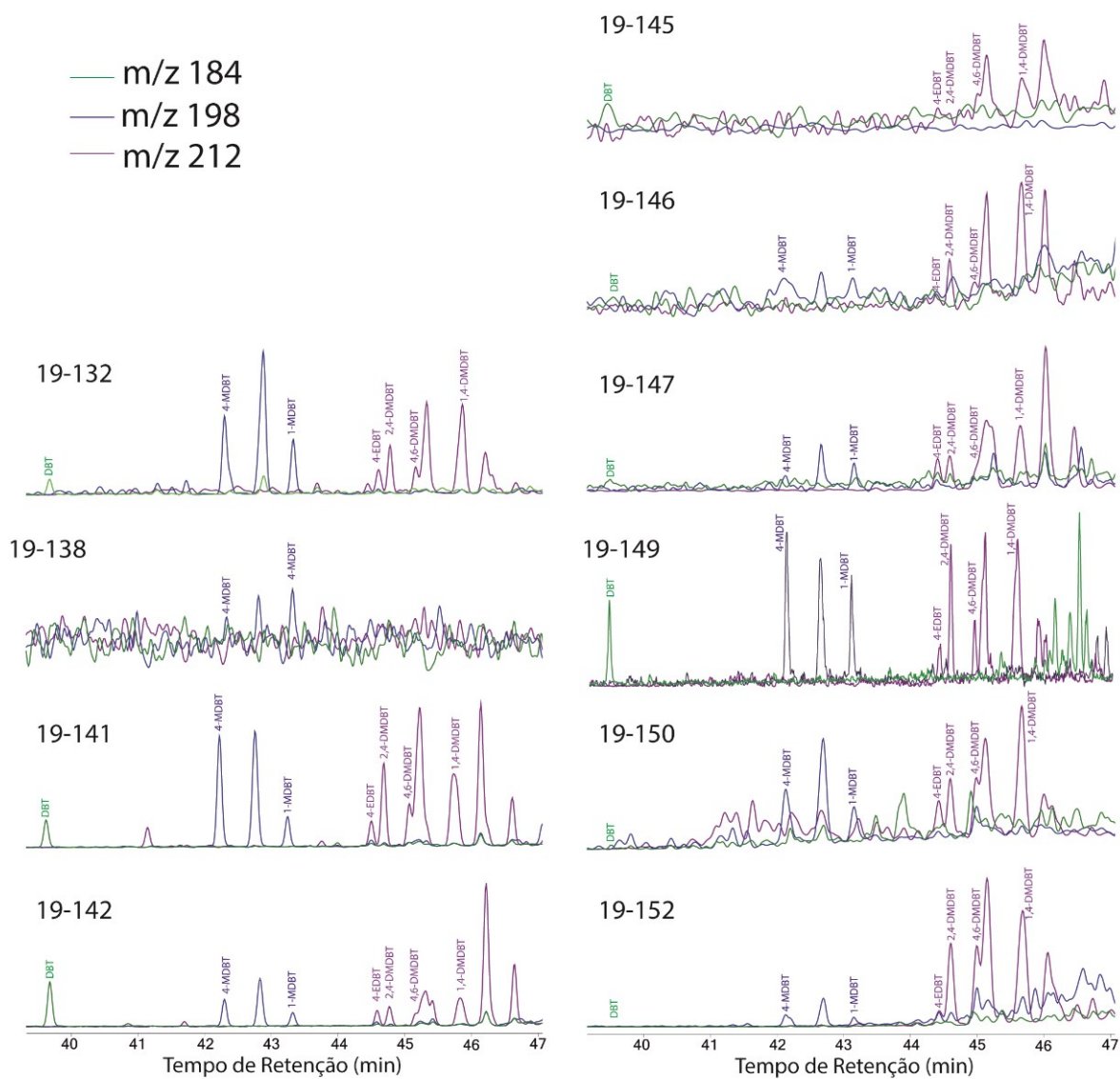
Cromatograma de massas do íon m/z 231 para análise do perfil de esteróides triaromáticos.

APÊNDICE 7



Cromatograma de massas dos íons m/z 178 e 192 para análise do perfil de fenantreno e metilfenantreno, respectivamente.

APÊNDICE 8



Cromatograma de massas dos íons m/z 184, 188 e 212 para análise do perfil de dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados.