



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:  
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE**

**CINTIA MAYRA SANTOS MARTINS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DE INTRUSÕES DE DIABÁSIO SOBRE O  
QUEROGÊNIO PRESENTE EM AMOSTRAS DE FOLHELHOS NEGROS  
COLETADAS EM AFLORAMENTOS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO),  
BACIA DO PARANÁ-BRASIL**

Salvador

2018

CINTIA MAYRA SANTOS MARTINS

AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DE INTRUSÕES DE DIABÁSIO SOBRE O  
QUEROGÊNIO PRESENTE EM AMOSTRAS DE FOLHELHOS NEGROS COLETADAS  
EM AFLORAMENTOS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO), BACIA DO PARANÁ-  
BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, da  
Universidade Federal da Bahia, como requisito para a  
obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e  
Ambiental

Orientador: Prof. Antônio Fernando de Souza Queiroz

Coorientador: Prof. José Roberto Cerqueira

Salvador

2018

**CINTIA MAYRA SANTOS MARTINS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DE INTRUSÕES DE DIABÁSIO SOBRE O QUEROGÊNIO PRESENTE EM AMOSTRAS DE FOLHELHOS NEGROS COLETADAS EM AFLORAMENTOS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO), BACIA DO PARANÁ-BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 27 de abril de 2018.

**Banca Examinadora**

---

Antônio Fernando de Souza Queiroz (Orientador)

Doutor em Geologia/ Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur de Estrasburgo-França.

Instituto de Geociências (IGEO)/Universidade Federal da Bahia (UFBA)

---

Eugênio Vaz dos Santos Neto (CENPES)

Doutor em Geoquímica pela Indiana University, IU Bloomington, Estados Unidos.

Petrobras/CENPES

---

Karina Santos Garcia (UFBA)

Doutora em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, UFF, Brasil.

Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/ Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Salvador  
2018

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu maravilhoso Deus que, com sua bondade, vem fornecendo o meu caminho na busca da minha profissão. Agradeço também à minha família pelo apoio e fé no meu potencial em todos os momentos da minha vida, em especial a minha filha, meus pais, meu esposo e minha irmã.

Agradeço de coração ao meu Orientador, Prof. Antônio Fernando de Souza Queiroz, e ao meu Coorientador, Prof. José Roberto Cerqueira, por acreditarem neste trabalho e me ajudar constantemente com apoio, conselhos e orientação.

Ao Prof. Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro pela dedicação em campo, pela orientação durante todo o trabalho e pela disposição sempre em ajudar.

Agradecimentos especiais também aos Professores Olívia Maria Cordeiro de Oliveira, Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa, Jefferson Mortatti, Ícaro Andrade Moreira, Eliane Soares de Souza e Joil José Celino, pela orientação acadêmica e pelos conhecimentos compartilhados.

Agradeço também aos estudantes de Iniciação Científica que compartilharam de momentos tão estimáveis nesses anos de pesquisa: Neiva e Luciele; e aos estagiários Diego e Rafael, principalmente pelo apoio em campo.

Agradeço aos meus amigos Jessica, Marcos, Lucas, Iasmine, Ana Clara, Isana, Camila, Deco, Mariana, Evelin e Carlito pelo apoio, pelas discussões científicas, pela grande amizade e carinho. O apoio de cada um de vocês foi muito valioso nessa jornada!

Agradecimentos a toda equipe do NEA/LEPETRO: Karina, Gisele, Ilene, Jorginho, Juci, Carol, Danusia, Ruy, Sarah, Regina, Jean, Cícero, Alex, Naná, Adriana, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado; à Shell/BG Brasil pelo apoio financeiro através do “Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento” com a ANP, no âmbito do Programa GEOQPETROL; ao NEA/LEPETRO e ao CENA (USP), pelo apoio nas análises laboratoriais.

Obrigada a todos!

## RESUMO

O presente trabalho faz parte do projeto intitulado “Calibração de Parâmetros Ópticos e Moleculares de Maturação de Rochas Geradoras Não Convencionais” pertencente ao Programa: Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA) – GEOQPETROL”, que teve apoio financeiro da Shell/BG Brasil, através do “Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento” com a ANP, no âmbito do Programa GEOQPETROL - Convênio BG E&P Brasil Ltda. - UFBA - FAPEX. A Bacia do Paraná está situada na porção centro-leste da América do Sul e apresenta uma área de 1.100.000Km<sup>2</sup> em território brasileiro. Nessa bacia ocorrem folhelhos do Permiano pertencentes à Formação Irati, enriquecidos em matéria orgânica e propícios à geração de hidrocarbonetos. Em algumas regiões esses folhelhos atingiram a maturação térmica por influência de um fluxo de calor causado pelas intrusões ígneas associadas ao magmatismo da Formação Serra Geral. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito térmico de intrusões de diabásio em folhelhos negros da Formação Irati, borda Leste, Bacia do Paraná. Foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), enxofre total (S) e pirólise Rock-Eval, em 51 amostras coletadas em afloramentos da Formação Irati contendo intrusões (pedreira Partezani) e com ausência das mesmas (pedreira Amaral Machado). Os resultados dessas análises permitiram reconhecer também, mudanças acentuadas nos tipos de matéria orgânica em razão das condições paleoambientais. O afloramento da pedreira Amaral Machado apresenta maior teor de COT, excelente potencial gerador de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>) e querogênio tipo I. Essa situação, entretanto, não é verificada para as amostras do topo desse mesmo afloramento, que mudam abruptamente suas características composicionais para baixo teor de COT, matéria querogênio tipo IV, indicando um ambiente óxico. Nos pontos de coleta onde há influência térmica de intrusões ígneas (pedreira Partezani), as amostras mostram baixos teores de COT, baixo potencial gerador de hidrocarbonetos e querogênio tipo IV depletado em hidrogênio devido à elevada alteração causada pelas intrusões de diabásio. Os valores da razão gamacerano/gamacerano + C<sub>30</sub> hopano e as relações Pr/Ph sugerem condições de ambiente anóxico a óxico. As análises de isótopos estáveis de carbono e as distribuições de biomarcadores saturados, aromáticos, com base nas razões: hopanos/esteranos, TPP/TPP+Dia, gamacerano/(gamacerano + C<sub>30</sub> hopano), reteno/cadaleño, reteno/9-MF (metilfenantreno) e da distribuição de esteranos regulares, junto com a distribuição de n-alcanos e isoprenóides fornecem evidências de que a composição da matéria orgânica nos afloramentos é de origem marinha, exceto no topo da pedreira Amaral Machado que relata o *input* de matéria orgânica terrestre durante a deposição dos folhelhos da Fm. Irati. As análises de palinofácies confirmam os dados de biomarcadores de que a composição orgânica é predominantemente de matéria orgânica marinha (matéria orgânica amorfa - MOA), exceto para as amostras do topo da pedreira Amaral Machado, que são compostas principalmente por matéria orgânica terrestre (fitoclastos - derivada de vegetais superiores). Esses resultados sugerem mudanças paleoclimáticas, marinha nesse ambiente. Os resultados de biomarcadores das razões de isomerização 20S/(20S+20R), αββ/(αββ+ααα), 22S/22S+22R, Ts/(Ts+Tm) e Hop/(Hop+M) e as razões dos esteroides monoaromáticos e triaromáticos indicaram evolução térmica correspondente à janela de geração de óleo para os extratos situados na pedreira Partezani, não apresentando correlação com os parâmetros ópticos de ICE que caracterizou zona senil (supermaturo) devido ao calor das intrusões de diabásio encontradas naquela pedreira, sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados. Na pedreira Amaral Machado os parâmetros de evolução térmica indicaram imaturidade.

**Palavras chave:** Formação Irati, geoquímica do petróleo, intrusões ígneas, biomarcadores, maturidade térmica, Bacia do Paraná.

## ABSTRACT

The present work is part of Project entitled "Calibration of Optical and Molecular Parameters of Maturation of Non-Conventional Generating Rocks" belonging to the Program: Formation of the Center of Excellence in Petrochemical Geochemistry of the Institute of Geosciences of the Federal University of Bahia (UFBA) - GEOQPETROL ", financed by BG-SHELL Brasil, through the agreement BG E & P Brazil Ltda – UFBA - FAPEX. The Paraná Basin is located in the center-east portion of South America and has an area of 1,100,000 km<sup>2</sup> in Brazilian territory. In this basin there are shales of the Permian, belonging to Irati Formation, enriched in organic matter and propitious to the generation of hydrocarbons. In some regions these shales reached thermal maturation by influence of a heat flux caused by the igneous intrusions associated with the magmatism of the Serra Geral Formation. The objective of this work is to evaluate the thermal effect of diabase intrusions on black shales of the Irati Formation, East border, Paraná Basin. Total organic carbon (TOC), total sulfur (S) and rock-Eval pyrolysis were analyzed in 51 samples collected in Irati Formation outcrops containing intrusions (Partezani quarry) and with absence of them (Amaral Machado quarry). The results of these analyzes allowed to recognize also, marked changes in the types of organic matter due to the paleoenvironmental conditions. The samples collected in the Amaral Machado quarry have higher TOC content, excellent hydrocarbon potential (S<sub>2</sub>) and type I kerogen. However, the top samples of this same outcrop, abruptly change their compositional characteristics downwards COT content, type IV kerogen, indicating an oxic environment. At the collecting points where there is thermal influence of igneous intrusions (Partezani quarry), the samples show low TOC, low hydrocarbon potential and kerogen type IV depleted in hydrogen due to the high change caused by diabase intrusions. The values of gammacerane/(gammacerane + C<sub>30</sub> hopane) ratio and Pr/Ph ratios suggest anoxic to oxic environment conditions. Stable carbon isotope analyses and the distributions of saturated, aromatic biomarkers based on the hopane/sterane, TPP/TPP+Dia, gammacerane/(gammacerane + C<sub>30</sub> hopane), retene/cadalene, retene/9-MF( methylphenanthrene) and the distribution of regular sterols along with the distribution of n-alkanes and isoprenoids provide evidence that the composition of the organic matter in the outcrops is of marine origin, except at the top of the Amaral Machado quarry that reports the input of terrestrial organic matter during the deposition of Irati Fm shales. The palynofacies analyses confirm the biomarkers data that the organic composition is predominantly marine organic matter (amorphous organic matter - AOM), except for samples from the top of the Amaral Machado quarry, which is composed mainly of continental organic matter (phytoclads - derived of higher vegetables). These results suggest paleoclimatic changes, marine in this environment. The results of biomarkers of 20S/(20S + 20R),  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ , 22S/22S+22R, Ts/(Ts+Tm) and Hop/(Hop + M) isomerization ratios and the steroid ratios monoaromatic and triaromatics indicated a thermal evolution corresponding to the window of oil generation for the extracts located in the quarry Partezani, not showing correlation with the optical parameters of SCI that characterized senile zone (supermature) due to the heat of the diabase intrusions found in that quarry, suggesting the presence of migrated hydrocarbons. In the Amaral Machado quarry the parameters of thermal evolution indicated immaturity.

**Key words:** Irati Formation, petroleum geochemistry, igneous intrusions, biomarkers, thermal maturity, paleoclimate.

## SUMÁRIO

|               |  |           |
|---------------|--|-----------|
| <b>1</b>      | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>8</b>  |
| <b>2</b>      | <b>HIPÓTESE</b>  | <b>18</b> |
| <b>3</b>      | <b>OBJETIVOS</b>   | <b>19</b> |
| 3.1           | OBJETIVO GERAL   | 19        |
| 3.2           | OBJETIVOS ESPECÍFICOS  | 19        |
| <b>4</b>      | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>   | <b>20</b> |
| 4.1           | ÁREA DE ESTUDOS  | 20        |
| 4.2           | AMOSTRAGEM   | 20        |
| 4.3           | TRABALHOS DE LABORATÓRIO   | 22        |
| <b>4.3.1</b>  | <b>Preparação Física das Amostras</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.3.2</b>  | <b>Limpeza dos Materiais</b>   | <b>28</b> |
| <b>4.3.3</b>  | <b>Determinação do Carbono Orgânico Total</b>  | <b>28</b> |
| <b>4.3.4</b>  | <b>Pirólise Rock-Eval</b>  | <b>29</b> |
| <b>4.3.5</b>  | <b>Isótopos Estáveis de Carbono</b>  | <b>30</b> |
| <b>4.3.6</b>  | <b>Petrologia orgânica</b>   | <b>30</b> |
| 4.3.6.1       | <i>Isolamento do querogênio e montagem de lâminas organopalinológicas</i>  | 30        |
| 4.3.6.2       | <i>Análises de palinofácies</i>  | 32        |
| <b>4.3.7</b>  | <b>Extração do betume</b>  | <b>33</b> |
| 4.3.7.1       | <i>Remoção do enxofre elementar</i>  | 33        |
| <b>4.3.8</b>  | <b>Cromatografia líquida</b>   | <b>33</b> |
| <b>4.3.9</b>  | <b>Cromatografia Gasosa CG-FID</b>   | <b>34</b> |
| <b>4.3.10</b> | <b>Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG/EM)</b>  | <b>34</b> |
| <b>5</b>      | <b>AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DAS ROCHAS INTRUSIVAS SOBRE OS FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO), BACIA PARANÁ-BRASIL</b> | <b>36</b> |
| 5.1           | INTRODUÇÃO   | 37        |
| 5.2           | ÁREA DE ESTUDOS  | 38        |
| 5.3           | MATERIAS E MÉTODOS   | 39        |
| <b>5.3.1</b>  | <b>Carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST)</b>   | <b>39</b> |
| <b>5.3.2</b>  | <b>Pirólise Rock-Eval</b>  | <b>39</b> |
| <b>5.3.3</b>  | <b>Isótopos estáveis de carbono</b>  | <b>39</b> |

|                |   |           |
|----------------|---|-----------|
| <b>5.3.4</b>   | <b>Palinofácies</b>                                       | <b>41</b> |
| <b>5.3.5</b>   | <b>Matéria orgânica solúvel (MOS) e análise de CG/EM</b>  | <b>43</b> |
| <b>5.4</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                             | <b>43</b> |
| <b>5.4.1</b>   | <b>Carbono Orgânico Total (COT)</b>                       | <b>43</b> |
| <b>5.4.2</b>   | <b>Enxofre Total (ST)</b>                                 | <b>44</b> |
| <b>5.4.3</b>   | <b>Pirólise Rock-Eval</b>                                 | <b>46</b> |
| <b>5.4.3.1</b> | <i>Avaliação da Matéria Orgânica</i>                      | <b>48</b> |
| <b>5.4.3.2</b> | <i>Evolução Térmica</i>                                   | 49        |
| <b>5.4.4</b>   | <b>Isótopos de Carbono</b>                                | <b>51</b> |
| <b>5.4.5</b>   | <b>Palinofácies</b>                                       | <b>52</b> |
| <b>5.4.6</b>   | <b>Parâmetros moleculares</b>                             | <b>57</b> |
| <b>5.4.6.1</b> | <i>Origem da matéria orgânica</i>                         | 58        |
| <b>5.4.6.2</b> | <i>Condições do paleoambiente deposicional</i>            | 66        |
| <b>5.4.6.3</b> | <i>Variações paleoclimáticas</i>                          | 68        |
| <b>5.4.6.4</b> | <i>Indicadores de maturação térmica dos biomarcadores</i> | 71        |
| <b>5.5</b>     | <b>CONCLUSÕES</b>   | <b>77</b> |
| <b>6</b>       | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>                               | <b>80</b> |
|                | <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>82</b> |
|                | <b>APÊNDICES</b>  | <b>87</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná é uma ampla bacia sedimentar do tipo intracratônica situada na porção centro-leste da América do Sul. Ocupa uma área de 1.500.000Km<sup>2</sup>, com abrangência de cerca de 1.100.000Km<sup>2</sup>, principalmente no centro-sul do Brasil, compreendendo os Estados do Mato Grosso, Paraná, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, e parte dos Estados de Minas Gerais e Goiás (Figura 1). Além do Brasil, ela também se distribui no nordeste da Argentina, na porção leste do Paraguai e no norte do Uruguai. É uma depressão alongada, com o eixo maior no sentido quase norte-sul (MILANI, 2007).

Figura 1 - Mapa de localização da Bacia do Paraná



Fonte: Modificado da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM, 2017).

A bacia desenvolveu-se durante parte das eras Paleozoica e Mesozoica, e seu registro sedimentar compreende rochas formadas do Período Ordoviciano ao Cretáceo, dentro de um intervalo de tempo entre 460 e 65 milhões de anos atrás. Apresenta formato ovalado, alongado na direção NNE-SSO, e sua seção com maior espessura (7000m), localiza-se no seu

depocentro, sendo representada por rochas sedimentares e ígneas. Foi desenvolvida em blocos estruturais cratônicos proterozóicos, cercados por cinturões de dobramento e empurrões (ZALÁN et al., 1990). As rochas sedimentares da Bacia do Paraná apresentam intervalos que são ricos em restos de animais e vegetais fossilizados (ARAÚJO, 2000).

Milani et al. (1994, 2007) subdivide as unidades estratigráficas da Bacia do Paraná em seis supersequências, datadas do Ordoviciano ao Cretáceo: Sequências Rio Ivaí (Grupo Rio Ivaí, Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Grupo Paraná, Devoniano), Gondwana I (Grupos Tubarão e Passa Dois, Carbonífero-Eotriássica), Gondwana II (unidades Neotriássicas), Gondwana III (Grupo São Bento, Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Cretáceo). As três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivo-regressivos ligados a oscilações do nível relativo do mar no Paleozoico, ao passo que as demais correspondem a pacotes sedimentares continentais associados com rochas ígneas (MILANI et al., 1994). No presente trabalho foi utilizada a carta estratigráfica da Bacia do Paraná proposta por Milani et al. (2007) (Figura 2).

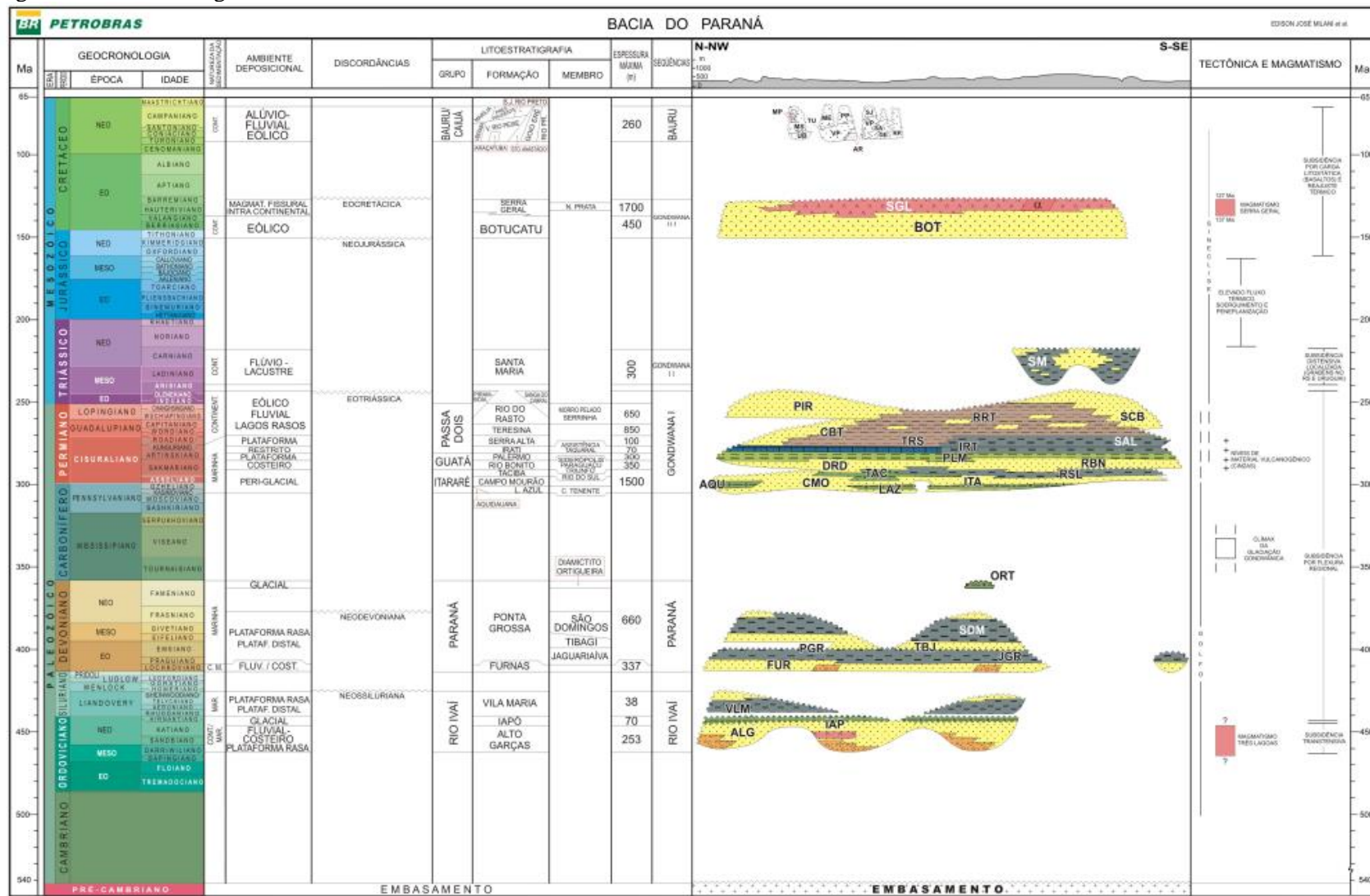
A Formação Irati é estudada no âmbito da Supersequência Gondwana I, que é a unidade que apresenta atributos sedimentares, que refletem grandes variações cíclicas do clima durante a deposição, sucedendo-se no tempo e evoluindo entre um contexto de sedimentação com marcada influência glacial até um amplo e árido interior continental, com domínio de campos de dunas eólicas. Essa sequência apresenta o maior volume de rochas sedimentares da bacia, com uma espessura que chega a atingir 2500m (MILANI et al., 1994), e compreende os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois.

O Grupo Itararé, depositado sob condições glaciais, é dividido nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba. Essas formações são constituídas por: arenitos, siltitos, lamitos; pontualmente folhelhos, siltitos e lamitos; e folhelhos com intercalações arenosas; respectivamente.

O Grupo Guatá representa a fase marinha transgressiva que ocorre depois do período glacial. Compreende as formações Rio Bonito e Palermo. A Formação Rio Bonito é constituída por uma seção arenosa basal, seção média argilosa e uma superior areno-argilosa. A Formação Palermo é constituída por siltitos e siltitos arenosos, representando a inundação máxima da supersequência Gondwana I como um todo (MILANI; ZALÁN 1999).

Em seguida, depositaram-se os sedimentos do Grupo Passa Dois, compostos pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro (MILANI; ZALÁN 1999).

Figura 2 - Carta estratigrafia da Bacia do Paraná



Fonte: Milani et al. (2007).

A Fm. Irati (Neopermiano), encontra-se no início do ciclo de terceira ordem regressiva. Essa sequência documenta um momento singular na evolução da bacia, qual seja uma efetiva restrição à circulação de águas que culminou no desenvolvimento de um contexto ambiental hipersalino. Sob tais condições, acumularam-se carbonatos e evaporitos na porção norte, e folhelhos betuminosos na porção sul da bacia, esses exibindo um conteúdo orgânico quantitativo que atinge níveis elevados da ordem de 23%, qualificando-os como um potencialmente gerador de hidrocarbonetos na área (MILANI et al., 1994).

A Fm. Irati foi depositada em condições de um mar restrito, como mencionado acima, e caracterizada por uma faciologia bastante complexa, constituída por folhelho, folhelho betuminoso, arenito, margas, carbonato e anidrita, indicativo de uma geometria de bacia igualmente complexa, em que se confinavam golfos e baías de profundidades e salinidades bastante variáveis (DAEMON et al., 1991; apud MILANI et al., 1994). A sequência de folhelhos e siltitos da base da formação constitui o Membro Taquaral, depositado em um ambiente marinho aberto. Já o Membro Assistência é caracterizado por uma seção de carbonatos intercalados com folhelhos betuminosos, depositado em um ambiente marinho restrito (SANTOS NETO, 1993; MILANI et al., 1994).

Sugerindo a possibilidade da ocorrência de rochas potencialmente geradoras da Fm. Irati de hidrocarbonetos, Milani e Zalán (1999) analisaram os folhelhos negros dessa formação, e indicaram essas rochas como sendo excelentes geradoras, com conteúdo de carbono orgânico total apresentando uma média de até 16,3%, comprovando o potencial gerador dos folhelhos da Fm. Irati (SANTOS et al., 2009, LOUTIFI et al 2010; EUZÉBIO et al., 2016).

Análises de petrografia orgânica e os índices de hidrogênio da pirólise Rock Eval revelam dominância de matéria orgânica do tipo I, algálica e liptinítica (MILANI et al., 2007).

O ambiente de deposição da Fm. Irati ainda é muito discutido. Apesar das variadas influências modificadoras, ainda existem controvérsias quanto a possibilidade de a Fm. Irati ter sido depositada em ambiente marinho. Alguns autores concordam com a existência de caráter não marinho ou transicional (MENDES, 1961 e 1963), Correa da Silva e Coimbra (1982), interpretou um corpo de água doce/salobra, como tendo sido o local de sedimentação da Fm. Irati. Outros acreditam ser depositado em ambiente marinho (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; SANTOS NETO, 1993; MILANI et al. 1997; ARAÚJO, 2000; ALFERES et al. 2011; GOLDBERG; HUMAYUN, 2016). Santos Neto, (1993) relaciona os diferentes aspectos ambientais da Fm. Irati, abordados nesses trabalhos à complexidade e a variabilidade deste ambiente de deposição numa extensa área geográfica, ao

longo do tempo geológico, que dificultam o uso de um modelo deposicional único para toda a Fm. Irati, tornando-o, assim muito complexo.

Em alguns locais da bacia, os folhelhos da Fm. Irati apresentam-se em contato com rochas intrusivas de idade mesozóica, propiciando um processo de maturação atípico, o que permitiu a geração e migração de hidrocarbonetos (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; ARAÚJO et al., 2000; SANTOS et al., 2003; SOUZA et al., 2008; LOUTFI et al., 2010).

O elevado fluxo de calor introduzido pelas intrusivas ígneas tem afetado significativamente as rochas geradoras, permitindo a sua maturação e geração de hidrocarboneto na Bacia Ratan (COOPER et al., 2009).

Cálculos obtidos através da modelagem computacional, sugerem que a intrusão pode afetar a maturidade da matéria orgânica nas rochas encaixantes até uma distância de aproximadamente 1 a 1,5 vezes a sua espessura (SANTOS NETO; CERQUEIRA 1990, COOPER et al., 2009). No trabalho de Dow (1997), ele sugeriu que o metamorfismo de contato afeta a maturidade das rochas encaixantes até um máximo de duas vezes a espessura do corpo intrusivo. Estudos de modelagem na Fm. Irati, Bacia do Paraná, mostra que o efeito térmico se estende abaixo e acima das soleiras de diabásio e atinge a espessura equivalente a de um corpo intrusivo (ARAUJO et al., 2000).

A maturação térmica da matéria orgânica é proporcionada pelo calor relacionado com o gradiente geotérmico local ou com intrusões ígneas (GALUSHIKIN, 1997; COOPER et al., 2007). O efeito térmico de uma intrusão ígnea depende de uma variedade de fatores diferentes como, temperatura da intrusiva ígnea, tipo de magma, geometria, profundidade da intrusão e capacidade térmica das rochas encaixantes o que pode implicar em diferentes resultados quando se analisa a matéria orgânica da bacia (GALUSHIKIN, 1997). Além desses efeitos, Raymond e Murchison (1988), explica que outros fatores importantes que determinam os resultados finais do efeito térmico na matéria orgânica é o nível de maturidade térmica antes da intrusão, a duração da exposição ao fluxo de magma e a condutividade térmica da sucessão.

O incremento de calor ocasionado por um corpo intrusivo traz como resultado a modificação nas propriedades óticas do querogênio, variação no conteúdo do carbono, modificações químicas na composição da matéria orgânica solúvel, geração de compostos orgânicos voláteis e variações nos valores dos parâmetros de compostos biomarcadores normalmente usados para medir o nível de maturidade termal de uma rocha geradora de um sistema petrolífero classificado como atípico (GALUSHIKIN, 1997; MEYERS; SIMONEIT,

1999; ARAÚJO et al., 2000; ZHU et al. 2007; COOPER et al., 2007; WANG; LIU, 2015; LI et al., 2016; ARORA et al., 2017).

É possível avaliar o efeito desses corpos ígneos no querogênio, através de técnicas de microscopia, medindo-se o Índice de Coloração de Esporos e Pólenes (ICE), que é uma medida indireta, onde se utiliza a variação da coloração de esporos e pólenes que ocorre ao longo do período geológico, também refletindo a paleotemperatura máxima a que a rocha foi submetida (SUÁREZ-RUIZ et al., 2012).

Os parâmetros geoquímicos obtidos das razões calculadas a partir das abundâncias relativas dos biomarcadores detectados nos cromatogramas de massa também são utilizados para fornecer informações detalhadas sobre a maturidade termal em que a matéria orgânica foi submetida, e também as questões necessárias para responder a perguntas sobre o ambiente de deposição e suas condições oxi-redutoras e as fontes de matéria orgânica presente na rocha.

Os biomarcadores são fósseis geoquímicos provenientes de organismos vivos, conhecidos como marcadores biológicos. São moléculas sintetizadas por plantas e animais e estão presentes em sedimentos e óleos, apresentando também pouca ou nenhuma alteração na sua estrutura durante a sedimentação e soterramento da matéria orgânica, quando comparados a seus precursores presentes em organismos vivos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Na caracterização do paleoambiente deposicional é comumente utilizada a razão pristano/fitano (Pr/F). As condições redutoras ou anóxicas nos sedimentos promovem a quebra da cadeia de fitil da clorofila para formar fitol, que sofre redução à dihidrofitol e chega a fitano (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Em condições óxicas, o fitol sofre oxidação a ácido fitênico e, a seguir, descarboxilação, gerando o pristeno, que por redução forma o pristano. Razão pristano/fitano > 1 sugere rocha geradora de ambiente deposicional subóxico, enquanto razão Pr/F < 1 indica ambiente deposicional anóxico ou redutor. Os valores da razão Pr/F, normalmente, encontram-se na faixa entre 0,8 e 3,0; por conseguinte, altos valores da razão Pr/F (> 3.0) indicam o *input* de matéria orgânica terrestre em condições óxicas, enquanto os valores baixos (< 0,8) indicam ambientes anóxicos, geralmente hipersalinos ou carbonáticos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A preservação da matéria orgânica durante e após a sedimentação ocorre em ambientes de deposição anóxicos, conferindo às rochas formadas a característica de geradoras de hidrocarbonetos. Vários parâmetros de biomarcadores, como o índice homohopano C<sub>35</sub> (C<sub>35</sub> HHI) representado pela razão  $C_{35}/\sum C_{31}-C_{35}$  homohopanos (22S e 22R), podem ser utilizados para indicar o grau de oxidação sob o qual os sedimentos marinhos foram

depositados. Valores de  $C_{35}$  HHI  $> 0,1$  indicam condições anóxicas, comumente associadas a carbonatos marinhos ou evaporitos, ajudando, assim, na caracterização do ambiente de deposição da rocha geradora (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

O índice de gamacerano elevado em óleo ou betume, é indicativo de provável deposição da rocha geradora em ambiente hipersalino (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Os esteranos contêm de 27 a 29 átomos de carbono e são utilizados na determinação do paleoambiente deposicional (HUANG; MEINSCHEIN, 1979). Entre os precursores dos esteranos, os mais abundantes são os colestanos  $C_{27}$  que podem ser indicativos de predomínio de organismos fitoplanctônicos marinhos; os ergostanos  $C_{28}$  que comumente estão em menor abundância, podem indicar uma contribuição algálica lacustre; e, por fim, os estigmastanos  $C_{29}$  apontam ser provenientes de vegetais superiores (HUANG; MEINSCHEIN, 1979).

A Razão hopanos/esteranos é utilizada para determinar a contribuição relativa de matéria orgânica procariota (bactéria) versus eucariotas (principalmente algas e plantas superiores) nas rochas geradoras (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Para paleoambiente marinho com contribuição de plâncton e/ou algas o valor da razão HOP/EST é menor 5 e HOP/EST entre 4 e 7, indicam deposição paleoambiental transicional com contribuição de matéria orgânica terrestre (REGATO, 2008).

A abundância dos poliprenóides tetracíclicos (TPP) e dos diasteranos, pode ser analisada por CG/EM e é monitorada pelo íon  $m/z$  259. A razão  $C_{30}$  TPP/ $C_{27}$  diasteranos é uma ferramenta poderosa para o reconhecimento da fonte da matéria orgânica em rochas geradoras, especialmente quando usado em conjunto com outros indicadores geoquímicos (HOLBA et al., 2000, 2003). Pode ser utilizada para reconhecer o *input* de algas de água doce/salobra em rochas geradoras de ambientes lacustres, deltaicos, marinhos/não-marinhos e ainda fácies de ambientes transicionais (HOLBA, 2003). Portanto, permite uma boa avaliação do tipo de ambiente deposicional através da razão  $TPP/diasteranos = C_{30}TPP18\alpha(H), (21R+21S)/C_{30} TPP18\alpha(H), (21R+21S)+\sum Dia27-diaesteranos$ . Os valores elevados dessa razão sugerem paleoambiente deposicionais de água doce/salobra, enquanto valores baixos de concentração advertem para uma deposição em paleoambiente marinho (HOLBA, 2003).

A razão 9-Metil Fenantreno/reteno (9-MF/reteno) é utilizada para determinar o paleoambiente deposicional. Essa razão é útil para a interpretação de *input* de matéria orgânica de origem terrestre (PETERS; MOLDOWAN, 2005; ELLIS et al., 1996; ROMERO-SARMIENTO et al., 2010; SOUZA et al., 2016).

O aumento da abundância de reteno em relação ao cadaleno foi interpretado como refletindo um aumento na contribuição de coníferas, provocada por mudança climática. Grice et al. (2015) estudando o conjunto de rochas da bacia de Carnarvon, na Austrália Ocidental, correspondentes ao período Jurássico, através dos dados da razão reteno/cadaleno, pôde constatar três ciclos climáticos principais, os quais se comparam bem com os dados paleoclimáticos e são notavelmente similares aos ciclos de segunda ordem na curva global do nível do mar, apoiando a proposta de que essas variações indicam mudanças no paleoclima.

Os biomarcadores são ferramentas eficazes para classificar a maturidade relativa das rochas geradoras em toda a janela de geração. O monitoramento das alterações estruturais desses biomarcadores (isomerização e aromatização dos compostos) e das degradações térmicas (compostos menos estáveis que tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer o grau de maturação térmica de óleos e de matéria orgânica em sedimento. Muitas razões são utilizadas para o entendimento do processo de maturação. Essas razões atingem seus valores de equilíbrio na janela de geração de hidrocarbonetos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Os esteranos de configuração  $C_{29}$   $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ , a medida que aumenta a maturação térmica de sua configuração biológica  $20R$ , presente nos organismos vivos, é convertida para  $20S$  com o avanço da maturidade, e pode ser monitorada pela razão  $20S/(20S+20R)$ , que aumenta de 0 a até aproximadamente 0,55 (0,52-0,55 valor de equilíbrio), com a elevação da evolução térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A isomerização nos  $C_{29}$  esteranos regulares  $20S$  e  $20R$  geram um aumento na razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  com o progressivo aumento da maturidade ocorrido durante a diagênese, com valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). A plotagem conjunta das razões  $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$  e  $20S/(20S+20R)$  para os  $C_{29}$  esteranos é particularmente efetiva na avaliação da maturidade termal de rochas geradoras e óleos, tendendo para um comportamento linear (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A proporção da razão  $22S/22S+22R$ , derivada da isomerização no  $C_{22}$  dos  $17\alpha(H)$ -hopanos  $C_{31}$  a  $C_{35}$ , cujo precursor biológico contém a configuração  $22R$ , é convertida gradualmente para uma mistura de diastereoisômeros  $22R$  e  $22S$ . A razão  $22S/(22S+22R)$  aumenta de 0 a aproximadamente 0,6 (valor de equilíbrio na faixa de 0,57 - 0,62) durante a maturação térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Valores entre 0,50 – 0,54 indicam estágio inicial da geração de hidrocarbonetos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).



A estabilidade dos hopanos e moretanos aumenta na sequência  $\beta\beta$ - $\beta\alpha$ - $\alpha\beta$ , portanto  $17\beta$ (H),  $21\alpha$ (H)-hopanos (moretanos) são menos estáveis termicamente que os  $17\alpha$ ,  $21\beta$ (H) hopanos. Então, em mais altos níveis de maturidade (usualmente na zona de geração de óleo), ocorre uma seleção de isomerizações mais resistente à elevação do grau de maturidade térmica, convertendo os compostos  $17\beta$ (H),  $21\alpha$ (H) para as formas  $17\alpha$ (H),  $21\beta$ (H). A razão  $\alpha\beta$  hopanos para  $\beta\alpha$  moretanos mais  $\alpha\beta$  hopanos ( $\alpha\beta / (\alpha\beta + \beta\alpha)$ ) em  $C_{30}$  pode elevar-se até 90-100% no início da geração de óleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A razão  $T_s/(T_s+T_m)$ , também é usada para avaliar o grau de evolução térmica ocorrida durante o processo de catagênese. O  $T_s$  ( $18\alpha$ (H),  $21\beta$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano), é mais estável do que o  $T_m$  ( $17\alpha$ (H),  $21\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano), portanto a razão  $T_s/(T_s+T_m)$  aumenta com a evolução térmica (SEIFERT; MOLDOWAN, 1978).

Entretanto, ainda existe carência no entendimento do processo de geração de petróleo proporcionado pelo calor de rochas intrusivas. Muitas amostragens já foram feitas para o estudo da geração de petróleo na Bacia do Paraná, porém muitas dúvidas ainda existem, principalmente aquelas que poderiam ser elucidadas através de resultados de análises proporcionadas por equipamentos de última geração, que contemplam análises de biomarcadores saturados e aromáticos, palinofácies e isótopos estáveis de carbono.

Assim, a caracterização geoquímica orgânica da rocha geradora permiana da Bacia do Paraná é de extrema importância, pois permitirá melhor avaliar o efeito térmico causado pelas intrusões ígneas, além de contribuir para o entendimento do seu paleoambiente deposicional.

A utilização da fração aromática dos extratos orgânicos dos folhelhos da Fm. Irati em afloramentos próximos e distantes de soleiras de diabásio para o estudo da maturação térmica é considerada como um tópico inovador em trabalhos científicos, relacionados a bacias com sistemas petrolíferos atípicos (geração promovida pelo calor de rochas intrusivas).

## **2 HIPÓTESE**

O efeito térmico causado por intrusões ígneas é capaz de maturar a matéria orgânica e propiciar a geração e migração de petróleo.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar o efeito térmico de rochas ígneas intrusivas em folhelhos betuminosos da Formação Irati e sua relação com a maturação da matéria orgânica e geração de hidrocarbonetos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos da Formação Irati em amostras de afloramentos da Bacia do Paraná, na região centro-leste de São Paulo;
- analisar a evolução térmica da matéria orgânica através de biomarcadores saturados e aromáticos, e índices de alteração térmica (ICE - Índice de Coloração dos Esporos);
- interpretar as condições ambientais na quais foram depositados os sedimentos rico em matéria orgânica da Formação Irati, Bacia do Paraná, na área dos afloramentos estudados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi iniciado a partir de coletas de amostras em campo e posteriormente analisados em laboratório. Esse trabalho contou com parceria dos pesquisadores envolvidos no Projeto GEOQPETROL, e foi desenvolvido no Núcleo de Estudos Ambientais NEA-LEPETRO /Instituto de Geociências (IGEO) / Universidade Federal da Bahia (UFBA).

### 4.1 ÁREA DE ESTUDOS

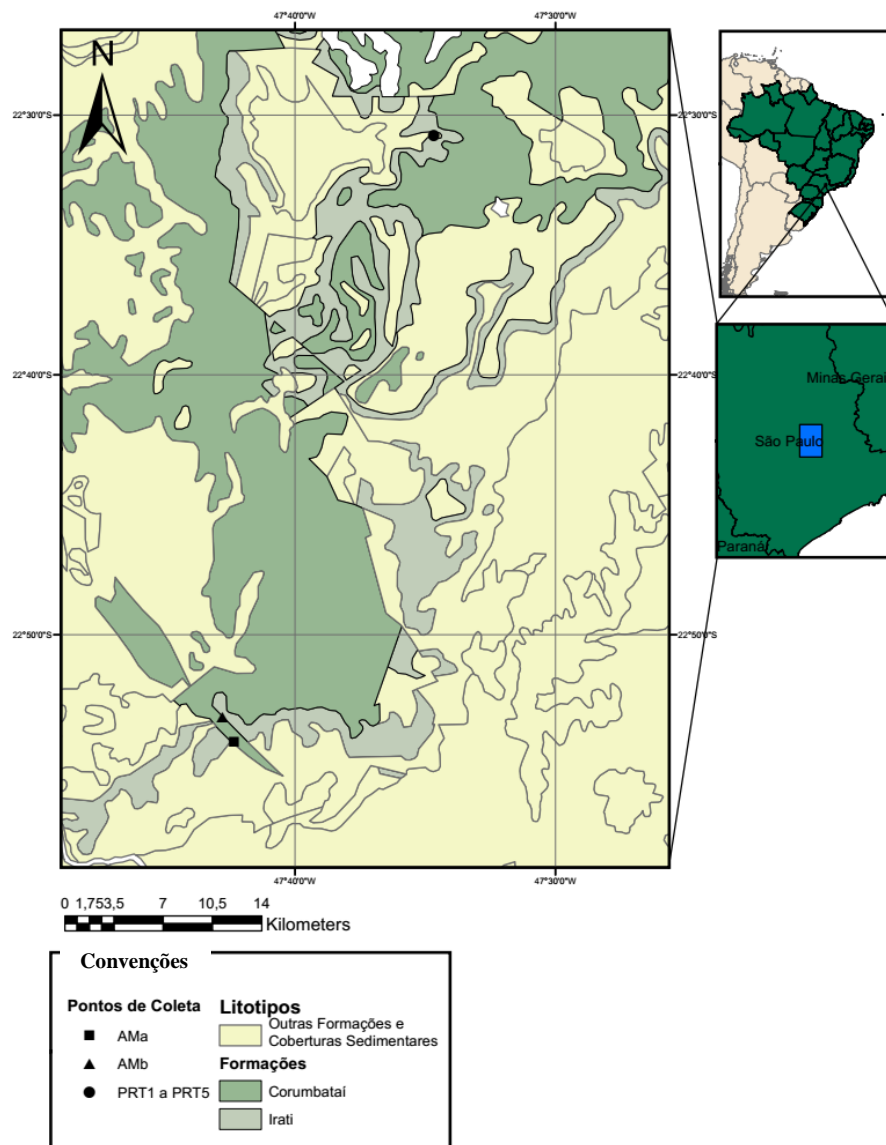
A área de amostragem é formada por afloramentos da Fm. Irati, localizados na borda leste da Bacia do Paraná (Figura 3). A coleta das amostras foi realizada no Km 11 da Rodovia Fausto Santo Mauro SP 1270, município de Rio Claro/Distrito de Assistência, na pedreira Partezani; e na pedreira Amaral Machado, localizada na Rodovia Cornélio Pires (SP 127), Km 57, município de Saltinho/SP. Nesses afloramentos ocorrem ritimitos de folhelhos intercalados a carbonatos da Fm. Irati, os quais apresentam diversos indícios de petróleo em superfície.

### 4.2 AMOSTRAGEM

O trabalho de campo envolveu três principais objetivos: a) localização dos pontos de afloramento das rochas potencialmente geradoras de hidrocarbonetos (folhelhos negros da Fm. Irati), com presença de intrusões ígneas (soleiras de diabásio); b) localização de afloramento das rochas geradoras de hidrocarbonetos (folhelhos negros da Fm. Irati), onde não ocorrem intrusões ígneas; c) coleta de amostras de folhelhos negros da Fm. Irati, para análises geoquímicas.

O afloramento da pedreira Partezani, objeto deste estudo, é um recorte de pedreira que forma uma parede com direção N/S e dimensões de aproximadamente 400m de extensão por 23m de altura (Figura 4). Nesse afloramento, em que há ocorrência de rochas intrusivas, (soleiras de diabásio), foram coletadas 17 amostras de folhelhos negros da Fm. Irati em 5 pontos denominados (PRT 1, PRT 2, PRT 3, PRT 4 e PRT 5). Todas as amostras foram coletadas em função da distância das soleiras de diabásio (Figura 5).

**Figura 3** –Mapa geológico dos pontos de coletas dos folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná no Estado de São Paulo - Brasil



Fonte: Adaptado da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM, 2018).

Pode ser observado na Figura 44, a ocorrência da rocha intrusiva (soleira de diabásio) na parte mediana do afloramento, sendo ainda identificada outra soleira de maior expressividade na base desse mesmo afloramento.

As amostras PRT 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 foram coletadas no ponto mais alto do afloramento em relação à intrusiva da base (Foto 1).

O afloramento denominado de “pedreira Amaral Machado”, também objeto deste estudo, não apresenta intrusões ígneas (soleiras de diabásio). É um recorte de pedreira que forma uma parede com direção NW/SE, e dimensões de aproximadamente 450m de extensão por 30m de altura (Foto 2). Nesses afloramentos foram coletadas 34 amostras de folhelhos negros, em 2 pontos distintos, denominados (AMa 1 até AMa 31; AMb 1 até AMb 3), (Foto 3

e 4). Os folhelhos foram coletados da base da pedreira até o topo, considerando-se apenas as camadas de folhelhos que apresentaram espessura de no mínimo 7cm.

No afloramento da pedreira Amaral Machado não foi observado nenhum tipo de ocorrência de rochas intrusivas, e foi possível encontrar indícios de óleo em superfície (**Foto 5** - Imagem de óleo exsudando em superfície no afloramento da pedreira Amaral Machado).

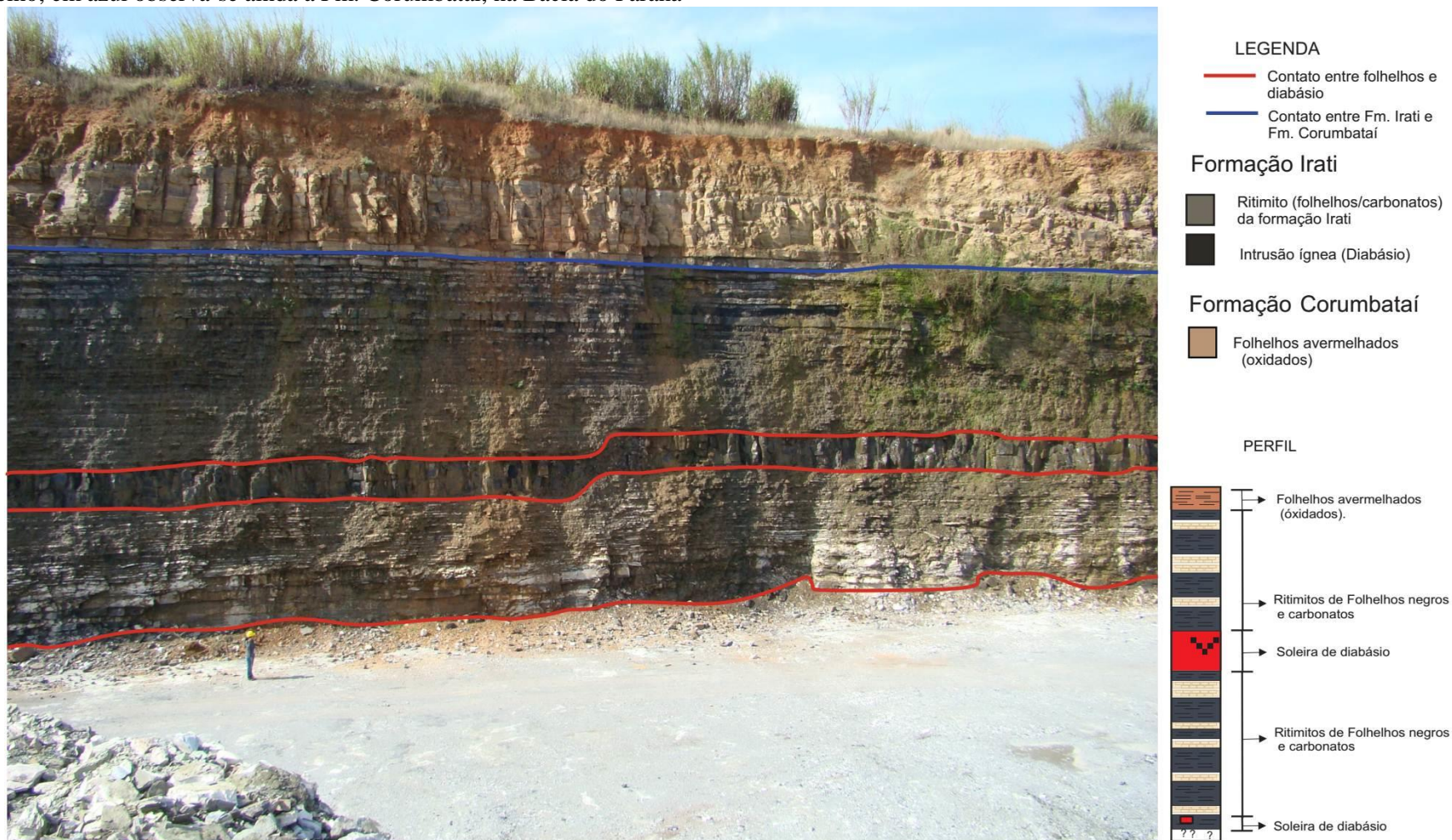
As amostras foram coletadas com martelo geológico, visando uma melhor qualidade em questão de posteriores medidas da quantidade de matéria orgânica. As amostras de rocha foram embaladas em sacos de algodão, devidamente identificados e encaminhados para o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO)/Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/Instituto de Geociências (IGEO)/Universidade Federal da Bahia (UFBA), para análise de parâmetros geoquímicos.

#### 4.3 TRABALHOS DE LABORATÓRIO

As amostras da Fm. Irati coletadas em afloramentos na borda leste da Bacia do Paraná, na região de Piracicaba, Estado de São Paulo, foram analisadas segundo a metodologia apresentada na sequência analítica a seguir (Figura 6). Esse procedimento utilizou as etapas:

- a) Preparação física das amostras e limpeza dos materiais;
- b) Descarbonatação com ácido clorídrico e determinação do carbono orgânico total (COT), pelo analisador LECO;
- c) Pirólise Rock Eval;
- d) Extração em *Soxhlet* das amostras de folhelhos (Fm. Irati), utilizando solvente diclorometano;
- e) Separação das frações saturadas, aromáticas e NOS, do petróleo em coluna - Cromatografia Líquida;
- f) Cromatografia Gasosa – FID, da matéria orgânica solúvel;
- g) Análise de biomarcadores por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM);
- h) Isótopos de Carbono da matéria orgânica total (querogênio + betume);
- i) Análise de petrografia orgânica, para determinar a composição do querogênio e o Índice de Coloração de Esporos (ICE).

**Figura 4** - Vista do afloramento da pedra Partezani, onde se observam ritimitos de folhelhos intercalados com carbonatos e soleiras de diabásio delimitadas em vermelho; em azul observa-se ainda a Fm. Corumbataí, na Bacia do Paraná



Fonte: Autora (2018).



**Figura 5** – Ilustração do processo de amostragem os folhelhos na pedreira Partezani, Fm. Irati, Bacia do Paraná

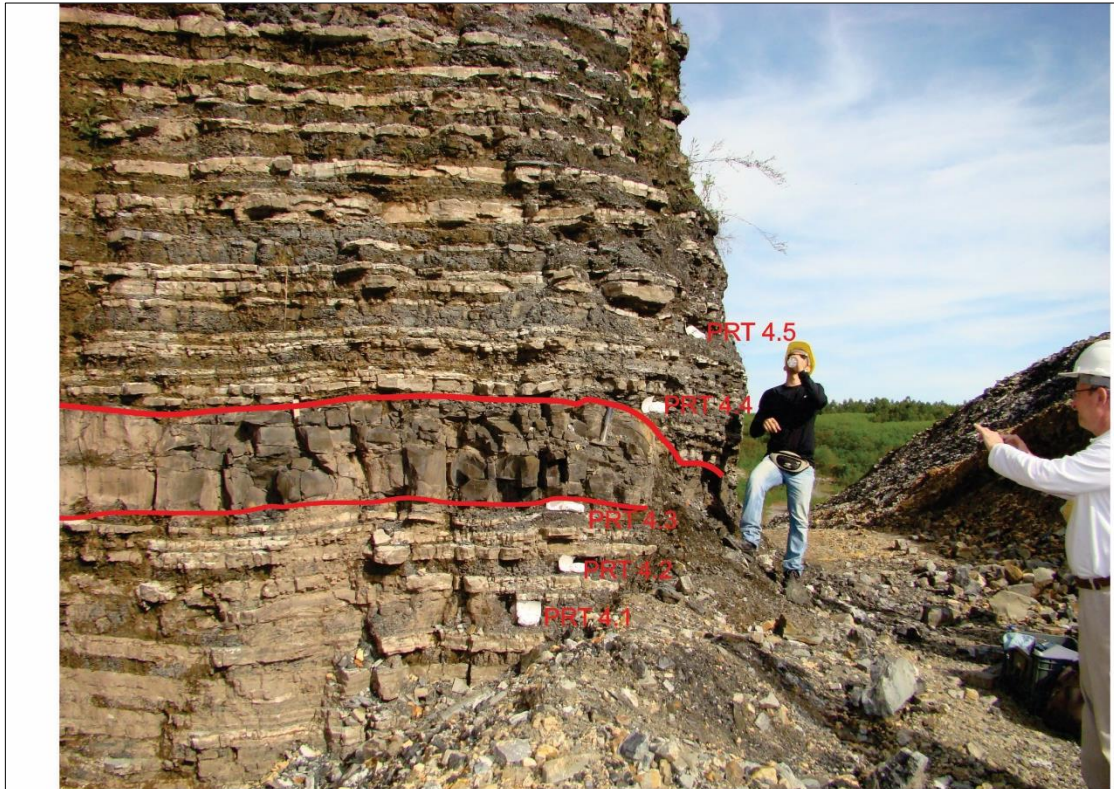
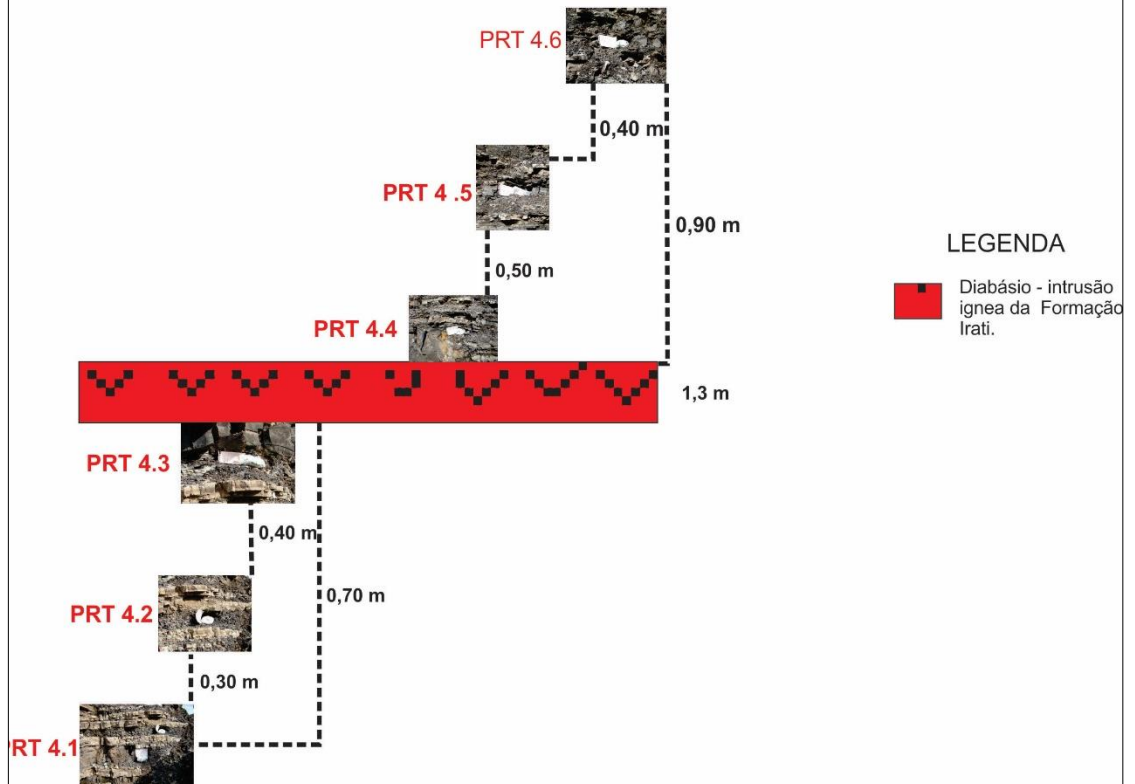


Ilustração da coleta sequencial das amostras de folhelhos da Formação Irati.



Fonte: Autora (2018).



**Foto 1** - Amostragem do ponto PRT 5, ponto mais alto do afloramento, em relação a intrusiva da base



Fonte: Autora (2018)

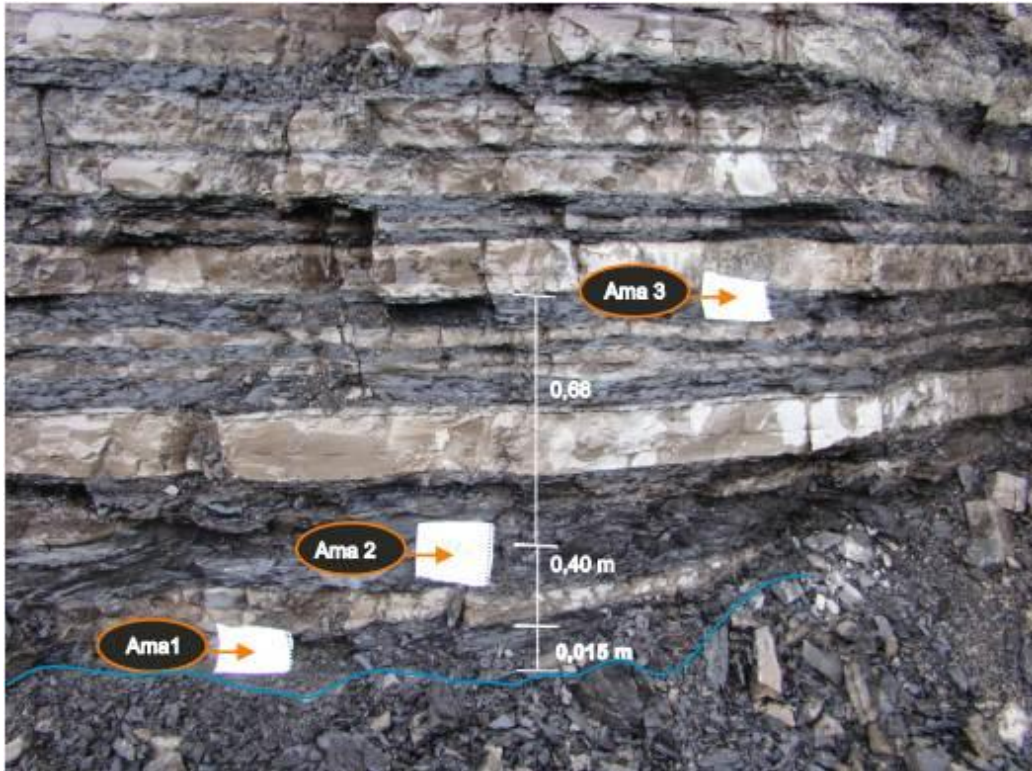
**Foto 2** - Visão geral da pedreira da Mineração Amaral Machado. Coordenadas UTM Zona 23 - 7.464.745/222.466



Fonte: Autora (2018).

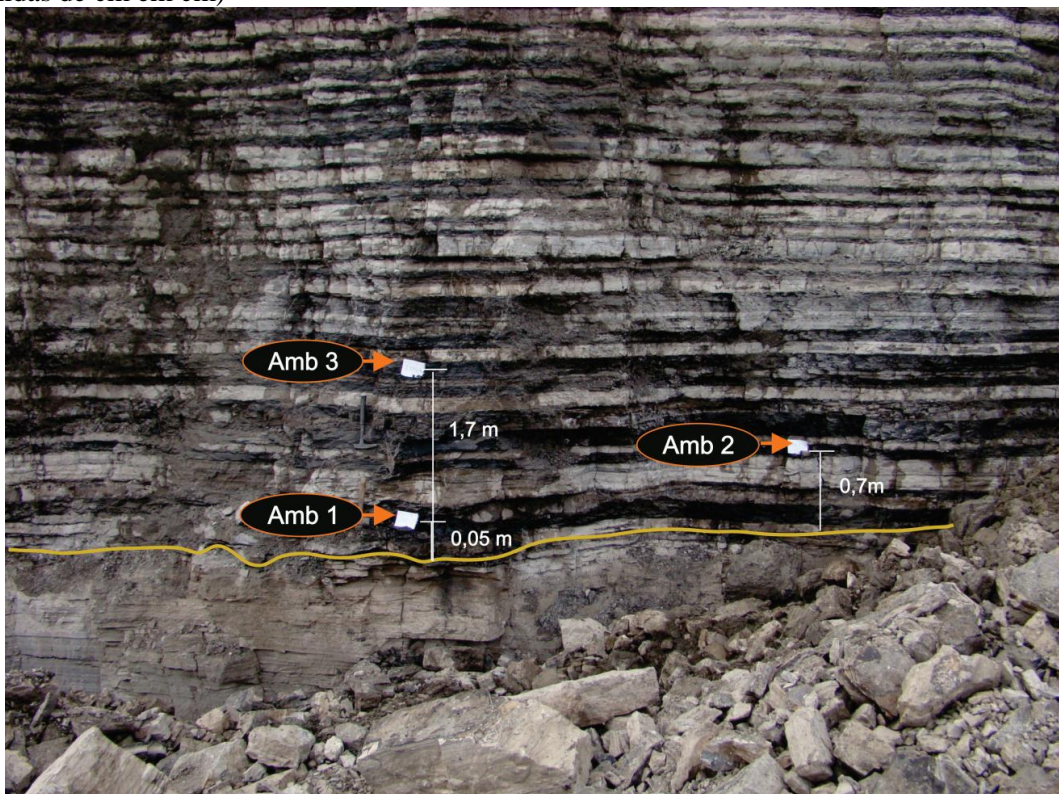


**Foto 3** – Pontos de amostragem na pedreira Amaral Machado, do AMa 1 até o AMa 31, da base até o topo do afloramento



Fonte: Autora (2018).

**Foto 4** – Pontos de coleta das amostras na pedreira Amaral Machado, do AMb1 até o AMb3 (amostras recolhidas de cm em cm)



Fonte Autora (2018).

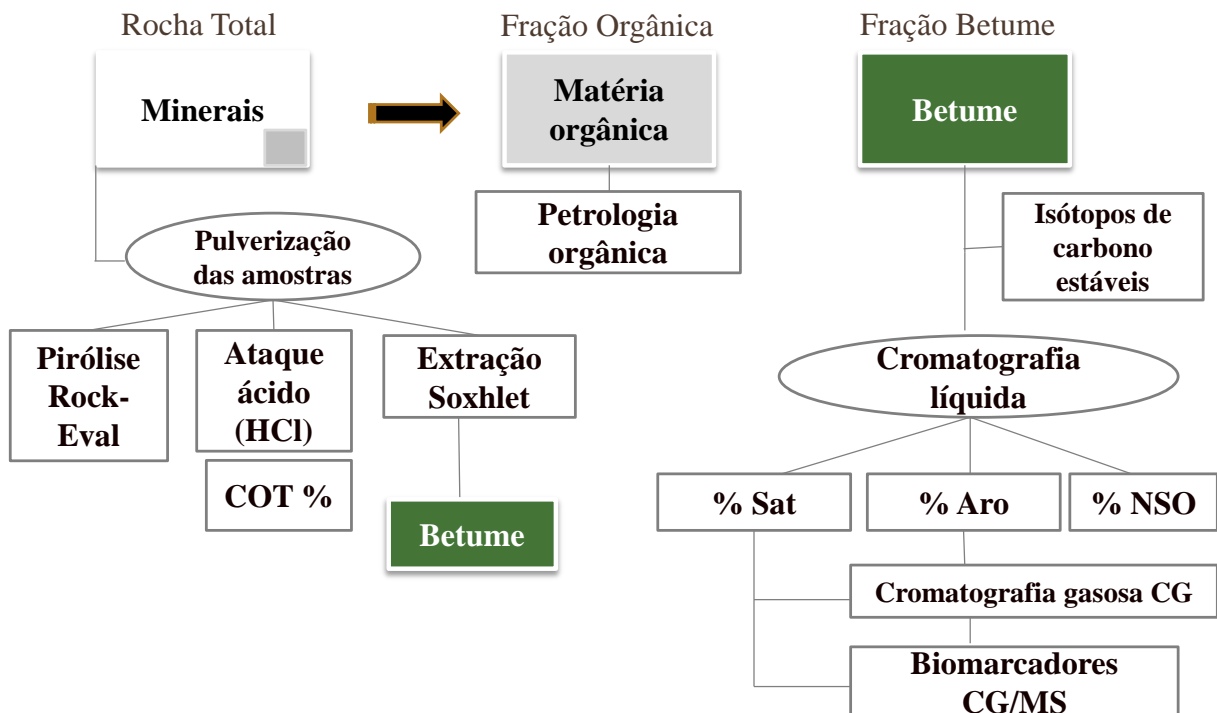


**Foto 5** - Imagem de óleo exsudando em superfície no afloramento da pedraira Amaral Machado



Fonte: Autora (2018).

**Figura 6** - Sequência analítica dos trabalhos laboratoriais realizados no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA com as amostras coletadas



Fonte: Autora (2018).

### 4.3.1 Preparação Física das Amostras

As amostras foram trituradas em moinho de bolas, peneiradas a 80 mesh e armazenadas em frascos de vidro, para evitar contaminação por compostos orgânicos.

### 4.3.2 Limpeza dos Materiais

Os procedimentos para as análises geoquímicas requereram uma rigorosa limpeza de toda a vidraria utilizada.

Na sequência de etapas de limpeza de vidrarias utilizou-se lavagem com água e detergente neutro não fosfatado Extran® 5% por 24 horas; enxague com água de torneira e destilada; e secagem em estufa com temperatura de 100°C por 2 horas. O material foi ambientado com diclorometano e seco em capela de exaustão.

### 4.3.3 Determinação do Carbono Orgânico Total

A determinação do conteúdo de carbono orgânico total de uma rocha é obtida pelo emprego de um analisador elementar, que converte o CO<sub>2</sub>, proveniente da combustão de matéria orgânica total, em valores de carbono orgânico. Deve-se realizar o processo de descarbonatação, que consiste no ataque dos carbonatos presentes nas amostras, utilizando-se uma solução de ácido clorídrico, na fase inicial que antecede o procedimento analítico de qualificação.

O procedimento inicial realizado utilizou aproximadamente 1,0g de amostra pulverizada e peneirada a 80 mesh (0,180mm), que foi pesada em cadinho poroso de porcelana e acidificada com ácido clorídrico (HCl) 1M, até cessar a reação (efervescência). Após esse procedimento, a amostra foi lavada com água destilada e aquecida até eliminação total do cloreto (teste com AgNO<sub>3</sub>, até ele dar negativo). Em seguida, as amostras foram secadas em estufa com temperatura de 80°C, pesadas e analisadas para obtenção do COT, utilizando-se um analisador elementar LECO 628, equipado com detector infravermelho. Para o cálculo da quantidade de carbonatos eliminados (resíduo insolúvel - RI), foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{RI (\%)} = (\text{massa do insolúvel} \times 100) / \text{massa inicial da amostra}$$

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - \text{RI}$$

Esse procedimento foi realizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.

#### 4.3.4 Pirólise Rock-Eval

A pirólise Rock-Eval da rocha total é realizada para determinação do nível de maturação e do tipo de querogênio presente nas rochas, indicando o potencial de geração de petróleo. A técnica consiste na simulação em laboratório do processo natural de craqueamento do querogênio envolvendo temperaturas experimentais, superiores às que ocorrem normalmente na natureza. Contudo, torna possível as reações termoquímicas em curto intervalo de tempo. Essa técnica é apresentada por Espitalié et al. (1977) e utiliza uma atmosfera inerte de hélio de alta pureza. Consiste em submeter 100mg de amostra triturada e peneiradas a 80 Mesh, a temperatura inicial de 300°C, até atingir a temperatura de 550°C, a uma taxa de aumento de 25°C<sup>-1</sup>. O processo é automático, com duração de 20 min. Um detector de ionização de chama (FID), capta todos os componentes orgânicos gerados durante a pirolise.

Os principais parâmetros obtidos com essa técnica são: S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> e Tmax:

- O pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rocha): representa a quantidade de hidrocarbonetos livres, já presentes na amostra.
- O pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rocha): representa a quantidade de hidrocarbonetos gerados durante o processo de pirólise, isto é, representa o potencial que a rocha possui para gerar hidrocarbonetos.
- O pico S<sub>3</sub> (mg CO<sub>2</sub>/g rocha): representa o CO<sub>2</sub> gerado pelo aquecimento da matéria orgânica da rocha.
- Tmax (°C): representa a temperatura em que a quantidade máxima de hidrocarbonetos é gerada no pico S<sub>2</sub>, sendo, portanto, uma medida indireta da que avalia a maturidade da matéria orgânica.

Para determinação da qualidade da matéria orgânica, obtém-se o índice de hidrogênio (IH), obtido pela relação S<sub>2</sub>/COT (mg HC/g COT); e o índice de oxigênio (IO), obtido pela relação S<sub>3</sub>/COT (mg HC/g COT) (Tabela 1). Esses dois índices correspondem, aproximadamente, às razões H/C e O/C da análise elementar do querogênio (ESPITALIÉ et al., 1977). Com esses índices definidos, os mesmos podem ser representados em diagramas tipo Van Krevelen, a partir do qual a matéria orgânica é classificada como tipo I, II, III, IV (TISSOT; WELTE, 1984).

Esse procedimento foi realizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.

**Tabela 1** – Padrão estabelecido para os tipos de matéria orgânica e produto expelido da pirólise

| Tipo de Querogênio  | IH (mg HC/g COT) | S2/S3 | H/C atômico | Principal produto expelido no pico da maturidade |
|---------------------|------------------|-------|-------------|--|
| I                   | >600             | >15   | >1.5        | Óleo   |
| II                  | 300-600          | 10-15 | 1.2-1.5     | Óleo   |
| II/III <sup>b</sup> | 200-300          | 5-10  | 1.0-1.2     | Mistura Óleo-Gás                                 |
| III                 | 50-200           | 1-5   | 0.7-1.0     | Gás  |
| IV                  | <50              | <1    | <0.7        | Nenhum   |

Fonte: Peters e Cassa (1994).

### 4.3.5 Isótopos Estáveis de Carbono

A composição isotópica em delta por mil de carbono 13 nas rochas foi analisada no espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa PDZ-Europa, modelo GLS 20-20. As análises de isótopos de carbono foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear de Agricultura (CENA) / Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se amostras de rocha.

A notação  $\delta^{13}\text{C}$  é usada para expressar as razões dos isótopos  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Os dados são apresentados com o desvio do padrão internacional PDB por mil (‰).

$$\delta = \left( \frac{Ra-Rp}{Rp} \right) * 10^3 \text{ ou } \delta = \left( \frac{Ra}{Rp} - 1 \right) * 10^3 \text{ (Eq. 1)}$$

Ra referem-se à razão isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da amostra e Rp do padrão.

### 4.3.6 Petrologia orgânica

Nesse tópico serão abordadas as técnicas de isolamento do querogênio e montagem das lamínas organopalinológicas para análise em microscopia dos comentos orgânicos presentes nos folhelhos da Fm. Irati.

#### 4.3.6.1 Isolamento do querogênio e montagem de lâminas organopalinológicas

A preparação das lâminas é feita de acordo com os procedimentos padrão descritos por Tyson (1995), Mendonça Filho (2010) e Mendonça Filho et al. (2012). Esses procedimentos consistem na eliminação da fração mineral e concentração da matéria orgânica, utilizando-se ataque por ácido clorídrico, ácido fluorídrico e cloreto de zinco, como descrito a seguir:

As amostras de folhelhos foram fragmentadas em almofariz de ágata entre 1 e 2,8mm; pesou-se 40g do material e colocou-se em recipientes (bécher de 1000mL) de polipropileno, devidamente identificados, onde foram submetidas a ataques com ácidos inorgânicos, com o intuito de remover a fração mineral.

Objetivando eliminar os possíveis carbonatos, foi necessário o uso de ácido clorídrico (HCl 32%), com duração de 18 horas, e ao fim desse tempo procedeu-se a neutralização do material através da lavagem com água destilada. Essa lavagem foi feita sempre com auxílio de peneira (malha de poliéster 10 $\mu$ m), evitando-se, assim, perda do material. Após a neutralização da amostra adicionou-se o ácido fluorídrico (HF 40%) para a eliminação da fração silicatada. Deixou-se em repouso por 24 horas, e ao fim desse tempo repetiu-se o processo de neutralização com água destilada e descarte da água utilizando-se peneira de 10 $\mu$ m. Depois de recuperado o material devidamente neutralizado, acidificou-se novamente a amostra com ácido clorídrico, dessa vez para a eliminação de fluorsilicatos que pudessem ter sido formados nas etapas anteriores. Deixou-se em repouso por 2 horas. Procedeu-se nova lavagem da amostra com água destilada, descartando-se sempre a água com o auxílio de uma malha de poliéster 10 $\mu$ m. Em seguida a amostra foi peneirada em malha de 200 micra, visando eliminar a fração mais grossa do resíduo.

Terminada a acidificação, a neutralização e o peneiramento, passou-se à separação da matéria inorgânica residual. Essa separação foi feita através do cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>) com densidade 1,95 a 2,0. Esse processo baseia-se na diferença de densidade existente entre o material orgânico, que sendo mais leve flutua no meio líquido; e o material inorgânico, formado por minerais pesados, que ficam sedimentados no fundo do tubo. Essa separação foi realizada adicionando-se cloreto de zinco duas vezes à quantidade da amostra, em um tubo de 50mL, centrifugando-a por 20 minutos com velocidade de 700rpm.

Ocorreu a separação do resíduo em duas reações: uma parte líquida sobrenadante (contendo o material orgânico) e outra concentrada no fundo do tubo (contendo material inorgânico). A parte líquida sobrenadante foi transferida para um novo tubo de 50mL e completada com cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), repetindo-se a operação anterior.

Novamente ocorre a formação de duas frações: uma parte sobrenadante (em forma de anel) e uma fração pesada no fundo do tubo, que foi descartada. Na parte sobrenadante estava concentrada a matéria orgânica que foi transferida para outro tubo de centrifugação 50mL e onde procedeu-se a remoção do ZnCl<sub>2</sub>. Para isso adicionou-se álcool (comercial) até preencher o tubo, e centrifugou-se por 5 minutos (700rpm). Posteriormente, o material foi

transferido para um tubo de 15mL, o qual foi completado com água destilada e centrifugado por 1 minuto. Repetiu-se a operação por três vezes.

Para eliminação total do cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), adicionou-se 3 gotas de ácido clorídrico (HCl 10%), agitou-se e centrifugou-se durante três minutos à 700rpm.

Depois de removido o  $ZnCl_2$ , passou-se à fase de neutralização da amostra, que foi feita com água destilada e centrifugação a 700rpm. Repetiu-se a neutralização por três vezes (a não neutralização leva a corrosão das lâminas).

O resíduo orgânico obtido foi transferido para um frasco com tampa, devidamente identificado e etiquetado. Antes da montagem das lâminas, o resíduo foi peneirado, em uma peneira de malha de poliéster de 10 $\mu$ m de abertura de malha. Essa prática impediu o material de ficar muito concentrado.

Para a preparação das lâminas organopalinológicas, foi usada uma lâmina de vidro (24x76mm), devidamente etiquetada e identificada, e duas lamelas (24x24mm), uma para o material orgânico peneirado e outra para o material orgânico não peneirado. Esse procedimento foi realizado da seguinte maneira:

a) colocou-se as lamelas sobre uma placa aquecida entre 30 - 40°C, e na sua parte superior inseriu-se uma gota de goma de acácia, uma gota da solução contendo o material orgânico e uma gota de água destilada;

b) utilizando-se de um palito para auxiliar, distribuiu-se o resíduo sobre toda a área da lamela, deixando-o secar;

c) em uma lâmina inseriu-se uma gota de Entellan-Merck (resina à base de xileno) e colocou-se as lamelas (24x24mm), previamente preparadas. Após a secagem da lâmina com as lamelas sobrepostas, foi feita a limpeza para eliminar o excesso de resíduos das bordas.

#### 4.3.6.2 *Análises de palinofácies*

As análises de palinofácies foram realizadas no microscópio Zeiss, que permitiu fotografar as imagens. Em seguida foi efetuada a descrição geral das amostras e a identificação dos componentes palinológicos separando os grandes grupos: fitoclastos, matéria orgânica amorfa (MOA) e palinomorfos. No caso os esporos e polens, pertencentes a família dos palinomorfos, foram utilizados para análise da maturação térmica da matéria orgânica dada pelo índice de coloração dos esporos (ICE) (TYSON, 1995; MENDONÇA FILHO et al., 2012).



### 4.3.7 Extração do betume

A extração da matéria orgânica solúvel (MOS)/betume contida nas amostras de rocha foi feita através do seguinte procedimento: os folhelhos foram previamente triturados em moinho de bolas de ágata, por 18 minutos a 300 rpm, para evitar contaminação das amostras; as bolas e os jarros de ágata foram limpos com água, detergente neutro e ambientados com diclorometano entre as triturações das amostras; em média foram utilizados 140g de folhelho, para amostras que possuíam baixo COT e em torno de 10g de folhelhos para amostra com alto valor de COT; as amostras de folhelho foram pesadas em cartuchos de papel filtro quantitativo para extração por Soxhlet, utilizando-se diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) como solvente orgânico, por um período de 32 horas; após a extração, o betume obtido foi concentrado por meio da evaporação do solvente em um rotaevaporador sob pressão reduzida, a uma temperatura de 35°C, com vistas a posterior quantificação do teor de matéria orgânica solúvel da amostra.

A etapa de extração é fundamental nas análises geoquímicas orgânicas, pois a quantificação da matéria orgânica solúvel (ou betume) obtida a partir dessa extração fornece um valor similar ao adquirido para o pico  $S_1$  (quantidade de hidrocarbonetos livres), numa análise do tipo pirólise Rock- Eval. Além disso, a extração possibilita posteriores análises químicas do betume por métodos cromatográficos, dentre outros.

#### 4.3.7.1 Remoção do enxofre elementar

Para remoção do enxofre elementar na matéria orgânica solúvel, foi utilizado fio de cobre devidamente ativado (cobre metálico tratado com ácido clorídrico). O método prevê ainda a utilização de metanol, acetona e diclorometano para lavagem desse fio de cobre.

### 4.3.8 Cromatografia líquida

A cromatografia líquida é empregada na separação de três principais frações de componentes do petróleo. A primeira fração é constituída por hidrocarbonetos saturados, representados por alcanos normais e ramificados e pelos cicloalcanos. A segunda fração é composta pelos hidrocarbonetos aromáticos que contêm compostos com um ou mais anéis benzênicos, estando entre eles os HPAs. A terceira, e última fração, conhecida como a dos compostos NSO, engloba os compostos polares, como é o caso das resinas e asfaltenos.

O fracionamento do petróleo foi realizado através de colunas de vidro preenchidas com 1,5g sílica gel, previamente ativada por 4h a 450°C em mufla, para remoção de contaminantes orgânicos e umidade. Aproximadamente 20mg de extratos oleosos foram adicionados na coluna, diluído em n-hexano. As três frações foram separadas com a seguinte eluição sequencial de solventes: hidrocarbonetos saturados (30mL de n-hexano); hidrocarbonetos aromáticos (30mL de uma mistura 4:1 de n-hexano:diclorometano); e os compostos NSO (retirados com 40mL de uma mistura 4:1 de diclorometano:metanol). As frações foram coletadas em balões volumétricos devidamente identificados e o excesso de solvente das mesmas foi evaporado em rotaevaporador, posteriormente essas amostras foram transferidas para frascos e pesadas, para quantificar suas massas.

#### **4.3.9 Cromatografia Gasosa CG-FID**

A determinação do óleo total HTPs foi realizada através do cromatógrafo a gás (CG), marca Agilent 7890B, acoplado com o detector de ionização de chama (FID). Para o procedimento da análise foi usada a coluna capilar de sílica fundida DB-1 (15m x 0,25mm x 0,25µm). As condições de análises foram: temperatura do forno 40°C, 2 min até 300°C, permanecendo durante 10 min; temperatura do injetor de 300°C e a do detector 330°C; gás de arraste: hidrogênio, 20 mL/min, fluxo constante; concentração do soluto de 0,05mg amostra/1µL de diclorometano; volume da injeção: 1µL.

#### **4.3.10 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG/EM)**

É uma técnica fundamental para análise de biomarcadores. As amostras analisadas são as frações de saturados e aromáticos. A amostra deve ser diluída com aproximadamente 100µL de n-hexano. É feita a injeção automática de 1µL de amostra com injetor mantido a 300°C. Essa é carregada pelo gás de arraste inerte (hélio) até o cromatógrafo. Utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-5MS, 30m x 250 µm x 0,25 µm de espessura do filme). A rampa de temperatura foi de geralmente de 100 a 300°C; aplicou-se uma taxa de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup> até 200°C min<sup>-1</sup> permanecendo por 15 min, seguido por 35°C min<sup>-1</sup> até atingir 300°C; empregou-se uma taxa de aquecimento de 1,5°C min<sup>-1</sup>. Cada um dos componentes foi transferido a uma interface, a 300°C, localizada entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massas. No espectrômetro de massas a amostra passou primeiramente por uma fonte de íons, onde recebeu um bombardeio de elétrons com energia de 70 eV, ocorrendo a formação dos

íons moleculares. Depois a amostra foi encaminhada a um analisador quadrupolo, onde pôde ser analisado um íon específico ou um conjunto de íons, através de suas razões massa/carga. Por último, a amostra atingiu o detector de massas eletro multiplicador, que transformou os íons moleculares (ou fragmentos) em corrente elétrica, que ao ser enviada para a estação de trabalho, emitiu o registro na forma de um cromatograma de massas. Os seguintes íons foram monitorados: m/z 191 para terpanos tricíclicos e hopanes, m/z 217, m/z 219 Reteno (7-isopropil-1-metil-fenantreno) para esteróis, m/z 259 para diasteranos, m/z 231 para os esteroides triaromáticos, m/z 253 esteroides monoaromáticos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

## 5 AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DAS ROCHAS INTRUSIVAS SOBRE OS FOLHELHOS NEGROS DA FORMAÇÃO IRATI (PERMIANO), BACIA PARANÁ-BRASIL

### RESUMO

Os folhelhos negros, da Formação Irati, Bacia do Paraná, foram analisados com base em investigações combinadas de geoquímica orgânica, palinofácies e isótopos estáveis de carbono. Isso foi feito para avaliar o efeito térmico das intrusões ígneas sobre o querogênio presente nesses folhelhos, definir o potencial gerador de hidrocarboneto, o paleoambiente deposicional e o *input* de matéria orgânica. Para essas análises foram utilizadas 51 amostras coletadas em afloramentos (pedreira Amaral Machado e pedreira Partezani). Os exemplares coletados apresentaram altos teores de COT, excelente potencial gerador ( $S_2$ ), matéria orgânica tipo I, exceto as amostras do topo da pedreira Amaral Machado e as da pedreira Partezani, as quais mudaram abruptamente suas características composicionais. As amostras do topo da pedreira Amaral Machado apresentaram baixos teores de COT, matéria orgânica tipo IV, e as amostras da Partezani apresentaram baixos teores de COT devido à elevada maturação causada por intrusões de diabásio. Os valores da razão gamacerano/(gamacerano +  $C_{30}$  hopano) (0,03 a 1,10) e as relações Pr/F (0,62 a 2,99) sugerem condições de ambiente anóxica a óxica. As distribuições de biomarcadores e de isótopos estáveis de carbono forneceram evidências de que a composição da matéria orgânica nos afloramentos é de origem marinha, exceto no topo da pedreira Amaral Machado que apresenta o *input* de matéria orgânica terrestre durante a deposição dos folhelhos da Fm. Irati. As análises de palinofácies confirmaram os dados de biomarcadores de que a composição orgânica é predominantemente marinha (matéria orgânica amorfa - MOA), exceto para as amostras do topo da pedreira Amaral Machado, que é composta principalmente por matéria orgânica terrestre (fitoclastos - derivada de vegetais superiores). Os resultados de biomarcadores indicaram maturidade térmica correspondente à janela de geração de óleo para os extratos situados na pedreira Partezani, não apresentando correlação com os resultados de ICE, sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados ou que a cinética da evolução térmica dos biomarcadores é significativamente diferente daqueles dos polimorfos ao stress térmico elevado em curto espaço de tempo geológico. Na pedreira Amaral Machado os extratos indicaram imaturidade para a geração de hidrocarbonetos.

**Palavras-Chave:** Formação Irati, intrusões ígneas, biomarcadores, maturidade térmica, paleoambiente deposicional, matéria orgânica.

### ABSTRACT

The black shales, from the Irati Formation, Paraná Basin, were analyzed based on combined investigations of organic geochemistry, palinofacies and stable carbon isotopes to define the hydrocarbon generating potential, the depositional paleoenvironment and the organic matter input, based on analysis of 51 samples collected in outcrops (Amaral Machado quarry and Partezani quarry). The samples show high TOC, excellent potential ( $S_2$ ), organic matter type I, except the samples from the top of the Amaral Machado quarry and those from the Partezani quarry, which abruptly change their compositional characteristics. The samples from the top of the Amaral Machado quarry have low TOC contents, type IV organic matter,

and the Partezani samples have low TOC contents due to the high maturation caused by diabase intrusions. The values of gammacerane/(gammacerane + C30 hopane) ratio (0.03 to 1.10) and Pr/Ph ratios (0.62 to 2.99) suggest anoxic to oxic conditions. The distributions of biomarkers and stable isotopes of carbon provide evidence that the composition of the organic matter in the outcrops is of marine origin, except at the top of the Amaral Machado quarry that reports the input of terrestrial organic matter during the deposition of the Fm. Irati. The palynofacies analysis confirm the biomarkers data that the organic composition is predominantly marine (amorphous organic matter - AOM), except for samples from the top of the Amaral Machado quarry, which is composed mainly of terrestrial organic matter (phytoclads - derived from higher plants). The biomarkers results indicated thermal maturity corresponding to the oil generation window for the extracts located in the Partezani quarry, showing no correlation with the SCI results, suggesting the presence of migrated hydrocarbons. In the Amaral Machado quarry the extracts indicated immaturity for hydrocarbon generation.

**Key Words:** Formation Irati, igneous intrusions, biomarkers, thermal maturity, depositional paleoenvironment, organic matter.

## 5.1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná apresenta rochas sedimentares do Permiano enriquecidas em matéria orgânica. Resultados de análises geoquímicas indicam que esses folhelhos da Fm. Irati são excelentes rochas geradoras (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1988; MILANI; ZALÁN, 1999; MILANI et al., 2007; EUZÉBIO et al., 2016).

O teor de carbono orgânico total presente nesses folhelhos atinge valores médios de até 16,3% (SANTOS et al., 2009, LOUTIFI et al 2010; EUZÉBIO et al., 2016). São intercalados por rochas carbonáticas, as quais apresentam diversos indícios de petróleo em superfície e subsuperfície e encontram-se imaturas para a geração de hidrocarbonetos em grande parte da bacia (SANTOS NETO, 1993; ARAÚJO, 2000). Análises de petrografia orgânica e os índices de hidrogênio da pirólise Rock Eval revelam dominância de querogênio do tipo I, resultante de matéria orgânica algálica e liptinítica (MILANI et al., 2007).

O ambiente de deposição da Fm. Irati é ainda é muito discutido entre os estudiosos. Alguns autores concordam com a existência de caráter não marinho ou transicional (MENDES, 1961 e 1963), outros acreditam ser compostos por um espaço de águas marinhas, sujeito a oscilações climáticas (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; SANTOS NETO, 1993; MILANI et al. 1997; ARAÚJO, 2000; ALFERES et al. 2011; GOLDBERG; HUMAYUN, 2016). Essa discordância está associada aos seus diferentes aspectos ambientais

devido à complexidade e a variabilidade deste ambiente de deposição numa extensa área geográfica, ao longo do tempo geológico.

Em algumas regiões, os folhelhos da Fm. Irati atingiram a maturação térmica por influência de um fluxo de calor elevado causado pelas intrusões ígneas associadas ao magmatismo Serra Geral, de idade Mesozoica. Isso propiciou um processo de maturação atípico da matéria orgânica, o que permitiu a geração e migração de hidrocarbonetos (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; ARAÚJO et al., 2000; SANTOS et al., 2009; LOUTFI et al., 2010).

Porém muitas dúvidas a respeito da Fm. Irati ainda existem, principalmente aquelas que poderiam ser elucidadas através de resultados de análises proporcionadas por equipamentos de última geração, que contemplam análises de biomarcadores saturados e aromáticos, palinofácies e isótopos estáveis de carbono.

Assim, a caracterização geoquímica orgânica da rocha geradora permiana da Bacia do Paraná é de extrema importância. Os estudos realizados permitiram melhor avaliar o efeito térmico causado pelas intrusões ígneas, o potencial gerador de hidrocarbonetos e interpretar os resultados de biomarcadores saturados e aromáticos juntamente com estudos de palinofácies. Esse conjunto de resultados pôde fornecer uma visão geral do *input* de matéria orgânica e ajudar na reconstrução das condições paleoambientais dos folhelhos negros da Fm. Irati.

## 5.2 ÁREA DE ESTUDOS

A área de amostragem ocorreu em afloramentos da Fm. Irati, localizados na borda leste da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo, com as seguintes coordenadas UTM 234752/7508103, correspondente a pedreira Partezani, que encontra-se próxima a intrusões ígneas (soleira de diabásio). Essas intrusões ocorrem na parte mediana e na base do afloramento. Nas coordenadas 7.464.745/222.466, correspondente a pedreira Amaral Machado, foram coletadas amostras correspondentes a regiões onde não ocorrem intrusões (soleiras de diabásio) (Figura 7).

Um total de 51 amostras de folhelhos negros foram coletadas em dois pontos de explorações das pedreiras Amaral Machado e Partezani.

Na pedreira Amaral Machado foram coletadas 34 amostras, da base até o topo do afloramento, em dois pontos denominados AMa (AMa 1 até AMa 31) e Amb (AMb 1 até AMb3) (Foto 6).

Na pedreira Partezani foram coletadas 17 amostras, abaixo e acima da soleira de diabásio, localizada na parte mediana do afloramento, em 5 pontos, denominados de PRT 1, PRT 2, PRT 3, PRT 4 e PRT 5. As amostras do ponto 5 (PRT 5.1, PRT 5.2, PRT 5.3, PRT 5.4, PRT 5.5, PRT 5.6) foram coletadas na porção mais alta do afloramento, mais distante da soleira de diabásio da base do afloramento (Figura 8).

### 5.3 MATERIAS E MÉTODOS

As análises geoquímicas e de petrologia orgânica nas amostras de folhelhos foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO)/Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/Universidade Federal da Bahia (UFBA).

#### 5.3.1 Carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST)

As amostras selecionadas foram pulverizadas usando moinho de bolas, sendo em seguida submetidas a tratamento com ácido clorídrico (HCl) 1M, com o intuito de eliminar o carbonato. Posteriormente, utilizou-se um analisador elementar, da marca LECO 628CN, que forneceu informações do conteúdo total de carbono orgânico (COT) e enxofre (ST).

#### 5.3.2 Pirólise Rock-Eval

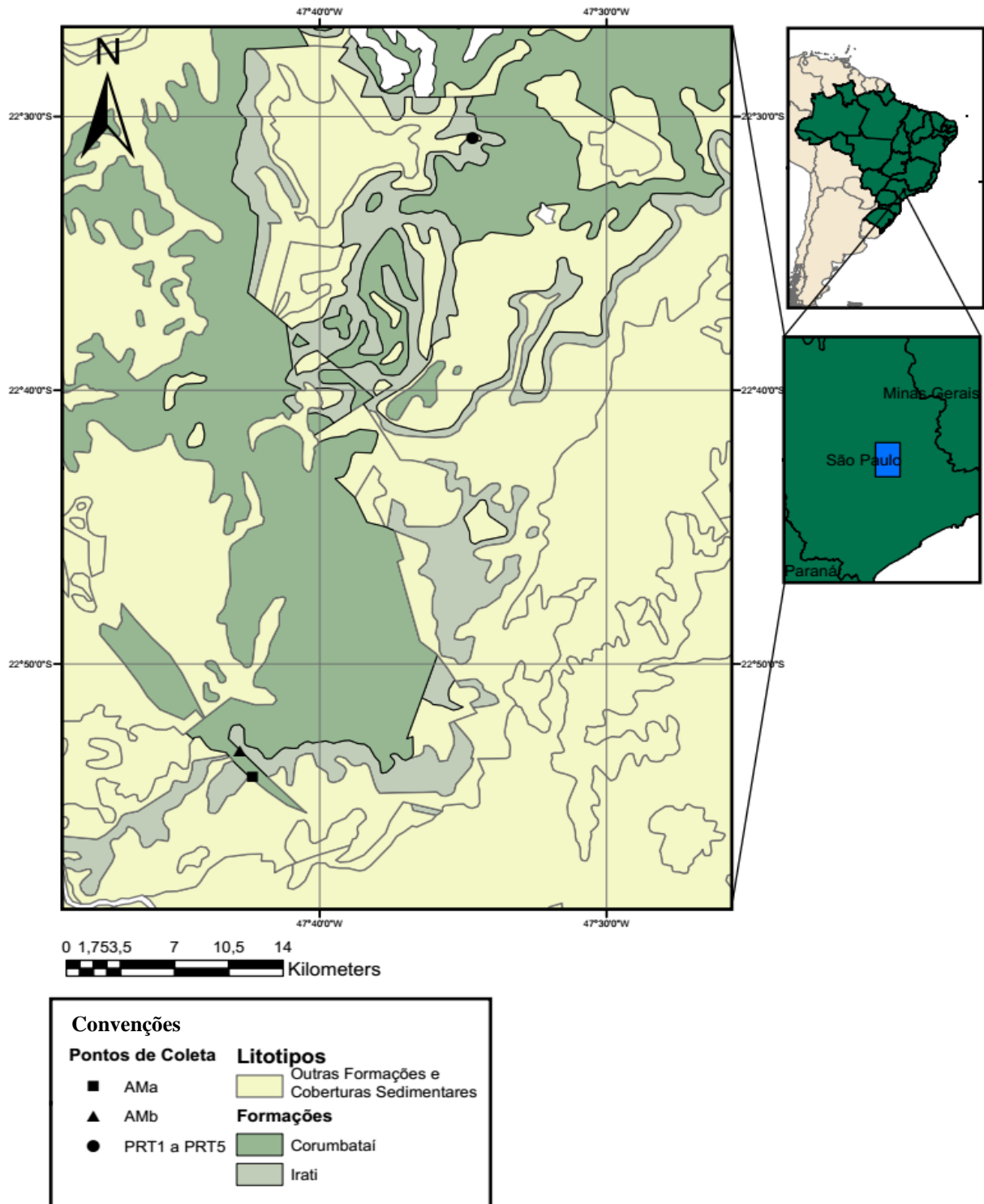
O procedimento da pirólise Rock Eval foi realizado para as amostras com conteúdo de COT > 0,5%. Aproximadamente 60-80 mg de amostra de rochas previamente pulverizadas foram aquecidas de 300°C até 550°C, a um taxa de aumento de 25°C min<sup>-1</sup>, durante 20 min, empregando-se um pirolisador Rock Eval 6. Os resultados evidenciaram os hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S<sub>1</sub>), o potencial gerador de hidrocarbonetos (S<sub>2</sub>) e a temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos (T<sub>máx</sub>).

#### 5.3.3 Isótopos estáveis de carbono

A composição isotópica em delta por mil de carbono 13 nas rochas foi analisada no espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa PDZ-Europa, modelo GLS 20-20, no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura

(CENA)/Universidade de São Paulo (USP). A notação  $\delta^{13}\text{C}$  é usada para expressar as razões dos isótopos  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Os dados são apresentados com o desvio do padrão internacional PDB por mil (‰).

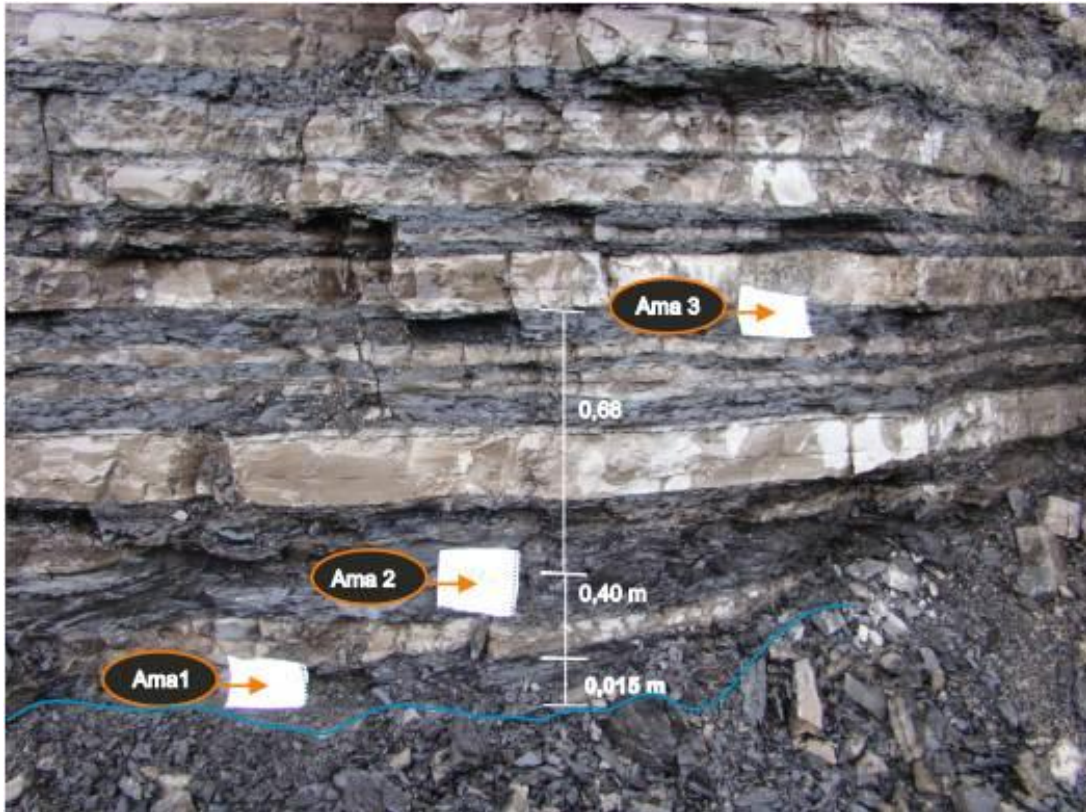
**Figura 7** - Mapa geológico dos pontos de coletas dos folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná no Estado de São Paulo - Brasil



Fonte: Adaptado da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM, 2018).



**Foto 6** – Pontos de amostragem na pedreira Amaral Machado, AMa 1 até AMa 31, da base até o topo do afloramento



Fonte: Autora (2018).

#### 5.3.4 Palinofácies

A rocha foi fragmentada em partículas entre 1,0 e 2,8mm, sendo posteriormente submetida ao tratamento por acidificação com ácido clorídrico a 32% (HCl) e 40% de ácido fluorídrico (HF), para eliminar as frações minerais das amostras. O querogênio isolado foi peneirado (20  $\mu$ m) e as lâminas foram preparadas de acordo com os procedimentos propostos por Mendonça Filho et al. (2012) e Tyson (1995). As técnicas microscópicas da luz branca transmitida e da luz azul incidente (modo de fluorescência) foram utilizadas para exames qualitativos e quantitativos (contando 300 partículas) dos grupos dos componentes do querogênio. Por sua vez, os grupos de matéria orgânica foram classificados de acordo com a classificação proposta por Mendonça Filho et al. (2012) e Tyson (1995). Os dados foram recalculados como porcentagens.

**Figura 8** - Ilustração do processo de amostragem os folhelhos na pedreira Partezani, Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil

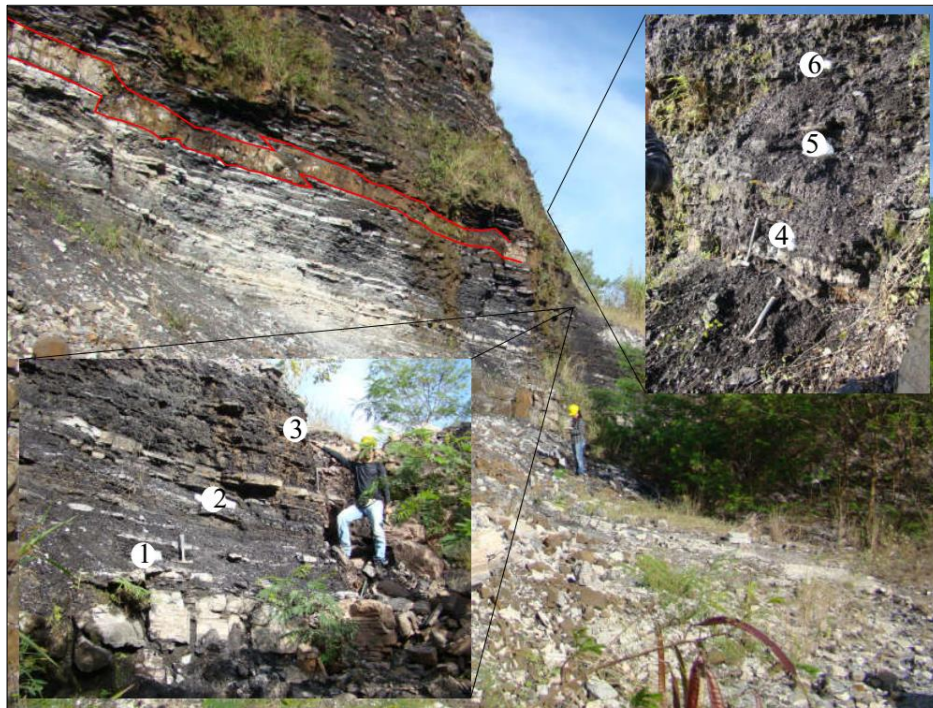
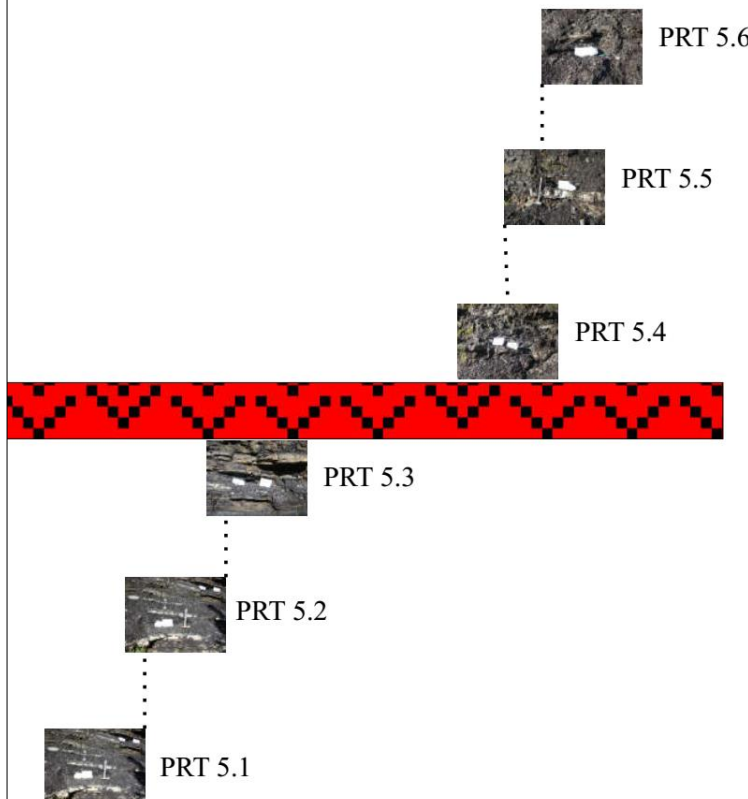


Ilustração da coleta sequencial das amostras de folhelhos da pedreira Partezani.



Fonte: Autora 2018.

### 5.3.5 Matéria orgânica solúvel (MOS) e análise de CG/EM

Para as análises do betume, as amostras foram extraídas em aparato soxhlet durante aproximadamente 32 horas, usando-se diclorometano como solvente orgânico (DCM) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). A matéria orgânica solúvel foi separada nas frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO (nitrogênio, enxofre, oxigênio) por cromatografia líquida em coluna. As frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) (corrente iônica total e monitoração de íons selecionada). A temperatura do GC foi programada a partir de  $100^\circ\text{C}$ , mantida isotermicamente durante 2 min e depois aquecida a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C min}^{-1}$  permanecendo por 15 min, seguido por  $35^\circ\text{C min}^{-1}$  até atingir  $300^\circ\text{C}$ . As análises de CG-EM foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás (Agilent 7890B) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5977A) (CG-EM) sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM). Utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-5MS, 30m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme).

## 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das proporções de COT, enxofre, pirolise e as concentrações de biomarcadores estão apresentados nas tabelas (Tabela 2, Tabela 3 e Tabela 4) e apêndices (APÊNDICE A; APÊNDICE B).

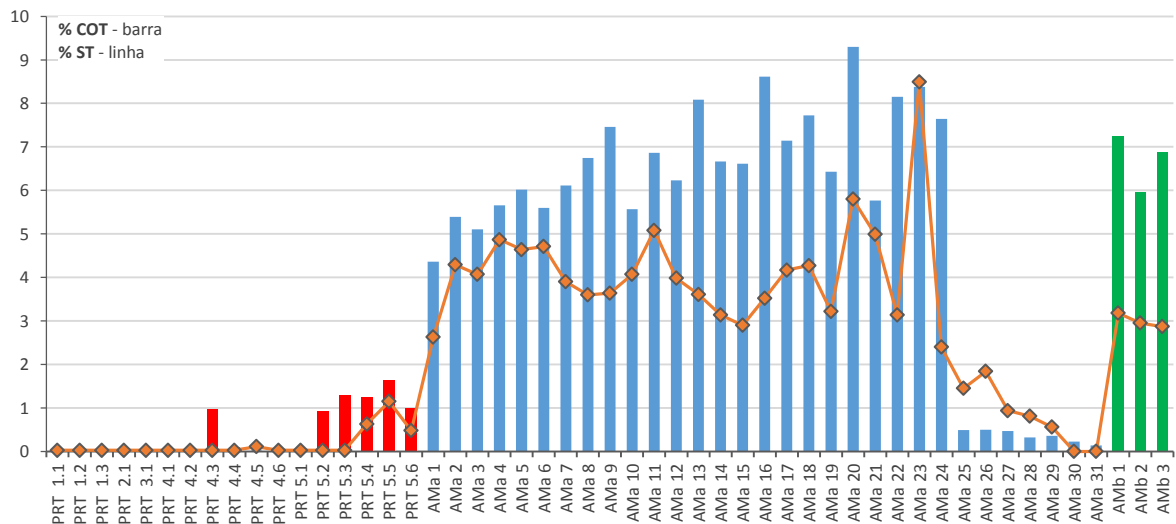
### 5.4.1 Carbono Orgânico Total (COT)

As amostras analisadas de folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná, apresentaram teores de Carbono Orgânico Total (COT) entre  $< 0,04$  (LD) e 9,30% (Tabela 2). O valor mínimo de COT para que uma rocha seja considerada como potencialmente geradora de petróleo é 1% para folhelhos e 0,5% para carbonatos (TISSOT; WELTE, 1984). Foram selecionadas 64,7% das amostras, tendo essas apresentado teores de COT suficientes para serem consideradas como rocha potencialmente geradora de petróleo. Os baixos valores de COT na pedreira Partezani podem estar relacionados ao intenso magmatismo que ocorreu na Bacia do Paraná durante o período do Cretáceo (ARAÚJO et al., 2000). Portanto, esses baixos valores podem estar associados, em grande parte, à transformação da matéria orgânica em

hidrocarbonetos por efeito do calor proveniente dos corpos intrusivos (intrusões de diabásio), que promoveu o aquecimento e craqueamento da matéria orgânica, reduzindo os valores em relação a quantidade de carbono orgânico original. Os baixos valores de COT tornaram inviáveis as amostras para análises de pirólise Rock-Eval na maioria das amostras da pedra Partezani.

Os maiores valores de COT (4,36 a 9,30%) da Fm. Irati, foram encontrados nas amostras (AMa 1 até AMa 24 e AMb1 até AMb 3), da pedra Amaral Machado. No entanto, a partir da amostra AMa 25 até AMa 31, os resultados mudaram abruptamente e passaram a apresentar resultados de COT baixos (entre 0,14 a 0,5%) (Figura 9). Nesse afloramento não ocorreu vestígios de rochas intrusivas.

**Figura 9** - Gráfico dos teores de % COT (barra) e % Enxofre Total (linha), para amostras coletadas nas pedreiras Partezani (PRT) Amaral Machado (AM), Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018).

#### 5.4.2 Enxofre Total (ST)

As amostras coletadas na pedra Partezani, onde ocorre influência de corpos intrusivos, apresentaram teores de enxofre total entre < 0,05 até 0,11% para amostras (Tabela 2). No entanto, para as amostras coletadas na pedra Amaral Machado, os teores encontrados foram mais elevados, variando de < 0,05 até 8,49%. Observa-se na figura 9, que os maiores teores de COT e ST, foram encontrados nos pontos AMa 1 até AMa 24 e AMb 1 até AMb 3, coletadas na pedra Amaral Machado.

**Tabela 2** - Resultados de Carbono Orgânico Total, Enxofre Total e Pirólise de Rock-Eval, nas amostras coletadas na pedreira Partezani e na pedreira Amaral Machado, Fm Irati, Bacia do Paraná-Brasil

| Afloramento | Amostras       | COT (%) | S (%) | Rock-Eval |       |       |           |      |     |     |
|-------------|----------------|---------|-------|-----------|-------|-------|-----------|------|-----|-----|
|             |                |         |       | S1        | S2    | S3    | Tmáx (°C) | IH   | IO  |     |
| Partezani   | Ponto 1        | PRT 1.1 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 1.2 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 1.3 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             | Ponto 2        | PRT 2.1 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 3.1 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             | Ponto 3        | PRT 4.1 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 4.2 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 4.3 | 0,98  | <0,05     | 0,09  | 0,49  | 0,14      | 394  | 56  | 16  |
|             |                | PRT 4.4 | 0,10  | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 4.5 | <0,04 | 0,11      | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 4.6 | <0,04 | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             | Ponto 5        | PRT 5.1 | 0,07  | <0,05     | -     | -     | -         | -    | -   | -   |
|             |                | PRT 5.2 | 0,93  | <0,05     | 0,03  | 0,09  | 0,10      | 419  | 15  | 17  |
|             |                | PRT 5.3 | 1,30  | <0,05     | 0,03  | 0,09  | 0,15      | 340  | 14  | 23  |
|             |                | PRT 5.4 | 1,25  | 0,63      | 0,04  | 0,12  | 0,36      | 386  | 15  | 46  |
|             |                | PRT 5.5 | 1,63  | 1,15      | 0,02  | 0,08  | 0,48      | 360  | 7   | 41  |
|             |                | PRT 5.6 | 1,00  | 0,48      | 0,02  | 0,05  | 0,30      | 341  | 9   | 57  |
|             | Amaral Machado | Ponto a | AMa 1 | 4,36      | 2,63  | 3,45  | 17,62     | 0,13 | 408 | 568 |
| AMa 2       |                |         | 5,39  | 4,29      | 3,53  | 18,78 | 0,15      | 406  | 538 | 4   |
| AMa 3       |                |         | 5,11  | 4,07      | 3,73  | 20,40 | 0,16      | 409  | 570 | 4   |
| AMa 4       |                |         | 5,66  | 4,87      | 2,71  | 18,69 | 0,14      | 412  | 508 | 4   |
| AMa 5       |                |         | 6,01  | 4,64      | 3,24  | 23,88 | 0,16      | 412  | 603 | 4   |
| AMa 6       |                |         | 5,60  | 4,71      | 2,80  | 24,02 | 0,14      | 418  | 586 | 3   |
| AMa 7       |                |         | 6,11  | 3,90      | 3,20  | 29,28 | 0,19      | 422  | 623 | 4   |
| AMa 8       |                |         | 6,74  | 3,60      | 2,08  | 33,34 | 0,16      | 425  | 639 | 3   |
| AMa 9       |                |         | 7,46  | 3,64      | 2,28  | 37,56 | 0,17      | 427  | 664 | 3   |
| AMa 10      |                |         | 5,57  | 4,07      | 2,32  | 28,80 | 0,12      | 426  | 644 | 3   |
| AMa 11      |                |         | 6,86  | 5,08      | 3,37  | 33,28 | 0,13      | 424  | 644 | 3   |
| AMa 12      |                |         | 6,23  | 3,98      | 2,96  | 31,47 | 0,14      | 425  | 652 | 3   |
| AMa 13      |                |         | 8,09  | 3,61      | 2,27  | 44,83 | 0,18      | 428  | 695 | 3   |
| AMa 14      |                |         | 6,66  | 3,14      | 2,68  | 35,75 | 0,17      | 426  | 641 | 3   |
| AMa 15      |                |         | 6,61  | 2,90      | 4,14  | 37,24 | 0,13      | 426  | 683 | 2   |
| AMa 16      |                |         | 8,61  | 3,52      | 3,77  | 46,99 | 0,15      | 428  | 695 | 2   |
| AMa 17      |                |         | 7,14  | 4,17      | 3,34  | 40,05 | 0,15      | 427  | 668 | 2   |
| AMa 18      |                |         | 7,72  | 4,27      | 3,29  | 46,00 | 0,16      | 426  | 649 | 2   |
| AMa 19      |                |         | 6,43  | 3,22      | 2,59  | 31,24 | 0,12      | 427  | 573 | 3   |
| AMa 20      |                |         | 9,30  | 5,80      | 3,14  | 48,07 | 0,19      | 428  | 612 | 2   |
| AMa 21      |                |         | 5,76  | 4,99      | 3,14  | 31,14 | 0,12      | 428  | 602 | 3   |
| AMa 22      |                |         | 8,15  | 3,14      | 3,93  | 39,77 | 0,2       | 430  | 598 | 5   |
| AMa 23      |                |         | 8,38  | 8,49      | 3,92  | 35,71 | 0,23      | 425  | 475 | 4   |
| AMa 24      |                |         | 7,64  | 2,40      | 2,3   | 52,88 | 0,27      | 441  | 710 | 3   |
| AMa 25      |                |         | 0,49  | 1,45      | 0,02  | 0,34  | 0,07      | 428  | 69  | 43  |
| AMa 26      |                |         | 0,5   | 1,84      | 0,02  | 0,49  | 0,06      | 428  | 98  | 38  |
| AMa 27      |                |         | 0,47  | 0,94      | 0,02  | 0,5   | 0,09      | 425  | 106 | 38  |
| AMa 28      |                |         | 0,32  | 0,81      | 0,01  | 0,19  | 0,09      | 426  | 59  | 38  |
| AMa 29      |                |         | 0,36  | 0,56      | 0,01  | 0,2   | 0,04      | 429  | 56  | 31  |
| AMa 30      |                |         | 0,23  | <0,05     | 0,01  | 0,06  | 0,03      | 427  | 26  | 130 |
| AMa 31      |                | 0,14    | <0,05 | 0,01      | 0,03  | 0,01  | 499       | 21   | 157 |     |
| Ponto b     | AMb 1          | 7,25    | 3,18  | 3,66      | 35,18 | 0,15  | 399       | 750  | 3   |     |
|             | AMb 2          | 5,97    | 2,95  | 2,97      | 29,65 | 0,16  | 395       | 720  | 4   |     |
|             | AMb 3          | 6,89    | 2,87  | 3,01      | 32,23 | 0,19  | 401       | 679  | 4   |     |

-: não foram realizadas análises nessas amostras; S<sub>1</sub> = mg HC/g rocha; S<sub>2</sub>=mg HC/g rocha; S<sub>3</sub>=mg CO<sub>2</sub>/g rocha; IH = mg HC/g COT; IO = mg CO<sub>2</sub>/g COT.



De acordo com Berner (1984) a relação ST - COT é um indicador importante para as condições redox. Durante a deposição, o enxofre incorporado nos sedimentos é derivado da ação de bactérias redutoras de sulfato presentes na coluna de água livre de oxigênio sobre a matéria orgânica. Portanto, os valores elevados de enxofre são indicadores de deposição em ambiente anóxico. Sabendo-se que a preservação da matéria orgânica é maior em ambiente anóxico, devido à baixa atividade bacteriana, os altos valores de enxofre poderiam sugerir maior preservação de matéria orgânica.

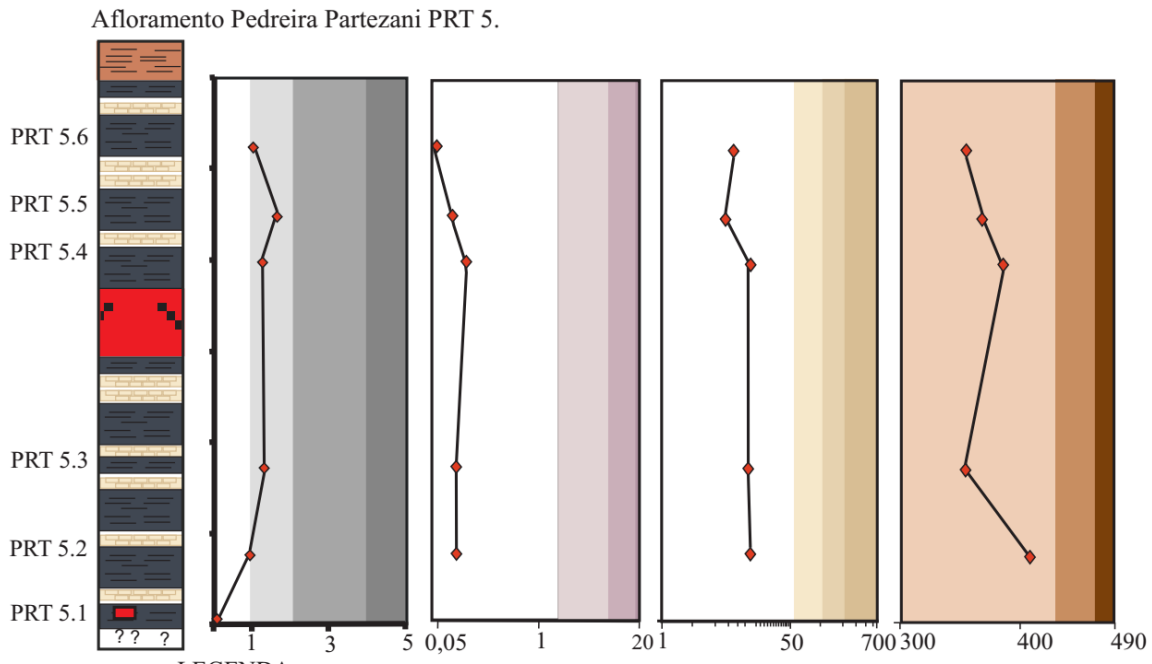
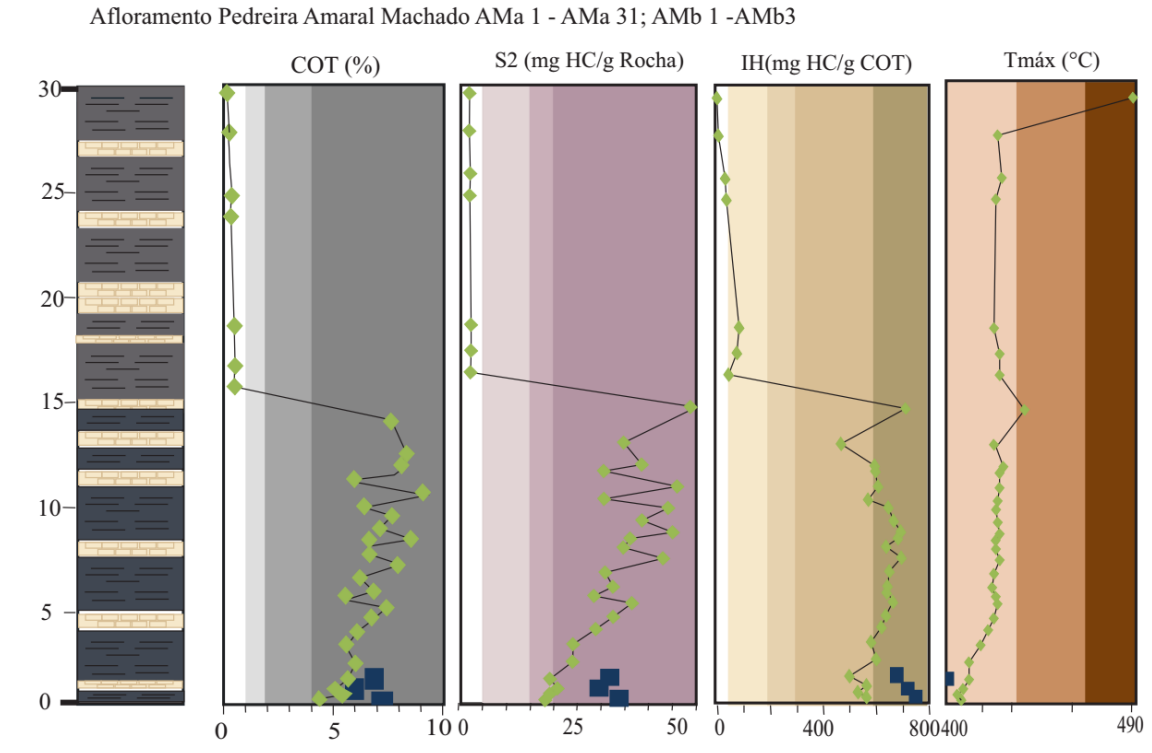
### 5.4.3 Pirólise Rock-Eval

Os valores de  $S_2$  da Fm. Irati variaram de 0,05mg/g e 0,49mg/g para as amostras coletadas na pedreira Partezani, PRT 4.3, PRT 5.2, PRT 5.3, PRT 5.4, PRT 5.5, PRT 5.6, próximas a corpos intrusivos. No afloramento da pedreira Amaral Machado (ausência de intrusões), as amostras AMb 1 até AMb 3; AMa 1 até AMa 24 apresentaram valores de 17,62 mgHC/g de rocha a 52,88 mgHC/g de rocha (correspondendo a um potencial de geração de hidrocarbonetos considerado muito bom). No entanto, as amostras do topo do afloramento AMa 25 até AMa 31, mostraram valores baixos entre 0,02 mgHC/g de rocha a 0,49 mg/g, indicando uma mudança abrupta no afloramento, provavelmente devido a uma alteração nas condições físicas do ambiente sedimentar.

O índice de hidrogênio (IH) apresentou valores de até 750 mg de HC/g de COT (Tabela 2) para a amostra AMb1 (amostragem na pedreira Amaral Machado), da Fm. Irati. Entre as amostras Ama 25 e Ama 31, observou-se os menores valores desse parâmetro, variando de 21 a 106 mg de HC/g de COT, representando o topo do afloramento Amaral Machado. Já os valores de 7,0 a 56 mg de HC/g de COT, são referentes às amostras da pedreira Partezani (PRT 4.3, PRT 5.2, PRT 5.3, PRT 5.4, PRT 5.5, PRT 5.6), Fm. Irati.

Com base nos intervalos propostos por Peters e Cassa (1994), ilustrados por diferentes cores na Figura 10, foi possível observar as variações dos parâmetros geoquímicos do % COT, potencial gerador de hidrocarbonetos ( $S_2$ ), índice de hidrogênio (IH) e temperatura máxima ( $T_{máx}$ ), para as amostras dos afloramentos Partezani e Amaral Machado.

**Figura 10** - Perfis representativos dos parâmetros geoquímicos dos pontos de coleta da Fm. Irati, Bacia de Paraná-Brasil, destacando-se com cores os intervalos de classificação definidos por Peters e Cassa (1994)



LEGENDA:

|           |               |                      |         |
|-----------|---------------|----------------------|---------|
| Pobre     | Pobre/regular | Tipo IV              | Imaturo |
| Bom       | Bom           | Tipo III-gás         | Maduro  |
| Muito bom | Muito bom     | Tipo II/III-óleo/gás | Senil   |
| Excelente | Excelente     | Tipo II-óleo         |         |
|           |               | Tipo I-óleo          |         |

Fonte: Autora (2018), baseada na classificação definida por Peters e Cassa (1994).



Aproximadamente 77,4 % das amostras coletadas no afloramento Amaral Machado (AMa1 até AMa 24; AMb1 até AMb3) apresentam teores de carbono orgânico variando de muito bom a excelente para a geração de hidrocarboneto ( $S_2$ ), (Figura 10) (PETERS; CASSA, 1994). Entretanto, as amostras do topo desse afloramento (AMa 25 até AMa 31), mostraram teores pobre para carbono orgânico e pobre para potencial de geração de hidrocarbonetos ( $S_2$ ) (Figura 9) (PETERS; CASSA, 1994).

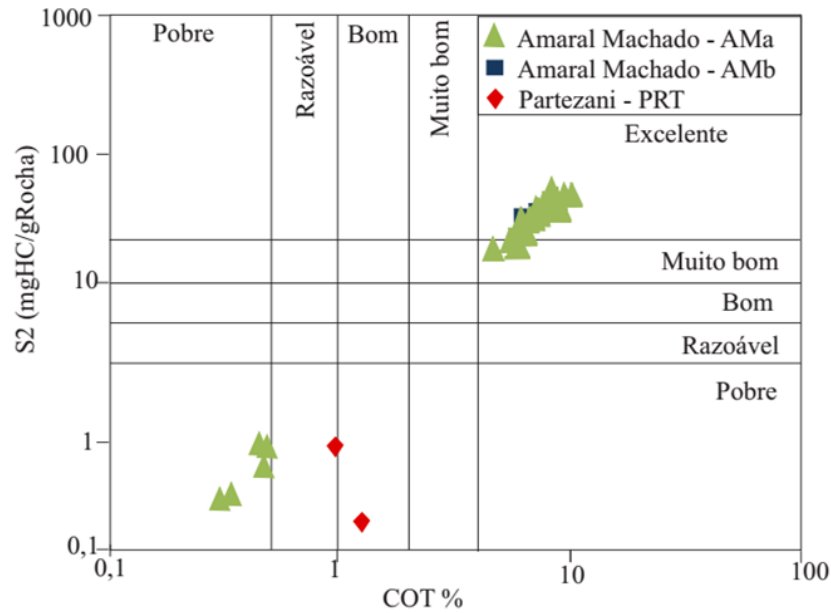
Das amostras coletadas no afloramento Partezani, apenas as do ponto 5 (PRT 5.2, PRT 5.3, PRT 5.4, PRT 5.5 e PRT 5.6), apresentaram teores de carbono orgânico suficientes para análise de pirólise Rock-Eval. Seus teores de COT oscilaram entre pobre e bom e o potencial gerador de hidrocarboneto ( $S_2$ ) ficou entre pobre e regular (Figura 10) (PETERS; CASSA, 1994).

Através do diagrama  $S_2$  versus COT (Figura 11), é possível avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos, de acordo com estudos realizados por Liu et al. (2015) e por Euzébio et al. (2016). Assim, os resultados plotados no diagrama demonstram que as amostras coletadas no afloramento Amaral Machado, estão localizadas no campo de excelente geração de hidrocarbonetos, na sua maior parte. Por outro lado, aquelas coletadas no topo do afloramento da pedreira Amaral Machado apresentam pobre geração de hidrocarboneto. Os exemplares coletados na pedreira Partezani mostraram, de acordo com o diagrama, resultados que variaram de pobre a boa geração de hidrocarbonetos, porém esses valores podem ser considerados residuais, já que os teores muito baixos de COT e os pobres valores de  $S_2$  encontrados na Paterzani estão relacionados ao alto grau de evolução térmica causado pelas intrusivas básicas que ocorrem no afloramento (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; ARAÚJO et al., 2000).

#### 5.4.3.1 Avaliação da Matéria Orgânica

O tipo de matéria orgânica foi avaliado pelo índice de hidrogênio, conforme é mostrado no diagrama da figura 9, e através do diagrama tipo Van Krevelen que é obtido pelos dados de IH (índice de hidrogênio) versus IO (índice de oxigênio), plotados em um gráfico que mostra a diferença entre os tipos de querogênio (I, II, III ou IV), nas amostras estudadas. Dessa forma, o querogênio das amostras AMa 1 até AMa 24; AMb1 até AMb 3 (folhelhos) pode ser classificado como sendo do tipo I (derivadas de matéria orgânica amorfa), conforme é exposto no diagrama tipo Van Krevelen (Figura 12). Exceto as amostras

**Figura 11-** Diagrama de dispersão de pirólise  $S_2$  versus teores de COT, mostrando o potencial de geração de petróleo de amostras da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018), baseada em Peters e Cassa (1994).

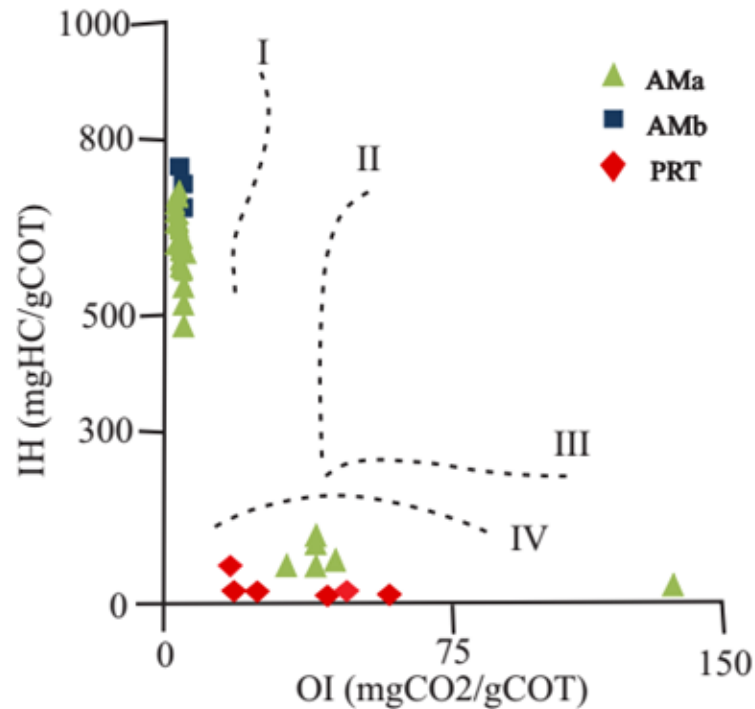
de AMa 25 a AMa 31, correspondente ao topo do afloramento Amaral Machado, as quais apresentam querogênio do tipo IV (Figura 12). Essas características sugerem a ocorrência de material retrabalhado, ou mesmo condições de um ambiente óxico, apresentando matéria orgânica com um potencial muito baixo ( $S_2 \sim 2 \text{ mg HC / g de rocha}$ ) para geração de óleo ou gás (EUZÉBIO, 2016).

Os resultados muito baixos de IH relacionado às amostras PRT 4.3, PRT 5.2, PRT 5.3, PRT 5.4, PRT 5.5, PRT 5.6, coletadas na pedreira Partezani, as colocam no campo de querogênio do tipo IV (Figura 12). Assim como foi comentado acima para os teores de COT e  $S_2$ , os baixos IH nessas amostras também estão relacionados ao alto grau de evolução térmica proporcionado pelas intrusões de diabásio que ocorrem na bacia, e que foram encontradas na pedreira Partezani (CERQUEIRA; SANTOS NETO, 1986; ARAÚJO et al., 2000).

#### 5.4.3.2 Evolução Térmica

A temperatura da taxa máxima de geração de hidrocarbonetos ( $T_{\text{máx}}$ ), na qual ocorre o craqueamento do querogênio na pirólise, analisada em função da localização das amostras, pode ser observada na Figura 10 (quarto diagrama). O gráfico de  $T_{\text{máx}}$  mostrou que as amostras da Fm. Irati se apresentaram pouco evoluídas termicamente (amostras imaturas- $T_{\text{máx}} < 435^\circ\text{C}$ ), com exceção das amostras AMa 24 e AMa 31 que apresentam  $T_{\text{máx}}$  mais

**Figura 12** - Diagrama tipo Van Krevelen com distribuição das amostras analisadas, destacando-se o predomínio do querogênio tipo I e IV - seção Partezani e seção Amaral Machado

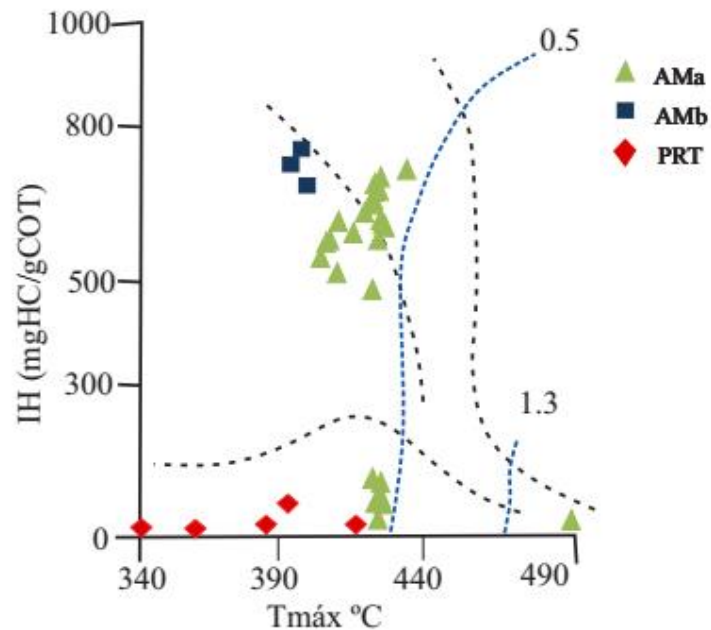


Fonte: Autora (2018), modificado de Euzébio et al. (2016).

elevados, porém não confiáveis, devido ao baixo valor de  $S_2$ . Os valores de  $T_{máx}$  das amostras afetadas termicamente pelas intrusivas ígneas (afloramento da pedreira Partezani) também não são confiáveis, devido aos ínfimos valores de  $S_2$ . As amostras do topo do afloramento Amaral Machado, não apresentaram contato com intrusões ígneas, mas seus baixos valores de  $S_2$ , não permitem avaliações geoquímicas mais precisas. Evidentemente que a maioria das amostras da pedreira Paterzani afetadas pelo calor das rochas intrusivas ali presentes, estão em estágio de supermaturidade.

A Figura 13 apresenta Diagrama de IH versus  $T_{máx}$ , das amostras coletadas. Diagrama semelhante foi reportado no trabalho de Euzébio et al. (2016), para avaliar o grau de maturidade da rocha. As amostras da Fm. Irati confirmam, nesse gráfico, os baixos valores de  $T_{máx}$  para a maior parte dos folhelhos coletados. Mais uma vez, convém destacar que os valores de  $T_{máx}$  para as amostras da pedreira Paterzani e para uma da pedreira Amaral Machado não estão representando o verdadeiro estágio de maturação, pois os baixíssimos resultados de  $S_2$  comprometeram a obtenção desses valores.

**Figura 13** - Diagrama de IH versus T<sub>máx</sub> para as amostras de folhelhos dos afloramentos Amaral Machado e Partezani, Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



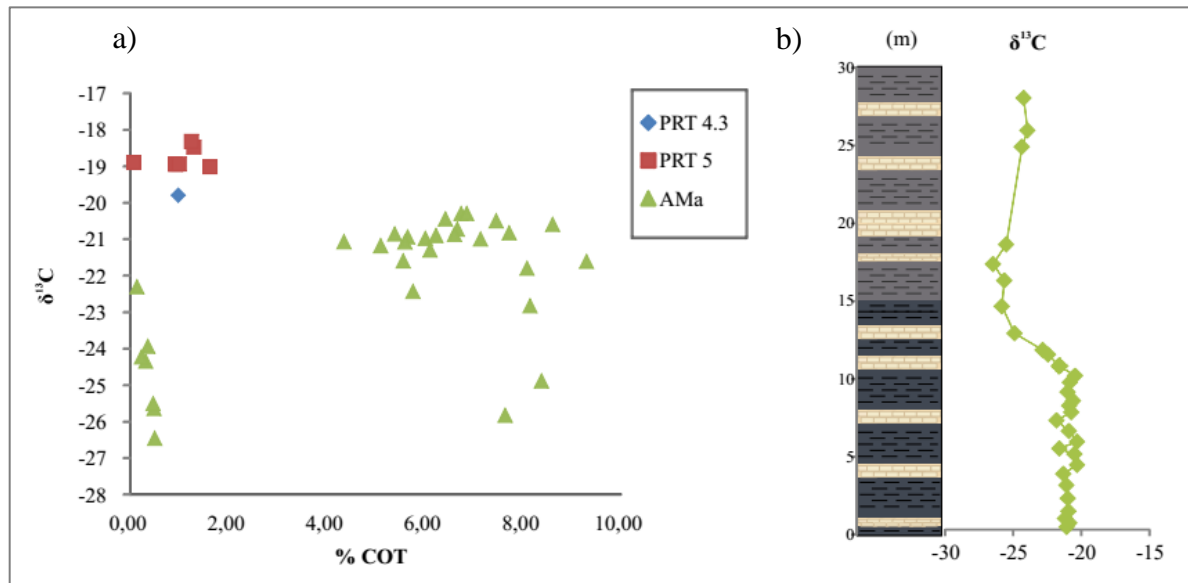
Fonte: Autora (2018), modificado de Euzébio et al. (2016).

#### 5.4.4 Isótopos de Carbono

A razão isotópica de carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) das rochas, junto com outros parâmetros geoquímicos, fornecem informações importantes sobre a origem da matéria orgânica e o paleoambiente deposicional (TISSOT; WELTE, 1984, JIANG et al., 2010, FREIRE et al., 2013, WANG et al., 2015). Os valores das razões isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) das amostras estudadas variaram entre  $-20,30\text{‰}$  e  $-26,46\text{‰}$  e podem ser observadas na Tabela 3.

Na Figura 14 observa-se que para as amostras da pedreira Amaral Machado de AMa 1 até AMa 22, coletadas em intervalo mais para a base do afloramento, os elevados valores de COT associados a valores menos negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  (ao redor de  $-21\text{‰}$ ), indicando maior produtividade orgânica relacionado a eficiência da anoxia e menor contribuição de matéria orgânica continental, consequentemente enriquecimento relativo de  $^{13}\text{C}$ , sugerindo condições de deposição em ambiente marinho. Pois, as plantas de ambiente salino utilizam complexos carbonáticos como fonte de carbono para a fotossíntese. Estes são mais enriquecido em  $^{13}\text{C}$  que o dióxido de carbono da atmosfera (TISSOT; WELTE, 1984, SANTOS NETO, 1993; TYSSON, 1995; WANG et al., 2015). Com exceção das amostras AMa 23 e AMa 24, que apresentam valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ . As amostras do topo do afloramento AMa 25 até

**Figura 14** – a) Composição isotópica em comparação com o COT das amostras das pedreiras Amaral Machado e Partezani; b) composição isotópica das amostras da pedreira Amaral Machado versus altura em metros



Fonte: Autora (2018).

AMa 31, com valores  $< 1,0\%$  de carbono orgânico total, apresentaram mais empobrecido em  $\delta^{13}\text{C}$  (ao redor de  $-25\%$ ), indicando, possivelmente, condição deposicional em ambiente transicional ou maior contribuição de matéria orgânica de origem continental. Pois os principais constituintes lipídicos são originados de vegetais superiores e de algas de água doce que são depletados em  $^{13}\text{C}$ , indicando mudança nas condições redox de anóxico para óxico da base para o topo do afloramento (TISSOT; WELTE, 1984, SANTOS NETO, 1993; FREIRE et al., 2013, WANG et al., 2015). As amostras da pedreira Partezani (PRT 5) apresentaram valores menos negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  (entre  $-21$  e  $-18\%$ ), sugerindo, também, ambiente de deposição marinho, assim como a maioria das amostras da parte inferior do afloramento da pedreira Amaral Machado.

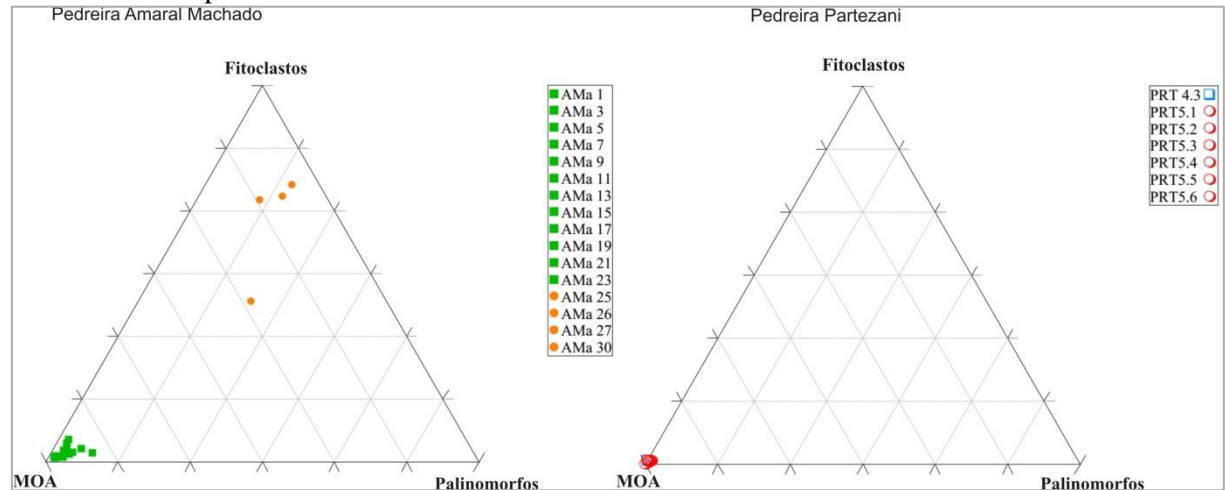
#### 5.4.5 Palinofácies

As análises de palinofácies revelaram que as amostras em estudo apresentaram todos os três grupos de matéria orgânica: fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (MOA). Nas amostras do afloramento da pedreira Amaral Machado e da pedreira Partezani a composição orgânica está expressa em diagrama ternário (Figura 15).

De maneira geral, as amostras apresentaram predomínio de MOA (matéria orgânica amorfa) em relação aos fitoclastos (componente derivado dos tecidos de vegetais superiores) e aos palinomorfos. Entretanto, as amostras do topo do afloramento da pedreira Amaral

Machado, mudam sua característica composicional e passam a predominar matéria orgânica derivada de vegetais superiores (Figura 16). Essa mudança é interpretada como entrada de material de origem terrestre no ambiente de deposição dos sedimentos da Fm. Irati, confirmando a interpretação efetuada através dos dados moleculares e isotópicos.

**Figura 15** - Diagrama ternário que ilustra a composição da matéria orgânica das amostras do afloramento das pedreiras Amaral Machado e Partezani



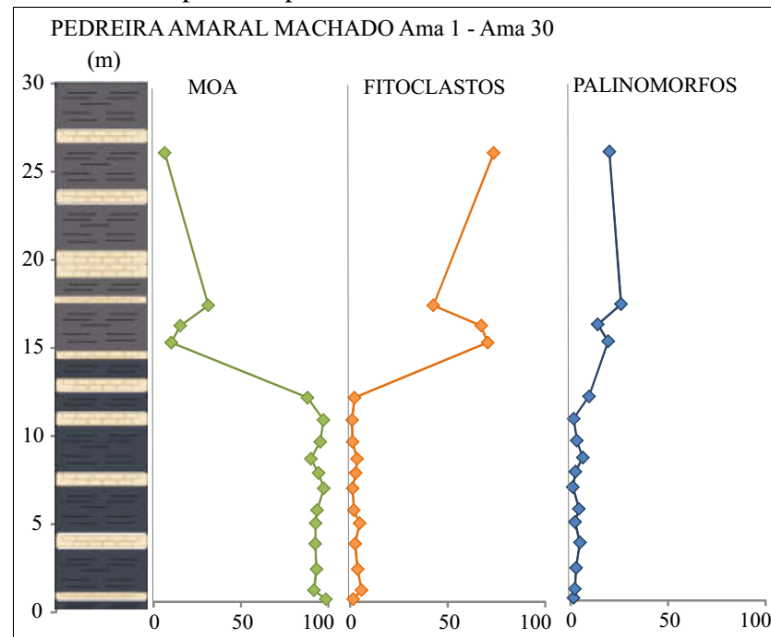
Fonte: Autora (2018).

A MOA inclui o fitoplâncton derivado de matéria orgânica amorfa, de bactérias e produtos amorfos da diagênese de tecidos de macrófitas (MENDONÇA FILHO et al., 2012; TYSON, 1995). A matéria orgânica amorfa observada em lâmina apresenta-se grumosa (Figura 17), com coloração variando de amarela a preta (sendo que a coloração preta aparece somente nas amostras afetadas termicamente pelas intrusões de diabásio e com baixa ou nenhuma cor de fluorescência) (Figura 19).

A matéria orgânica derivada dos palinomorfos está representada por esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e algas do gênero *Botryococcus*. Foi observada a presença de palinomorfos em todas as amostras, já os *Botryococcus* ocorrem apenas no topo do afloramento da pedreira Amaral Machado (Figura 17 e 18). A coloração da fluorescência dos esporomorfos das amostras não afetadas termicamente por intrusões de diabásio varia de amarelo claro a laranja escuro e a coloração da fluorescência das algas é amarelo claro de alta intensidade, indicando alguma maturidade das amostras quanto à geração de hidrocarbonetos, porém algo abaixo da maturação correspondente à janela de geração de óleo.

Os fitoclastos são representados por fragmentos, que muitas vezes são não opacos, bioestruturados e outros opacos e corroídos (Figura 18).

**Figura 16-** Perfil da composição orgânica das amostras da pedreira Amaral Machado, mostrando a diferença composicional da base para o topo do afloramento



Fonte: Autora (2018).

De acordo com a composição orgânica, no geral, as amostras apresentam excelente qualidade de matéria orgânica para geração de petróleo, com predomínio do querogênio Tipo I, derivado de matéria orgânica amorfa, com exceção das amostras do topo do afloramento Amaral Machado (AMa 25 até AMa30), onde predomina querogênio Tipo IV, derivado de vegetais superiores (fitoclastos) retrabalhados e oxidados.

As amostras da pedreira Partezani são classificadas como querogênio Tipo IV, pois foram afetadas termicamente por intrusivas de diabásio, resultando em coloração enegrecida e sem fluorescência, devido ao efeito térmico.

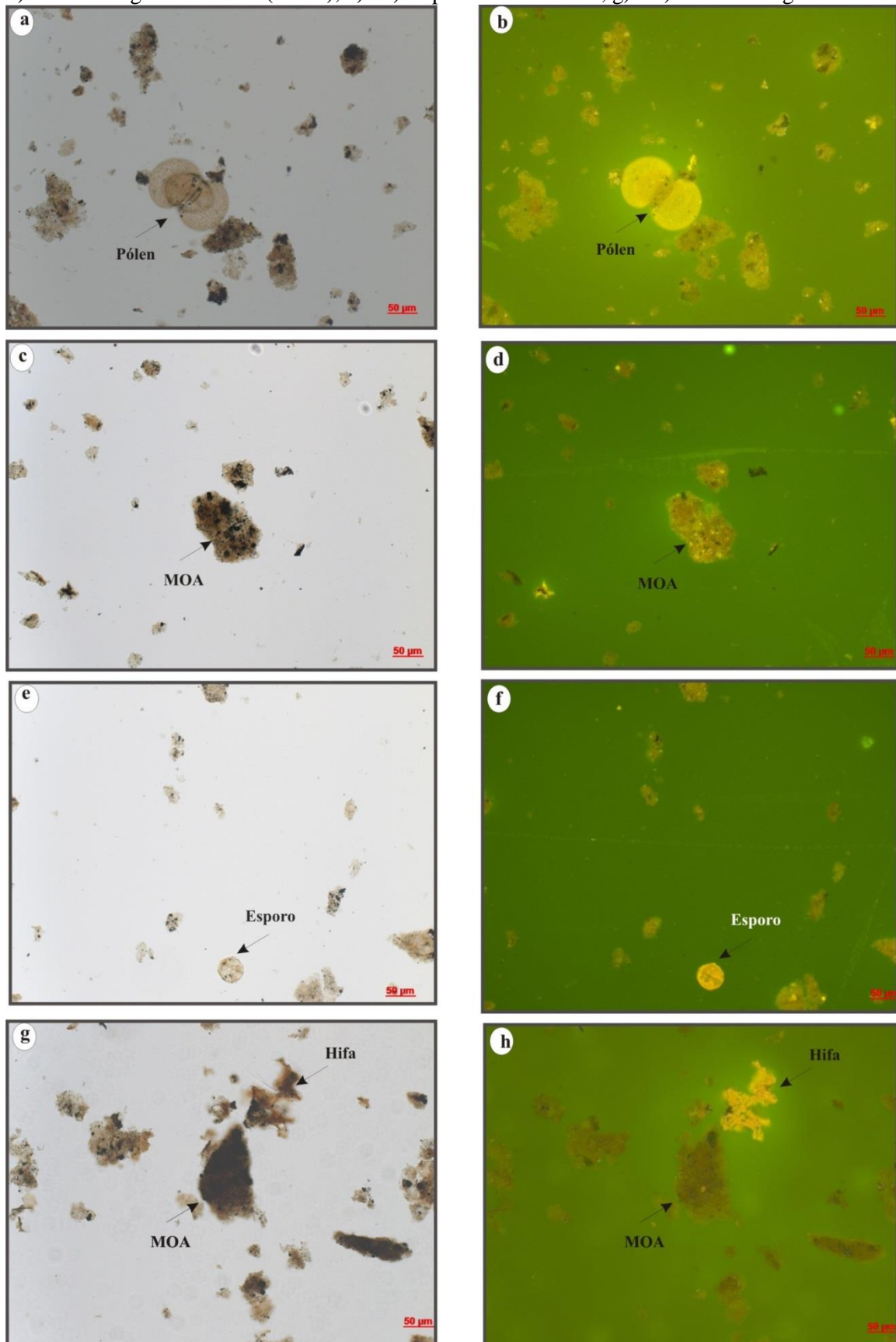
Foi possível realizar a avaliação da maturação térmica dos folhelhos em estudo através dos esporomorfos, pelo índice de coloração dos esporos (ICE). O ICE foi aplicado em esporos e grãos de pólen. Foi realizada a contagem do maior número de indivíduos de acordo com sua coloração. O padrão de ICE utilizado foi da *Robertson Research International Group* (BARNARD et al., 1981).

Segundo Barnard et al. (1981), a janela de geração de óleo, no Neo-Permiano, ocorre com valores de ICE entre 5,0 e 9,0, no processo natural de subsidência da Bacia.

Os resultados de ICE das amostras da pedreira Partezani (PRT 5.1 a PRT 5.6 e PRT 4.3) apresentaram valores constantes, estando todas enegrecidas indicando zona senil, com valor de 10,0. Tais resultados indicam que as amostras foram afetadas termicamente pelo

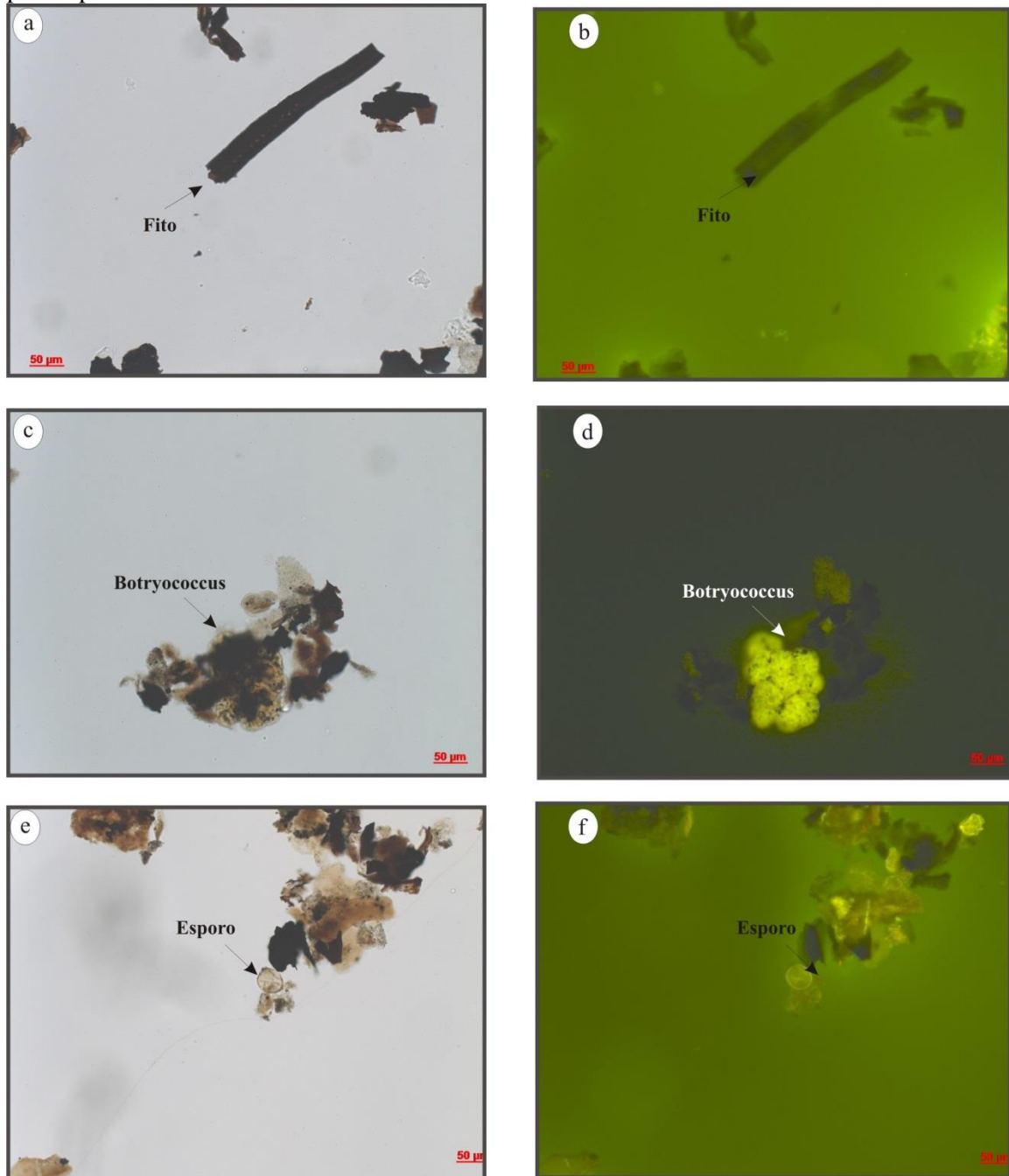


**Figura 17** - Fotomicrografias de componentes orgânicos sob luz branca transmitida (TWL) e modo de fluorescência (FM), da pedra Amarel machado (AMa 1 até AMa 24): a) e b): pólen bissacado; c) e d): matéria orgânica amorfa (MOA); e) e f): esporo marca trileite; g) e h): hifa de fungos



Fonte: Autora (2018).

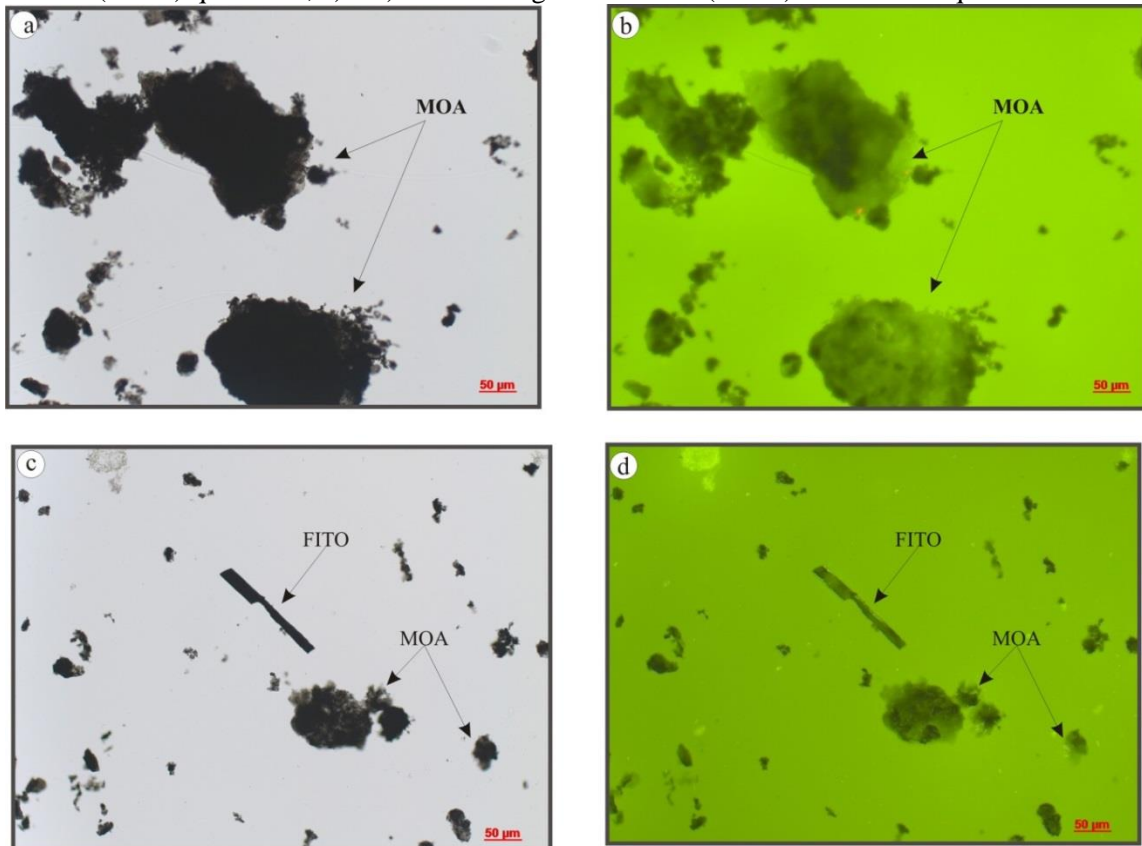
**Figura 18-** - Fotomicrografias de componentes orgânicos em partículas tomados sob luz branca transmitida (TWL) e modo de fluorescência (FM) da pedreira Amaral machado (AMa 25 até AMa 31): a) e b): fitoclastos bioestruturado, não opaco; c) e d):*botryococcus*; e) e f):visão geral com destaque para esporo



Fonte: Autora (2018).

calor das intrusões de Diabásio, apresentando um alto grau de evolução térmica. As amostras do afloramento da pedreira Amaral Machado (AMa 1 até AMa 30), apresentam um ICE que varia de 2,5 a 4,0 (zona imatura), indicando um baixo grau de evolução térmica para geração de hidrocarbonetos. Nesse afloramento não ocorre intrusões de diabásio.

**Figura 19** - Fotomicrografias de componentes orgânicos em partículas tomados sob luz branca transmitida (TWL) e modo de fluorescência (FM) da pedreira Partezani: a) e b): matéria orgânica amorfa (MOA) queimada; c) e d): matéria orgânica amorfa (MOA) e fitoclastos queimados



Fonte: Autora (2018).

#### 5.4.6 Parâmetros moleculares

Os resultados das análises de COT, isótopos estáveis de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e razões de biomarcadores saturados e aromáticos foram utilizados para a avaliação do efeito térmico das intrusões ígneas, o input orgânico e paleoambiente deposicional das amostras de folhelhos da Fm. Irati, e estão apresentados na Tabela 3 e Tabela 4. As distribuições e abundâncias relativas de terpanos pentacíclicos e tricíclicos foram obtidos a partir de cromatogramas de massas monitorados pelos íons  $m/z$  191; os esteranos pelos íons de  $m/z$  217 e os terpanos tetracíclicos poliprenóides pelos íons  $m/z$  259 (apêndice A e B). Os esteroides monoaromáticos e triaromáticos foram identificados a partir dos íons  $m/z$  253 e  $m/z$  231 respectivamente; o reteno foi identificado a partir dos íons  $m/z$  219.

**Tabela 3** - Resultados de COT, razões de biomarcadores de n-alcacos, isoprenóides, esteranos, terpanos

indicadores de paleoambiente e matéria orgânica

| AMOSTRA | % COT | $\delta^{13}C$ | P/F  | P/n-<br>C17 | F/n-<br>C18 | TAR   | %<br>C27 | %<br>C28 | %<br>C29 | HOP/<br>EST | TPP/<br>TPP+DIA | C35HHI | GAM/<br>(GAM+H30) | RETENO/<br>SIMONELITE | R/CADALENO | RETENO/<br>9MF |
|---------|-------|----------------|------|-------------|-------------|-------|----------|----------|----------|-------------|-----------------|--------|-------------------|-----------------------|------------|----------------|
| PRT 4.3 | 0,98  | -19,80         | 1,04 | 2,93        | 5,49        | 0,844 | 34       | 17       | 49       | 2,20        | 0,077           | 0,063  | 0,365             | -                     | -          | 0,67           |
| PRT5.1  | 0,07  | -18,90         | 1,09 | 1,17        | 1,40        | 5,051 | 35       | 12       | 53       | 2,78        | 0,305           | 0,070  | 0,160             | -                     | -          | 0,14           |
| PRT5.2  | 0,93  | -18,95         | 2,53 | 8,95        | 1,66        | 0,279 | 29       | 16       | 55       | 2,42        | 0,375           | 0,046  | 0,102             | -                     | -          | 0,04           |
| PRT5.3  | 1,30  | -18,48         | 1,62 | 2,87        | 2,84        | 0,169 | 30       | 14       | 56       | 2,61        | 0,512           | 0,048  | 0,110             | -                     | -          | 0,01           |
| PRT5.4  | 1,25  | -18,32         | 1,21 | 2,04        | 2,77        | 0,459 | 40       | 11       | 49       | 2,07        | 0,040           | 0,044  | 0,346             | -                     | -          | 0,19           |
| PRT5.5  | 1,63  | -19,02         | 1,36 | 1,14        | 1,95        | 0,249 | 40       | 7        | 53       | 3,48        | 0,391           | 0,057  | 0,146             | -                     | -          | 0,01           |
| PRT5.6  | 1,00  | -18,94         | 1,56 | 2,35        | 3,63        | 0,179 | 35       | 13       | 52       | 2,51        | 0,406           | 0,035  | 0,173             | -                     | -          | 0,08           |
| AMa 1   | 4,36  | -21,07         | 0,62 | 2,13        | 6,03        | 0,484 | 34       | 12       | 54       | 1,00        | 0,008           | 0,096  | 0,200             | 0,10                  | 0,02       | 0,17           |
| AMa 2   | 5,39  | -20,86         | 0,80 | 2,89        | 6,04        | 0,334 | 38       | 11       | 51       | 1,37        | 0,015           | 0,077  | 0,204             | 0,11                  | 0,02       | 0,14           |
| AMa 3   | 5,11  | -21,18         | 0,71 | 1,89        | 5,46        | 0,441 | 43       | 8        | 48       | 0,89        | 0,008           | 0,083  | 0,215             | 0,13                  | 0,03       | 0,16           |
| AMa 4   | 5,66  | -20,94         | 0,86 | 2,71        | 7,03        | 0,493 | 41       | 7        | 51       | 1,26        | 0,009           | 0,077  | 0,234             | 0,11                  | 0,03       | 0,17           |
| AMa 5   | 6,01  | -20,98         | 0,98 | 1,82        | 4,02        | 0,323 | 45       | 6        | 50       | 1,33        | 0,008           | 0,052  | 0,256             | 0,11                  | 0,02       | 0,19           |
| AMa 6   | 5,60  | -21,08         | 1,33 | 2,02        | 4,11        | 0,32  | 45       | 5        | 50       | 1,42        | 0,021           | 0,038  | 0,305             | 0,20                  | 0,03       | 0,18           |
| AMa 7   | 6,11  | -21,3          | 1,47 | 1,92        | 3,81        | 0,442 | 42       | 4        | 55       | 1,47        | 0,022           | 0,031  | 0,417             | 0,13                  | 0,03       | 0,19           |
| AMa 8   | 6,74  | -20,3          | 1,31 | 2,38        | 4,65        | 0,297 | 44       | 4        | 52       | 2,06        | 0,040           | 0,025  | 0,471             | 0,20                  | 0,03       | 0,14           |
| AMa 9   | 7,46  | -20,5          | 1,72 | 3,09        | 5,05        | 0,382 | 52       | 3        | 46       | 2,15        | 0,058           | 0,025  | 0,514             | 0,20                  | 0,04       | 0,17           |
| AMa 10  | 5,57  | -21,6          | 1,81 | 2,51        | 5,32        | 0,392 | 47       | 3        | 50       | 1,21        | 0,030           | 0,026  | 0,507             | 0,20                  | 0,04       | 0,15           |
| AMa 11  | 6,86  | -20,3          | 1,93 | 2,65        | 3,92        | 0,319 | 54       | 2        | 44       | 2,18        | 0,040           | 0,022  | 0,491             | 0,22                  | 0,07       | 0,21           |
| AMa 12  | 6,23  | -20,9          | 2,02 | 2,64        | 3,44        | 0,443 | 54       | 2        | 44       | 2,40        | 0,064           | 0,023  | 0,524             | 0,32                  | 0,08       | 0,18           |
| AMa 13  | 8,09  | -21,8          | 1,95 | 2,80        | 2,60        | 0,325 | 55       | 3        | 43       | 2,76        | 0,190           | 0,022  | 0,509             | 0,55                  | 0,11       | 0,10           |
| AMa 14  | 6,66  | -20,73         | 1,97 | 2,68        | 3,40        | 0,36  | 49       | 2        | 48       | 2,47        | 0,144           | 0,025  | 0,474             | 0,15                  | 0,04       | 0,11           |
| AMa 15  | 6,61  | -20,88         | 1,95 | 3,45        | 4,09        | 0,354 | 42       | 3        | 56       | 2,49        | 0,171           | 0,023  | 0,471             | 0,13                  | 0,04       | 0,13           |
| AMa 16  | 8,61  | -20,6          | 2,02 | 2,93        | 3,41        | 0,36  | 41       | 3        | 56       | 3,09        | 0,163           | 0,022  | 0,470             | 0,10                  | 0,02       | 0,19           |
| AMa 17  | 7,14  | -21            | 2,08 | 3,32        | 3,64        | 0,302 | 45       | 2        | 53       | 3,30        | 0,381           | 0,017  | 0,438             | 0,11                  | 0,04       | 0,21           |
| AMa 18  | 7,72  | -20,83         | 2,19 | 3,25        | 3,51        | 0,483 | 44       | 4        | 52       | 3,80        | 0,400           | 0,021  | 0,311             | 0,12                  | 0,04       | 0,16           |
| AMa 19  | 6,43  | -20,45         | 2,22 | 3,95        | 5,14        | 0,387 | 44       | 2        | 53       | 3,36        | 0,305           | 0,022  | 0,145             | 0,11                  | 0,04       | 0,18           |
| AMa 20  | 9,30  | -21,61         | 2,47 | 2,99        | 3,22        | 0,312 | 46       | 3        | 51       | 4,91        | 0,525           | 0,020  | 0,078             | 0,17                  | 0,04       | 0,15           |
| AMa 21  | 5,76  | -22,44         | 2,22 | 3,71        | 2,57        | 0,508 | 42       | 4        | 54       | 5,58        | 0,632           | 0,020  | 0,047             | 0,08                  | 0,03       | 0,16           |
| AMa 22  | 8,15  | -22,83         | 2,00 | 3,05        | 2,38        | 0,572 | 40       | 4        | 56       | 4,61        | 0,656           | 0,017  | 0,043             | 0,10                  | 0,04       | 0,17           |
| AMa 23  | 8,38  | -24,89         | 2,19 | 3,49        | 2,21        | 0,556 | 39       | 3        | 58       | 3,80        | 0,652           | 0,017  | 0,039             | 0,07                  | 0,02       | 0,17           |
| AMa 24  | 7,64  | -25,83         | 2,15 | 2,66        | 2,16        | 0,460 | 41       | 5        | 54       | 4,07        | 0,797           | 0,016  | 0,033             | 0,10                  | 0,03       | 0,20           |
| AMa 25  | 0,49  | -25,64         | 2,64 | 0,40        | 0,18        | 0,980 | 28       | 5        | 67       | 4,52        | 0,512           | 0,014  | 0,051             | 0,95                  | 0,17       | 0,45           |
| AMa 26  | 0,5   | -26,46         | 2,28 | 0,37        | 0,18        | 1,251 | 24       | 5        | 71       | 4,12        | 0,574           | 0,020  | 0,044             | 1,24                  | 0,17       | 0,68           |
| AMa 27  | 0,47  | -25,51         | 2,73 | 0,51        | 0,25        | 0,991 | 25       | 5        | 71       | 2,94        | 0,483           | 0,019  | 0,053             | 1,36                  | 0,21       | 0,36           |
| AMa 28  | 0,32  | -24,35         | 2,85 | 0,91        | 0,33        | 0,900 | 24       | 5        | 70       | 3,86        | 0,470           | 0,013  | 0,043             | 3,51                  | 0,20       | 0,45           |
| AMa 29  | 0,36  | -23,94         | 2,99 | 0,64        | 0,23        | 0,791 | 27       | 6        | 67       | 5,30        | 0,497           | 0,010  | 0,034             | 2,84                  | 0,07       | 0,31           |
| AMa 30  | 0,23  | -24,23         | 2,35 | 0,29        | 0,29        | 1,098 | 32       | 6        | 62       | 6,58        | 0,517           | 0,008  | 0,032             | 6,31                  | 0,45       | 0,66           |
| AMb 1   | 7,25  | -              | 0,72 | 3,65        | 11,59       | 0,914 | 36       | 4        | 60       | 1,07        | 0,028           | 0,038  | 0,053             | -                     | -          | 0,18           |
| AMb 2   | 5,97  | -              | 0,85 | 4,18        | 13,12       | 0,935 | 33       | 6        | 61       | 0,86        | 0,029           | 0,027  | 0,062             | -                     | -          | 0,23           |
| AMb 3   | 6,89  | -              | 1,01 | 3,98        | 8,80        | 0,882 | 37       | 6        | 57       | 0,97        | 0,017           | 0,017  | 0,059             | -                     | -          | 0,17           |

-: não foram realizadas análises nessas amostras; %COT: carbono orgânico total;  $\delta^{13}C$ : razão isotópica de C;

P/F:pristano/fitano; P/n-C<sub>17</sub>: pristano/n-C<sub>17</sub>; F/nC<sub>18</sub>: fitano/n-C<sub>18</sub>; %C<sub>27</sub>: C<sub>27</sub>/(C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>)  $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%; %C<sub>28</sub>: C<sub>28</sub>/(C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>)  $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%; %C<sub>29</sub>: C<sub>29</sub>/(C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>)  $\alpha\alpha\alpha$ -20R esteranos\* 100%; HOP/EST:  $\sum C_{28}-C_{35}$  (incluso 22S + 22R) hopanos (sem moretanos, DH<sub>30</sub>, NOR<sub>30</sub>H, gam)/ $\sum C_{27}-C_{29}$  esteranos (incluso 20S + 20R); TPP/TPP+DIA: (C<sub>30</sub> TPP 18 $\alpha$ (H), 21R+ C<sub>30</sub> TPP 18 $\alpha$ (H), 21S)/(C<sub>27</sub> diacolestano R e S); C35HHI: C<sub>35</sub>/  $\sum C_{31}-C_{35}$  homohopanos (22S + 22R); GAM/H<sub>30</sub>: gamacerano/C<sub>30</sub> hopano.

#### 5.4.6.1 Origem da matéria orgânica

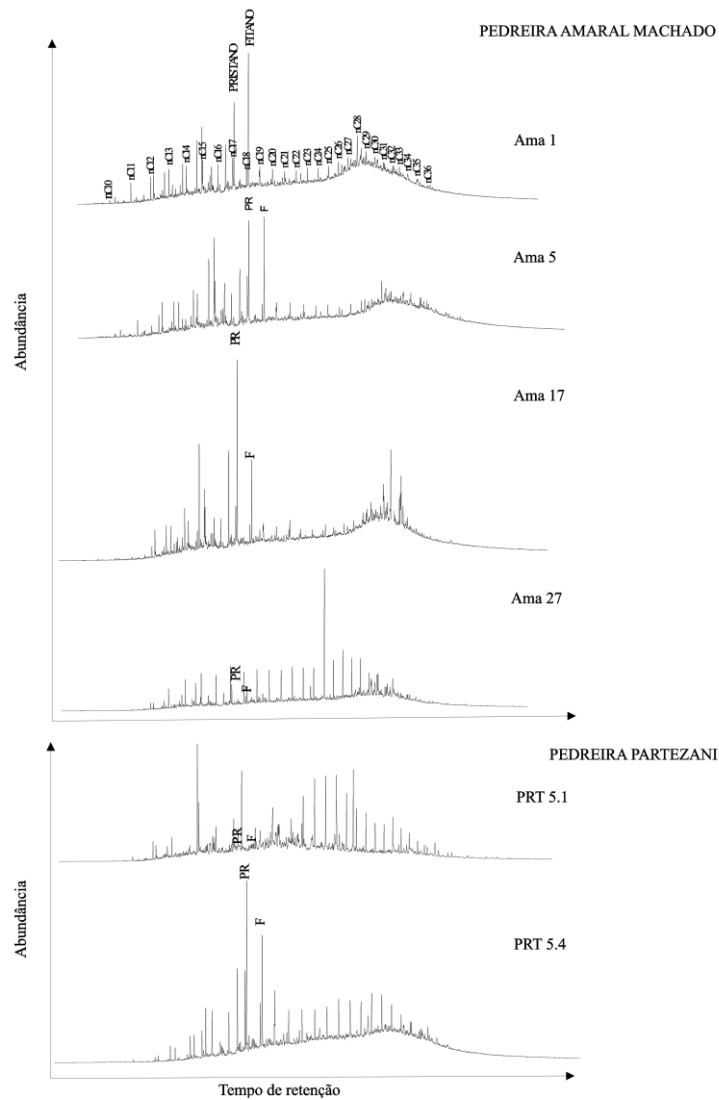
Vários biomarcadores, incluindo isoprenóides acíclicos, terpanos e esteranos são parâmetros que fornecem indicação da origem da matéria orgânica (PETERS; WALTERS;

MOLDOWAN, 2005). De acordo com os dados moleculares e das associações de palinofácies, o principal ponto da discussão seria o *input* da matéria orgânica terrestre em ambiente marinho.

### a) Distribuição de n-parafinas e isoprenóides regulares

Os gráficos resultantes das análises de cromatografia gasosa, ou *fingerprint*, realizadas no betume, foram usados para elucidar as possíveis fontes da matéria orgânica (Apêndice A e Figura 20).

**Figura 20** - Cromatogramas da matéria orgânica solúvel, destacando a posição do pristano (P) e o fitano (F)



Fonte: Autora (2018).

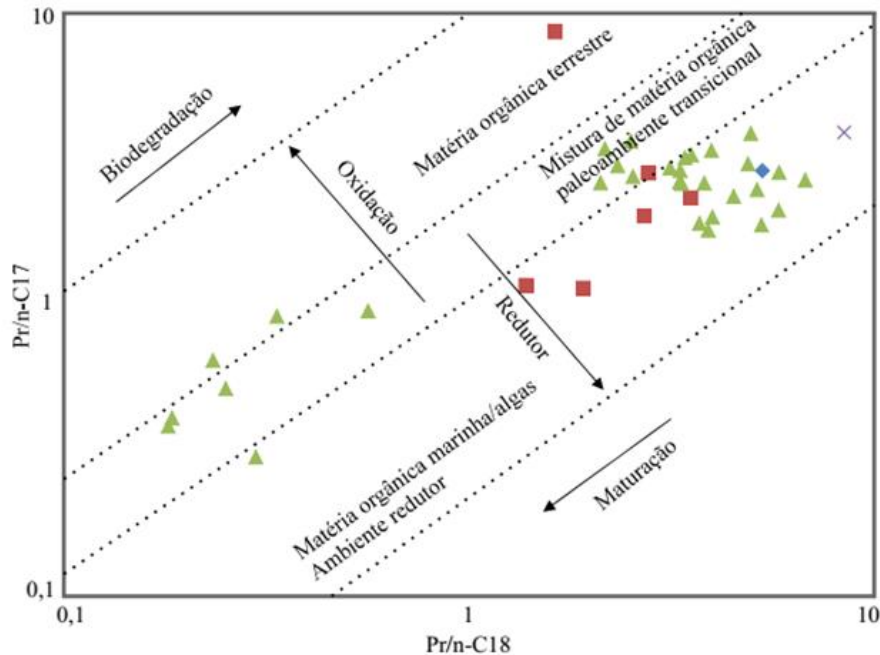
As proporções de n-alcenos podem ser usadas para identificar mudanças nas quantidades relativas de hidrocarbonetos derivados de matéria orgânica terrestre versus marinha em sedimentos ou extratos de rocha. Por exemplo, a razão terrestre/aquáticos (TAR) com valores altos de TAR em vários extratos de sedimentos indicam a entrada de matéria orgânica terrestre da bacia hidrográfica circundante, em relação às fontes aquáticas (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996). As amostras da pedreira Amaral Machado (AMa 1 até AMa 24) apresentaram alta abundância de n-parafinas de baixo peso molecular e abundância média entre n-C<sub>14</sub> a n-C<sub>20</sub>, com picos altos em n-C<sub>15</sub>, n-C<sub>17</sub>, n-C<sub>19</sub> (TAR: valor), indicando contribuição de algas. Exceto as amostras do topo dessa pedreira (AMa 25 até AMa 31), as quais exibiram alta abundância dos compostos representados pelos picos n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub>, n-C<sub>31</sub>, mostrando *input* de matéria orgânica terrestre no ambiente (Figura 20). Determinadas algas não-marinhas (*Botryococcus*) que são encontradas nas amostras AMa 25 até AMa 31 podem contribuir para geração dos n-alcenos C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub> (MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Para as amostras da pedreira Partezani, os resultados não são confiáveis (TAR: valor variou de 0,169 a 5,051), devido ao calor gerado nesse ambiente pelas intrusões de diabásio, pois a razão TAR é sensível à maturação térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A razão pristano/fitano correlaciona-se com a condição redox e o tipo de matéria orgânica durante a deposição dos sedimentos. Altos valores da razão Pr/F (> 3,0) indicam a entrada de matéria orgânica terrestre no ambiente sedimentar em condições óxicas, enquanto os valores baixos (< 0,8) indicam ambientes anóxicos, geralmente hipersalinos ou carbonáticos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). É possível observar nos cromatogramas (Figura 20) que as amostras do topo da pedreira Amaral Machado apresentam valores da razão Pr/F próximos a 3,0, indicando uma contribuição de matéria orgânica terrestre.

Existem também quantidades mais elevadas de isoprenóides em comparação com n-alcenos em muitas das amostras analisadas (Figura 20), mostrando assim proporções relativamente altas de pristano/n-C<sub>17</sub> e fitano/n-C<sub>18</sub> na faixa de 1,17 e 8,94 e 1,40 a 13,12, respectivamente, como normalmente encontrados em matéria orgânica imatura. No entanto, apenas as amostras do topo do afloramento da pedreira Amaral Machado (AMa 25 até AMa 31) apresentam um padrão diferente, onde os valores de isoprenóides são menores comparados com n-alcenos, variando de 0,29 – 0,91 para a razão pristano/n-C<sub>17</sub> e 0,18 a 0,56 para a razão de fitano/n-C<sub>18</sub> (Figura 21). Essas amostras correspondem a proporções relativamente mais elevadas de homólogos de cadeia longa, caracterizadas por proporções

elevadas de Pr/F (Tabela 3). Esses valores estão relacionados ao aumento das contribuições de ceras de folhas epicuticulares, proveniente de matéria orgânica de origem terrestre (GROSS et al., 2015).

**Figura 21** - Gráfico de dispersão entre as razões de Pristano/n-C<sub>17</sub> (P/n-C<sub>17</sub>) versus Fitano/n-C<sub>18</sub> (F/n-C<sub>18</sub>), indicando condições de paleodeposição e tipo de matéria orgânica nos extratos das amostras de folhelhos da Fm. Irati



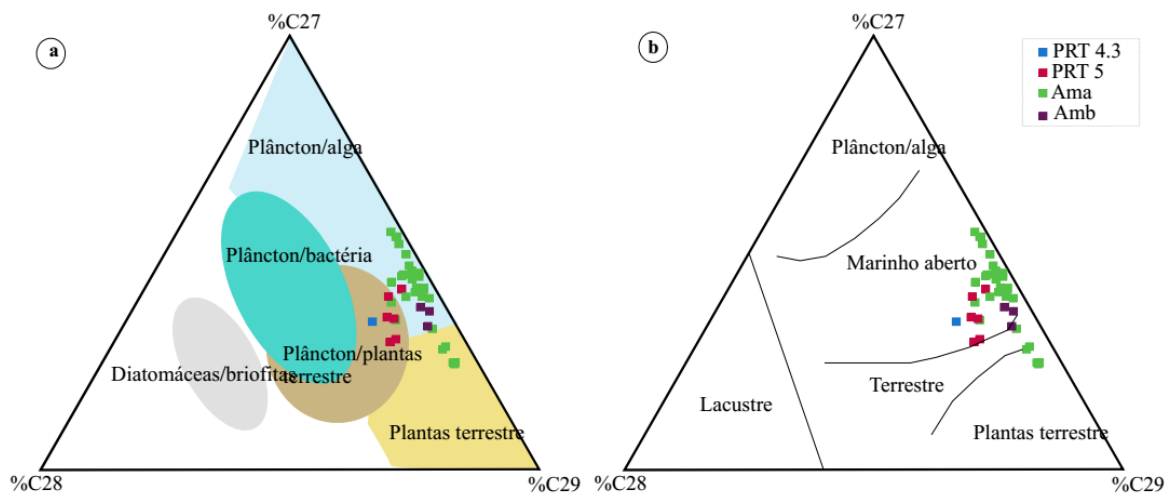
Fonte: Autora (2018), modificado de Shanmugam (1985).

### b) Diagrama ternário dos esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>

Os esteranos são biomarcadores importantes usados para identificar a contribuição de matéria orgânica nos sedimentos (WAPLES et al., 1990). Em todas as amostras das pedreiras Partezani e Amaral Machado, os esteranos C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$ -20R, predominam sobre os esteranos C<sub>28</sub>  $\alpha\alpha\alpha$ -20R (Tabela 3), refletindo uma grande contribuição por matéria orgânica aquática plâncton-bacteriana com alguma entrada de matéria orgânica terrestre (PETERS; MOLDOWAN 1993; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN et al., 2005), como indicado pelo diagrama ternário dos esteranos regulares (Figura 22 a, HUANG; MEINSCHIN, 1979). A distribuição relativa de esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> também pode ser usada para interpretar os ambientes deposicionais, usando o diagrama ternário de Huang e Meinschein (1979). Esse diagrama ternário (Figura 22 b), corrobora a configuração do ambiente marinho com contribuição terrestre.



**Figura 22** – a) e b): diagrama dos esteranos regulares ( $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ ) mostrando a relação entre a composições dos esteranos e o ambiente deposicional dos folhelhos da Fm. Irati



Fonte: Autora (2018), adaptado de Huang; Meinschein (1979); Hatem et al. (2016).

As relações dos esteranos regulares  $C_{29}\%$  versus os valores das proporções de hopanos/esteranos (SONG; LITTKE; WENIGER, 2017) sugerem, também, um ambiente marinho que recebeu um insumo de matéria orgânica terrestre (Figura 23 a).

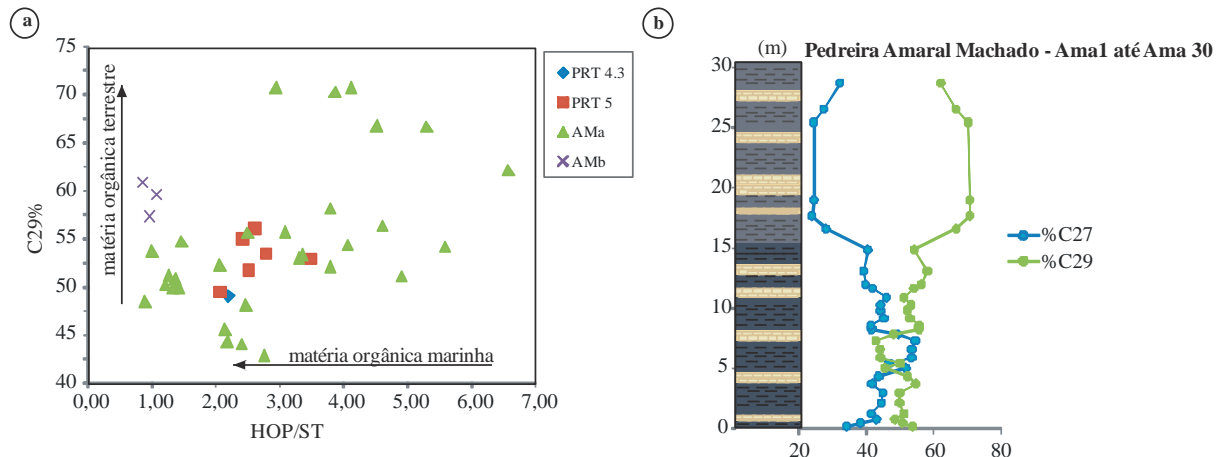
A distribuição dos esteranos indica que ocorre uma variação na composição da matéria orgânica no afloramento da pedreira Amaral Machado. As proporções relativas de esteranos  $C_{27}$  -  $C_{29}$  sugerem que na parte inferior da pedreira (AMa 1 até AMa 24), o betume se originou de querogênio derivado de matéria orgânica marinha/algas; enquanto que na parte superior da pedreira (AMa 25 até AMa 30), o betume originou-se de querogênio derivado principalmente de vegetais superiores (Figura 23 b), indicando uma entrada de material de fonte terrestre no ambiente deposicional (PHILP; GILBERT, 1986).

Esses resultados estão de acordo com as análises de palinofácies e confirma a contribuição de plantas terrestres superiores para os folhelhos do topo, e de matéria orgânica marinha para a porção basal da pedreira Amaral Machado. Da mesma forma, corroboram que a matéria orgânica solúvel na pedreira Partezani (PRT 5 e PRT 4.3), é originada de querogênio derivado de matéria orgânica marinha.

### c) Razão Hopanos/Esteranos

A razão Hopanos/Esteranos é utilizada para determinar a contribuição relativa de matéria orgânica procariota (bactéria) versus eucariotas (principalmente algas e plantas superiores), e o paleoambiente nas rochas geradoras (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN,

**Figura 23** – Distribuição dos esteranos mostrando o input de matéria orgânica na pedreira Amaral Machado



Fonte: Autora (2018), modificado de Song, Littke e Weniger, (2017).

2005). Os cromatogramas de massas que representam os esteranos ( $m/z$  217) e os hopanos ( $m/z$  191), estão expostos no apêndice B. Os valores da razão hopanos/esteranos (HOP/EST), encontram-se na Tabela 3.

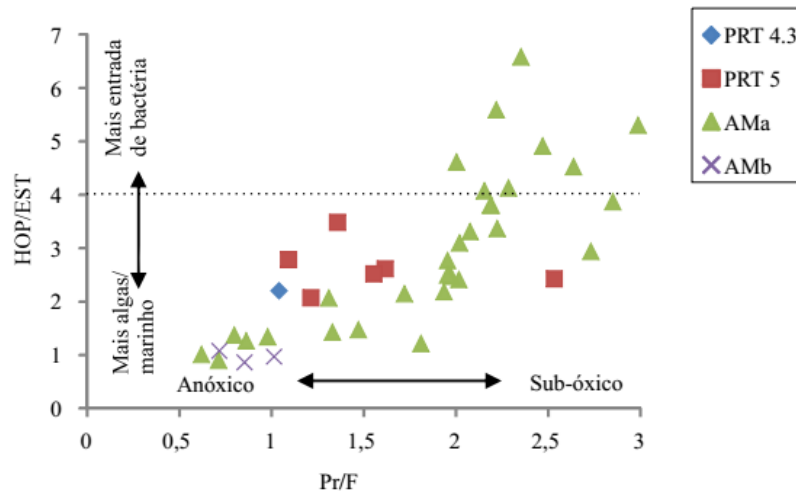
Foi observado que os valores dessa razão variam de 2,33 a 3,76, para as amostras da pedreira Partezani, indicando paleoambiente marinho com contribuição de plâncton e/ou algas (HOP/EST < 4) (EL DIASTY; MOLDOWAN, 2012). Na pedreira Amaral Machado os valores da razão HOP/EST variaram de 0,86 a 6,58. Ali foi possível identificar uma variação no paleoambiente deposicional e no tipo de matéria orgânica. Na pedreira Amaral Machado, as amostras com valores da HOP/EST < 4 indicam ambiente deposicional marinho; enquanto que aquelas com HOP/EST entre 4 e 7, sugerem deposição em paleoambiente transicional com contribuição de matéria orgânica terrestre. Utilizando-se a correlação entre a razão Pr/F e HOP/EST (Figura 24), é possível identificar a variação da anoxia no paleoambiente deposicional da pedreira Amaral Machado.

#### d) Razão TPP / Diasteranos

A proporção entre os TPPs (poliprenóides tetracíclicos) em relação aos diasteranos (TPP/DIA), é uma ferramenta poderosa para o reconhecimento da fonte da matéria orgânica presente em rochas geradoras de petróleo, especialmente quando usado em conjunto com outros indicadores geoquímicos (HOLBA et al., 2000, 2003). Pode ser utilizada para reconhecer o *input* de matéria orgânica terrestre (vegetais superiores) em rochas geradoras de ambiente lacustres, deltaicos, marinhos/não-marinhos e ainda fácies de ambientes

transicionais (HOLBA, 2003). Além disso, pode informar a ocorrência de transgressões/regressões marinhas através da relação inversa do COT e da razão TPP/DIA.

**Figura 24** - Gráfico de dispersão entre as razões hopano/esteranos versus pristano/fitano mostrando as condições do paleoambiente deposicional e entrada de matéria orgânica de fonte terrígena



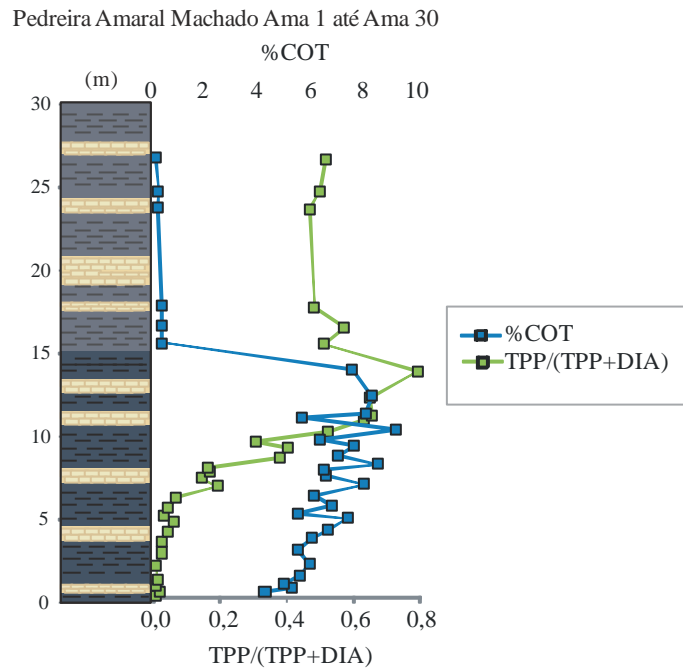
Fonte: Autora (2018), adaptado de El Diasty e Moldowan (2012).

Foi verificado que os valores da razão TPP/Diasteranos crescem gradualmente da base até o topo do afloramento da pedreira Amaral Machado, variando de 0,008 até 0,797 (Tabela 3). As amostras da pedreira Partezani apresentaram valores entre 0,040 a 0,512. Amostras com TPP >0,4 indicariam *input* de algas de água doce/salobra no ambiente sedimentar, enquanto nas amostras com TPP <0,4 indicariam paleoambiente marinho. Foi verificada uma variação na origem da matéria orgânica deposicional através da relação inversa de COT e TPP/Diasteranos da pedreira Amaral Machado (Figura 25), a qual ocorre no intervalo de amostras do topo da pedreira com valores baixos de COT e valores altos da razão TPP/Diasteranos.

#### e) Reteno (7-isopropil-1-metil-fenantreno)

Os biomarcadores aromáticos também são utilizados na identificação da fonte de matéria orgânica. A presença de reteno geralmente é considerada como resultado da diagênese de precursores terpenóides (ALEXANDER et al., 1992; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

**Figura 25** - Diagrama da variação das razões TPP/Diasteranos e %COT, mostrando o *input* de matéria orgânica de fonte terrestre no ambiente marinho de rochas geradoras da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018).

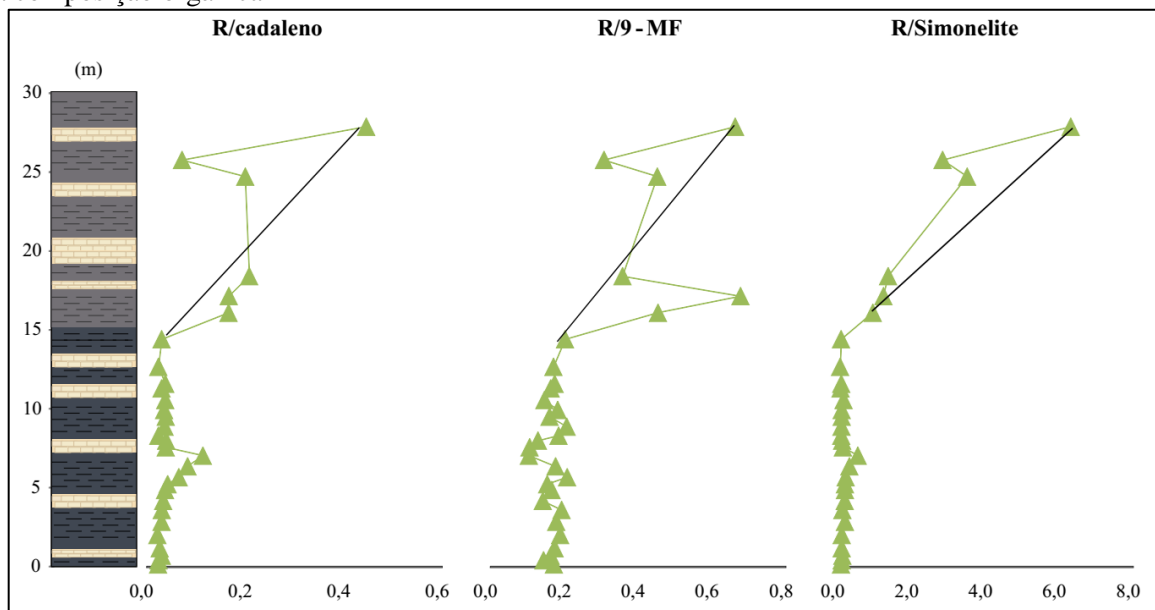
O reteno, cadaleno e simonelite são derivados da degradação parcial do ácido abiético durante a diagênese. Ele representa o principal constituinte presente em resinas de coníferas, sendo biomarcadores aromáticos amplamente utilizados como evidência de uma contribuição de matéria orgânica terrestre (RADKE et al., 1986; ELLIS et al., 1996; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; ROMERO-SARMIENTO et al., 2010).

Os extratos orgânicos de rocha geradora ou petróleos que possuem concentrações elevadas de 9-MF (metil-fenantreno) são originados de querogênios derivados de matéria orgânica de origem marinha (HEACKMANN et al., 2011).

A razão reteno/9-metil-fenantreno em petróleos foi utilizada como indicadora de origem da matéria orgânica oriunda de plantas terrestre em óleos da Austrália (ELLIS et al., 1996). A figura 26 demonstra que através razão reteno/ 9-metil-fenantreno, foi possível observar que as amostras do topo da pedreira Amaral Machado (AMa 25 até AMa 30), possuem valores elevados quando comparadas com as demais amostras (Tabela 3), indicando entrada de matéria orgânica terrígena no ambiente sedimentar. Já os valores das amostras da pedreira Partezani coincidem com aqueles da base da pedreira Amaral Machado (Tabela 3), indicando matéria orgânica marinha.

O cadaleno é derivado de coníferas, cadíneos e cadínóis, sintetizados por briófitas (ROMERO-SARMIENTO et al., 2011) e são biomarcadores resistentes à alteração pós-deposicional (por exemplo, diagênese e catagênese), o que significa que suas distribuições em sedimentos antigos podem, portanto, fornecer informações valiosas para uso em reconstruções de palaeoflora e paleoclima (HAUTEVELLE et al., 2006). O aumento da abundância de retno em relação ao cadaleno na pedreira Amaral Machado (Figura 26), foi interpretado como refletindo um aumento na contribuição de coníferas, provocada por mudança climática global (GRICE et al., 2015). Esse perfil se compara bem com os dados de TPP/diasterano, corroborando a proposta de que essas variações indicam mudanças paleoclimáticas no tempo de deposição da Fm. Irati.

**Figura 26** - Valores das razões retno/9-MF, retno/cadaleno, retno/simonelite dos extratos orgânicos versus a altura da amostras da pedreira Amaral Machado, destacando-se a variação vertical da composição orgânica



Fonte: Autora (2018).

#### 5.4.6.2 Condições do paleoambiente deposicional

As condições paleodeposicionais que existiram durante a deposição da matéria orgânica nos folhelhos da Fm. Irati, foram examinadas por vários tipos de dados. Esses incluem distribuições de biomarcadores e observações de palinofácies, tendo como principal aspecto mudança redox no paleoambiente deposicional.

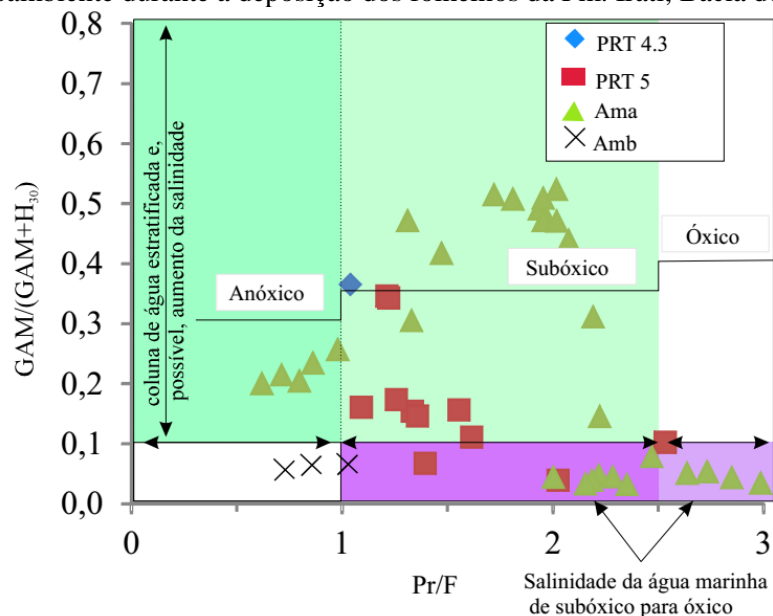
### a) Razão Pristano/Fitano

Um dos indicadores de biomarcadores mais comumente utilizados nas condições de redox durante a sedimentação e a diagênese é a relação Pristano/Fitano (Pr/F) (PETERS; MOLDOWAN 1993; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A concentração do pristano cresce gradualmente da base até o topo do afloramento da pedraira Amaral Machado e ocorre em concentrações relativamente maiores do que o fitano, conseqüentemente indica mudança nas condições redutoras do paleoambiente sedimentar, passando de ambiente anóxico, com baixos valores da razão Pr/F, para subóxico, chegando até condições óxicas durante a deposição. Entretanto, as amostras da pedraira Partezani mostram maior uniformidade, tendo um valor médio de 1,48, indicando um ambiente de deposição anóxico a subóxico.

Da mesma forma, o gamacerano é indicador de salinidade, ou reflete a eficiência na estratificação da coluna d'água. Assim, quanto mais salino o ambiente, maior é a razão gamacerano/(gamacerano + C30 hopano) (SONG et al., 2014). Na figura 27 são comparados os valores da razão Pristano/Fitano (P/F) e gamacerano/(gamacerano + C30 hopano) (GAM/(GAM+H30)). As altas concentrações de gamacerano também indicam que a maior parte das amostras estudadas foram depositadas em condições de paleoambiente anóxica a sub-óxica, sendo, contudo, que algumas amostras podem ter sido depositadas em condições óxicas.

**Figura 27** - Gráfico de dispersão entre as razões Pr/F versus GAM/(GAM+H<sub>30</sub>), como indicativo das condições no paleoambiente durante a deposição dos folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018), modificado de Song et al. (2014).

### b) Índice homohopano C<sub>35</sub> (C<sub>35</sub>HHI)

As distribuições de homohopano são dominadas pelo C<sub>31</sub> homohopano e geralmente diminuem em direção ao C<sub>35</sub> homohopano nos cromatogramas de massa. A razão dos homohopanos  $C_{35}/\sum(C_{31}-C_{35})$  foi calculada (Tabela 3), e é usada como indicador das condições redox em sedimentos marinhos durante o processo de diagênese (PETERS; MOLDOWAN, 1991). As amostras de folhelhos estudadas possuem índice de homohopano na faixa de 0,035-0,063 para a pedreira Partezani e 0,008 a 0,096 para as amostras da pedreira Amaral Machado (diminuindo da base para o topo da pedreira) (Figura 28), sugerindo paleoambiente deposicional anóxico a óxico.

#### 5.4.6.3 *Variações paleoclimáticas*

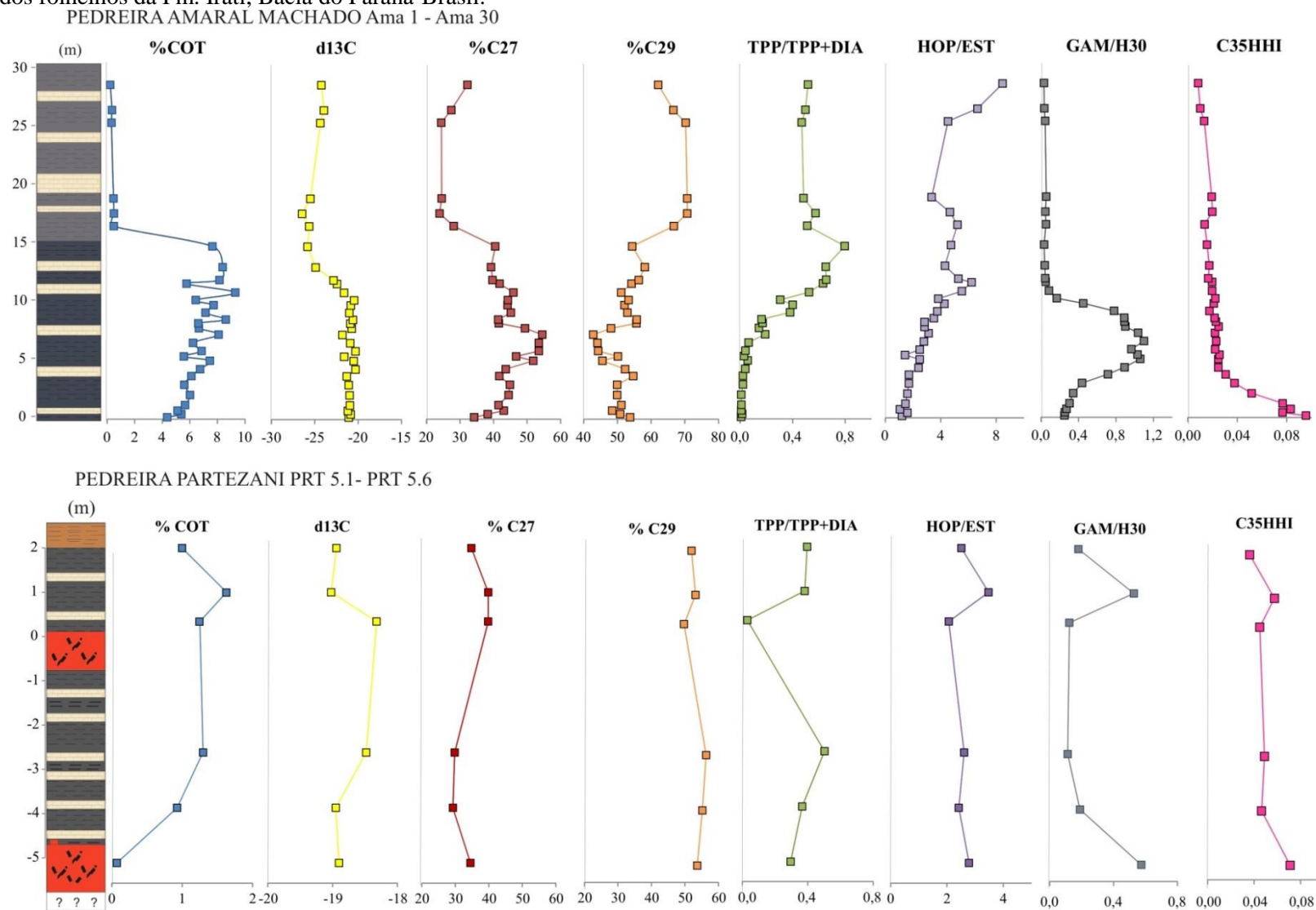
A Figura 28 sugere que nas amostras da pedreira Amaral Machado ocorreram mudanças paleoclimáticas no ambiente deposicional da Fm. Irati, indicada pela variação dos parâmetros geoquímicos, tais como COT,  $\delta^{13}\text{C}$ , %C<sub>27</sub>, %C<sub>29</sub>, TPP/(TPP+Dia), HOP/EST, GAM/(GAM+H<sub>30</sub>), mostrando input de matéria orgânica terrestre (vegetais superiores) e consequentemente, de água doce/salobra nesse ambiente. Esses dados estão correlacionados com aqueles litológicos, onde a base do afloramento é composta por folhelhos escuros/negros, devido ao alto conteúdo de matéria orgânica preservada pelas condições redox do ambiente. Em direção ao topo do afloramento predominam folhelhos síltcos cinza claro. Essa mudança litológica sugere deposição em condições de maior oxigenação e, consequentemente, menor preservação de matéria orgânica. A hipótese alternativa seria a baixa bioprodutividade do ambiente por falta de nutrientes adequados. Portanto, devido à mudança do padrão de empilhamento das litofácies, diferencia-se o comportamento químico-estratigráfico entre a base e topo do afloramento da pedreira Amaral Machado, presumivelmente em decorrência da mudança na sedimentação, da mudança nas condições redutoras durante a deposição e da influência climática de alta frequência.

Devido às características apresentadas por essas amostras, os resultados poderiam ser correlacionados ao trabalho de Araújo et al. (2001), o qual estudou os folhelhos da Fm. Irati e sua relação com a litoestratigrafia, a interdependência da variação do potencial redox, a



produtividade primária e a taxa de criação de novos espaços de acomodação, reportando depósitos relacionados a variações relativas do nível do mar.

**Figura 28-** Perfis representativos dos parâmetros geoquímicos indicativos do paleoambiente deposicional e o *input* da matéria orgânica terrestre no ambiente marinho dos folhelhos da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil.



Fonte: Autora (2018).

#### 5.4.6.4 Indicadores de maturação térmica dos biomarcadores

São grupos de biomarcadores importantes, analisados com base em fragmentos de íons  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  259 dos biomarcadores saturados e íons  $m/z$  231 e  $m/z$  253 dos biomarcadores aromáticos que fornecem informações adicionais sobre a maturação térmica dos folhelhos em estudo.

**Tabela 4** - Resultados de COT, razões de biomarcadores, esteranos, terpanos, hopanos, esteroide monoaromáticos e triaromáticos

| AMOSTRA | % COT | TS/(TS + TM) | indicadore de maturação |                        |                    |                      | TA(I)/<br>TA(I+II) | MA(I)/<br>MA(I+II) |
|---------|-------|--------------|-------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
|         |       |              | C29<br>20S/(20S+20R)    | C29<br>abb/(abb + aaa) | C30<br>(Hop/Hop+M) | C32<br>(22S/22S+22R) |                    |                    |
| PRT 4.3 | 0,98  | 0,16         | 0,51                    | 0,40                   | 0,82               | 0,57                 | -                  | -                  |
| PRT5.1  | 0,07  | 0,02         | 0,51                    | 0,48                   | 0,89               | 0,59                 | 64,1               | 4,58               |
| PRT5.2  | 0,93  | 0,11         | 0,52                    | 0,48                   | 0,89               | 0,60                 | 91,9               | 12,35              |
| PRT5.3  | 1,30  | 0,10         | 0,53                    | 0,46                   | 0,88               | 0,60                 | 83,8               | 21,83              |
| PRT5.4  | 1,25  | 0,27         | 0,43                    | 0,32                   | 0,98               | 0,55                 | 11,2               | 11,57              |
| PRT5.5  | 1,63  | 0,05         | 0,58                    | 0,44                   | 0,85               | 0,57                 | 81,7               | 7,38               |
| PRT5.6  | 1,00  | 0,09         | 0,54                    | 0,45                   | 0,85               | 0,58                 | 37,5               | 72,00              |
| AMa 1   | 4,36  | 0,06         | 0,46                    | 0,30                   | 0,81               | 0,57                 | 2,6                | 2,84               |
| AMa 2   | 5,39  | 0,05         | 0,47                    | 0,31                   | 0,80               | 0,58                 | 2,7                | 1,81               |
| AMa 3   | 5,11  | 0,04         | 0,42                    | 0,31                   | 0,81               | 0,57                 | 3,1                | 2,64               |
| AMa 4   | 5,66  | 0,05         | 0,38                    | 0,30                   | 0,82               | 0,55                 | 5,3                | 2,48               |
| AMa 5   | 6,01  | 0,18         | 0,33                    | 0,29                   | 0,81               | 0,51                 | 4,0                | 2,02               |
| AMa 6   | 5,60  | 0,21         | 0,29                    | 0,26                   | 0,81               | 0,47                 | 6,3                | 7,54               |
| AMa 7   | 6,11  | 0,17         | 0,28                    | 0,24                   | 0,82               | 0,47                 | 3,8                | 1,77               |
| AMa 8   | 6,74  | 0,15         | 0,29                    | 0,23                   | 0,83               | 0,47                 | 5,6                | 2,40               |
| AMa 9   | 7,46  | 0,25         | 0,28                    | 0,23                   | 0,84               | 0,44                 | 3,8                | 2,67               |
| AMa 10  | 5,57  | 0,26         | 0,26                    | 0,26                   | 0,82               | 0,44                 | 2,3                | 3,07               |
| AMa 11  | 6,86  | 0,21         | 0,27                    | 0,23                   | 0,84               | 0,45                 | 3,1                | 2,38               |
| AMa 12  | 6,23  | 0,30         | 0,27                    | 0,23                   | 0,79               | 0,45                 | 3,1                | 2,44               |
| AMa 13  | 8,09  | 0,12         | 0,29                    | 0,22                   | 0,84               | 0,45                 | 5,9                | 6,41               |
| AMa 14  | 6,66  | 0,17         | 0,27                    | 0,22                   | 0,82               | 0,43                 | 3,9                | 3,48               |
| AMa 15  | 6,61  | 0,12         | 0,26                    | 0,22                   | 0,85               | 0,43                 | 3,4                | 2,79               |
| AMa 16  | 8,61  | 0,10         | 0,26                    | 0,23                   | 0,86               | 0,42                 | 3,9                | 4,35               |
| AMa 17  | 7,14  | 0,06         | 0,25                    | 0,24                   | 0,87               | 0,42                 | 4,0                | 9,91               |
| AMa 18  | 7,72  | 0,08         | 0,26                    | 0,26                   | 0,84               | 0,40                 | 4,1                | 3,35               |
| AMa 19  | 6,43  | 0,17         | 0,22                    | 0,26                   | 0,79               | 0,37                 | 4,0                | 6,62               |
| AMa 20  | 9,30  | 0,07         | 0,24                    | 0,26                   | 0,80               | 0,39                 | 7,3                | 14,08              |
| AMa 21  | 5,76  | 0,07         | 0,25                    | 0,27                   | 0,81               | 0,41                 | 5,2                | 7,30               |
| AMa 22  | 8,15  | 0,08         | 0,24                    | 0,26                   | 0,81               | 0,41                 | 5,8                | 13,23              |
| AMa 23  | 8,38  | 0,05         | 0,23                    | 0,25                   | 0,79               | 0,42                 | 4,6                | 11,32              |
| AMa 24  | 7,64  | 0,03         | 0,21                    | 0,23                   | 0,79               | 0,44                 | 5,7                | 13,88              |
| AMa 25  | 0,49  | 0,02         | 0,26                    | 0,25                   | 0,70               | 0,38                 | 2,3                | 4,39               |
| AMa 26  | 0,5   | 0,02         | 0,26                    | 0,26                   | 0,73               | 0,39                 | 2,2                | 4,19               |
| AMa 27  | 0,47  | 0,02         | 0,22                    | 0,26                   | 0,73               | 0,40                 | 2,8                | 4,66               |
| AMa 28  | 0,32  | 0,01         | 0,20                    | 0,24                   | 0,67               | 0,39                 | 3,3                | 6,20               |
| AMa 29  | 0,36  | 0,00         | 0,20                    | 0,24                   | 0,60               | 0,40                 | 3,8                | 3,90               |
| AMa 30  | 0,23  | 0,00         | 0,26                    | 0,28                   | 0,59               | 0,41                 | 18,4               | 9,66               |
| AMb 1   | 7,25  | 0,26         | 0,10                    | 0,41                   | 0,69               | 0,17                 | 17,9               | 2,97               |
| AMb 2   | 5,97  | 0,40         | 0,10                    | 0,39                   | 0,68               | 0,19                 | 14,7               | 5,35               |
| AMb 3   | 6,89  | 0,42         | 0,11                    | 0,39                   | 0,65               | 0,17                 | 7,5                | 1,70               |

-: não foram realizadas análises nessas amostras; Ts/Ts+Tm: 18a(H)-22,29,30-trisnorneohopane/(18a(H)-22,29,30 trisnorneohopane+17a(H)-22,29,30 trisnorhopane); C<sub>29</sub> αββ/(αββ+ ααα): 5α(H), 14β(H), 17β(H) (20R+S)/ (5α(H), 14β(H), 17β(H) (20R+S)/ 5α(H), 14 α (H), 17 α (H) (20R+S)); C<sub>29</sub> 20S/(20S+20R): 5α(H), 14u(H), 17a(H)-20S/(5α(H), 14α(H), 17a(H) 20S+5α(H), 14a(H), 17a(H)-20R); C<sub>30</sub> HOP/(HOP+M): 17α(H), 21 β(H)-hopano/(17α(H), 21 β(H)-hopano + 17 β(H), 21a(H)-hopane (moretano)); MA(I)/MA(I+II)=Esteroido Monoaromático(C<sub>21</sub>+C<sub>22</sub>)/Esteroido Monoaromático (C<sub>21</sub>+C<sub>22</sub>) + Esteroido Monoaromático Σ (C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>); TA (I)/TA(I+II) = Esteroido Triaromático (C<sub>20</sub>+C<sub>21</sub>)/Esteroido Triaromático (C<sub>20</sub>+C<sub>21</sub>)+Esteroido Triaromático Σ(C<sub>26</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>) (20S + 20 R).

**a) Esteranos C<sub>29</sub> Razão 20S/20S+20R**

A isomerização em C<sub>20</sub> nos esteranos C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$  (H) - 20S/(20S +20R), que é convertido de sua configuração biológica 20R para 20S com o avanço da maturidade, aumenta de 0 até aproximadamente 0,55 (0,52-0,55 valor de equilíbrio) com o aumento do grau de evolução térmica (SEIFERT; MOLDOWAN, 1986). Portanto, é um parâmetro que pode ser utilizado na avaliação do estágio de maturação de uma amostra de petróleo ou extrato orgânico de rocha geradora.

Os resultados dessa razão de isomerização 20S/(20S+20R) para as amostras da pedreira Partezani apresentaram valores entre 0,43 a 0,58. Valores acima de 0,40 para essa razão indicam que as amostras estão a um grau de evolução térmica correspondente à janela de geração de petróleo (Figura 30). Os valores de isomerização dessa razão para a maioria das amostras da pedreira Amaral Machado apresentaram valores abaixo de 0,40, com valores entre 0,10 a 0,47, aumentando para a base do afloramento, indicando que a grande parte dessas amostras, não alcançou o estágio térmico adequado para geração de petróleo (Figura 31).

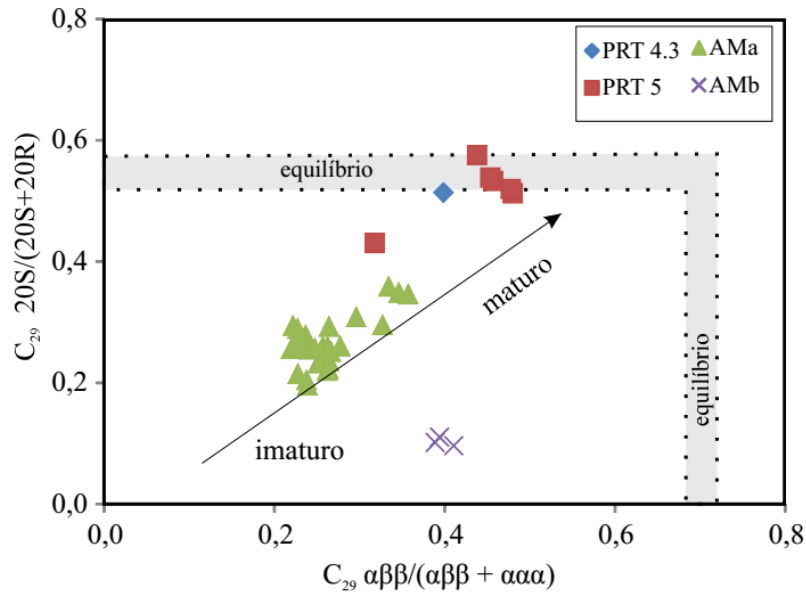
**b) Esteranos C<sub>29</sub> Razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$**

As distribuições das relações C<sub>29</sub>  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  nos esteranos muda a configuração biológica  $\alpha\alpha$  para  $\beta\beta$  provocando uma variação na razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  com o aumento da maturidade térmica, que no esterano C<sub>29</sub> se estende de 0 até aproximadamente 0,7 (0,67 e 0,71 valores de equilíbrio) (SEIFERT; MOLDOWAN, 1986).

A relação dos esteranos C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  20S/(20S + 20R) vs. C<sub>29</sub>  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$  é particularmente eficaz na avaliação da maturação térmica de rochas geradoras ou óleos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

As amostras da pedreira Partezani apresentam valores para a razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  entre 0,32 a 0,48 (Tabela 4), sendo a maioria acima de 0,40, indicando terem atingido estágio de maturação correspondente à janela de geração de petróleo. Os valores dessa razão para as amostras da pedreira Amaral Machado variaram de 0,22 a 0,41, da mesma forma que a razão de isomerização 20S/(20S+20R) que sugere baixo estágio de evolução térmica, inadequado para geração de óleo (Figura 29).

**Figura 29** - Indicadores moleculares de maturidade térmica por isomerização de esteranos para os folhelhos negros da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018), adaptado de Peters; Walters; Moldowan (2005); Song et al. (2017).

### c) Hopano $C_{32}$ Razão 22S/22S+22R

Segundo Seifert e Moldowan (1986), a proporção da razão 22S/22S+22R, derivada da isomerização no  $C_{22}$  dos  $17\alpha$  (H)-hopanos  $C_{31}$  a  $C_{35}$ , nos quais os precursores biológicos possuem a configuração 22R, é convertida em uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S, e atinge o valor de equilíbrio em 0,57 a 0,62, com o aumento do grau de evolução térmica. As medidas de isomerização dessas amostras foram realizadas no hopano  $C_{32}$ . De acordo com Mackenzie (1984) a medida de isomerização nos hopanos  $C_{32}$  apresenta resultados confiáveis, uma vez que os homólogos superiores geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas.

Os valores dessa razão de isomerização para as amostras da pedra Partezani se encontram expressos na Figura 30, e variaram de 0,56 a 0,61, indicando uma evolução térmica corresponde à janela de geração de geração de óleo. Os valores dessa razão de isomerização para as amostras da pedra Amaral Machado (Figura 30), variaram de 0,17 a 0,58, indicando uma evolução térmica bastante inferior àquela das amostras da pedra Partezani, ou zona imatura.

#### d) C<sub>30</sub> (Hop/Hop+Moretano)

A estabilidade dos hopanos e moretanos aumenta na sequência  $\beta\beta$ - $\beta\alpha$ - $\alpha\beta$ , portanto  $17\beta$ (H),  $21\alpha$ (H)-hopanos (moretanos) são menos estáveis termicamente que os  $17\alpha$ ,  $21\beta$ (H) hopanos. Então, em mais altos níveis de maturidade (usualmente na zona de geração de óleo), ocorre uma seleção de isomerizações mais resistentes à elevação do grau de maturidade térmica, convertendo os compostos  $17\beta$ (H),  $21\alpha$ (H) para as formas  $17\alpha$ (H),  $21\beta$ (H). A razão de  $\alpha\beta$  hopanos para  $\alpha\beta$  hopanos mais  $\beta\alpha$  moretanos ( $\alpha\beta / (\alpha\beta + \beta\alpha)$ ) em C<sub>30</sub> pode alcançar valores de 0,9 até 1 no início da janela de geração de óleo (SEIFERT; MOLDOWAN, 1986), razão utilizada para interpretação de maturação térmica.

Os resultados dessa razão para as amostras da pedreira Amaral Machado variaram de 0,59 a 0,87, indicando um baixo grau de evolução térmica para essas amostras. Para as amostras da pedreira Partezani, os valores dessa razão variam de 0,82 a 9,8, indicando maturação correspondente à janela de geração de óleo (Figura 30).

#### e) Razão Ts/(Ts+Tm)

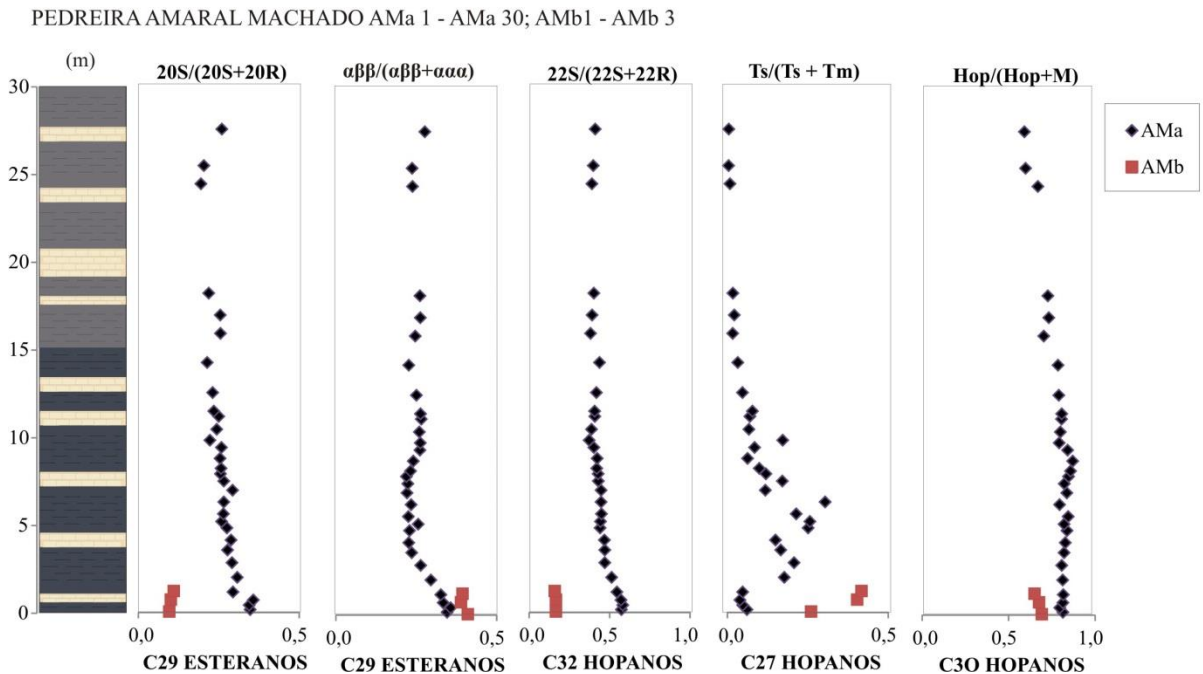
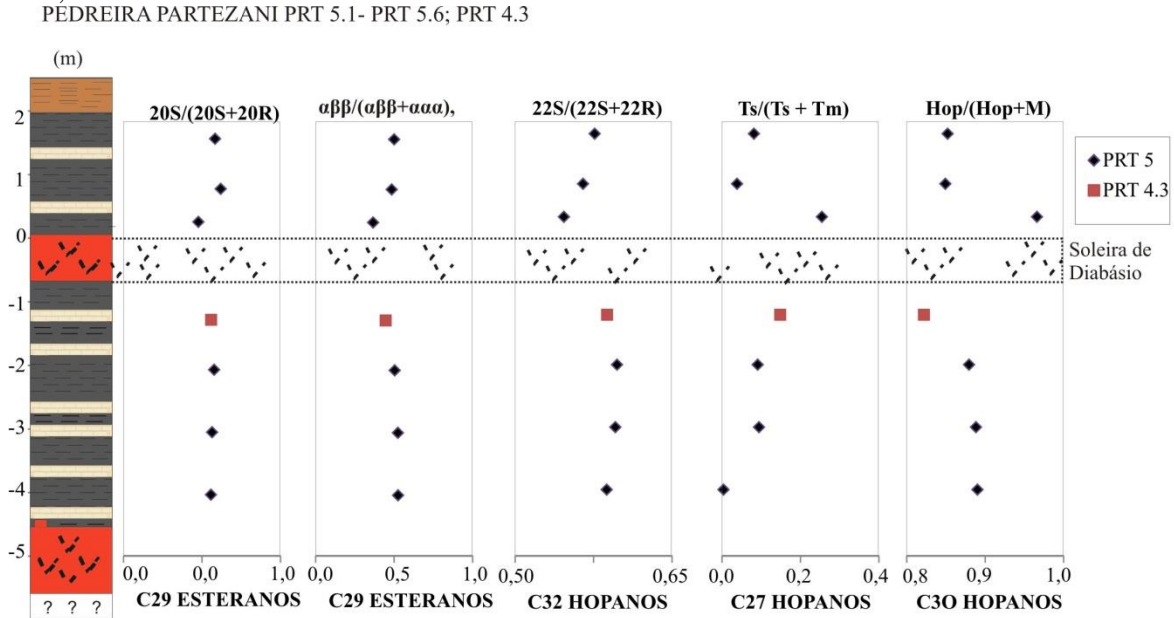
Durante a degradação termal, ocasionada pelo processo de catagênese, o Ts ( $18\alpha$ (H),  $21\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) é mais resistente do que o Tm ( $17\alpha$ (H),  $21\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano) (SEIFERT; MOLDOWAN, 1978). Assim, a razão Ts/(Ts+Tm) é comumente usada para avaliação de maturidade térmica.

Os valores da razão Ts/(Ts+Tm) das amostras da pedreira Amaral Machado (AMa 1 até AMa 30 e AMb 1 até AMb 3) variaram de 0,01 a 0,30 e 0,26 a 0,42, respectivamente (Figura 30). Esses resultados estão de acordo com os outros parâmetros moleculares descritos, indicando um baixo grau de evolução térmica para essas amostras.

Na pedreira Partezani (PRT 5.1 a PRT 5.6 e PRT 4.3), os valores de Ts/(Ts+Tm) acima da soleira foram de 0,27, 0,05 e 0,09, respectivamente; e abaixo da soleira, essa razão diminuiu gradualmente de 0,10 para 0,02 em função da distância decrescente ao contato da soleira de diabásio (Figura 30). Apesar dessa variação estar indicando um aumento em direção à soleira localizada no meio do afloramento, os valores da razão são muito baixos, e além disso foi encontrada uma soleira muito maior na base do afloramento, onde os valores são mais baixos ainda. Possivelmente algum outro composto pode estar coeludindo com o Tm, tornando essa razão não confiável para as medidas da evolução térmica. Para cálculos mais confiáveis dessa razão, seriam convenientes análises de CG/EM-EM. Porém, como as demais

razões dos biomarcadores saturados já forneceram resultados compatíveis entre eles e permitiram as interpretações necessárias, optou-se por não fazer interpretações com base na razão Ts/Ts+Tm.

**Figura 30** - Perfis representativos dos parâmetros geoquímicos de maturação térmica de coleta da Fm. Irati, Bacia de Paraná-Brasil



Fonte: Autora (2018).



#### f) Esteroides Monoaromáticos e triaromáticos

A razão dos monoaromáticos MA(I)/MA(I+II) é utilizada para avaliar o grau de evolução térmica dos extratos orgânicos e petróleos. Seus valores aumentam de 0 a 100% durante a maturação térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005), considerando-se valores próximos a 60% como início da janela de geração (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Os valores obtidos neste trabalho para os extratos da pedreira Partezani chegaram a até aproximadamente 70%, indicando janela de geração do óleo em algumas amostras (Tabela 4; Figura 31). Já na pedreira Amaral Machado, os valores chegaram no máximo a 17%, indicando imaturidade dos extratos orgânicos.

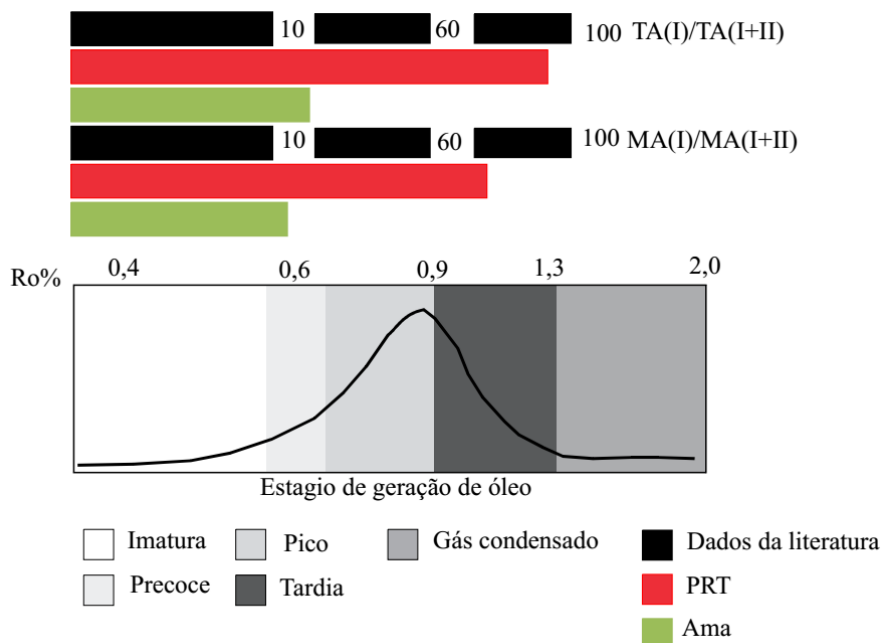
A razão TA(I)/TA(I+II) dos esteroides triaromáticos é mais sensível em maiores maturidades do que as razões utilizando os esteroides monoaromáticos. Peters et al. (2005), sugere a soma dos C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> (20S+20R) dos esteroides triaromáticos, como TA(II); e a soma do C<sub>20</sub>+C<sub>21</sub>, como o esteroide triaromático TA(I). Valores próximos a 60% dessa razão são considerados como estando no início da janela de geração de óleo (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). O valor dessa razão para a pedreira Partezani ficou entre 64,1 a 90% (Figura 31) em algumas das amostras, indicando janela de geração de óleo para uma parte das amostras (Tabela 4). As amostras da pedreira Amaral Machado não atingiram a janela de geração de óleo, com valores de no máximo 17% (Tabela 4). Logo, essas amostras podem ser consideradas imaturas (Figura 31).

Os valores de T<sub>máx</sub> das amostras da pedreira Partezani não apresentam correlação com os parâmetros físicos de maturação na janela de geração de óleo. Esses resultados não são confiáveis e podem estar relacionados aos baixos valores de S<sub>2</sub>. As razões de isomerização dos biomarcadores saturados 20S/(20S+20R), αββ/(αββ+ααα), 22S/22S+22R, Ts/(Ts+Tm) e Hop/(Hop+M), bem como as razões obtidas através dos biomarcadores aromáticos TA(I)/TA(I+II) e MA(I)/MA(I+II) das amostras da pedreira Partezani indicam um grau de evolução correspondente à janela de geração de óleo. Esses resultados contradizem a caracterização do grau de evolução térmica obtida pelos parâmetros ópticos (ICE) e também pela coloração do querogênio, que indicam um alto grau de evolução térmica (senil ou supermaturo), devido ao calor das intrusões de diabásio encontradas na pedreira Partezani. Esse fato indica a ocorrência de hidrocarbonetos migrados para o local onde essas amostras foram coletadas, conforme observado em outros estudos (TRIGÜIS, 1986; MENDONÇA FILHO, 1994; SOUZA et al., 2008). Dessa forma, seria provável que tenha havido um retorno

dos hidrocarbonetos supermaturos que foram expulsos para longe durante o aquecimento pelas intrusivas, trazendo consigo betume menos evoluído termicamente para o local em que foram coletadas as amostras. Dessa forma, os extratos dessas amostras seriam mistura de hidrocarbonetos muito evoluídos e menos evoluídos termicamente. Assim, os resultados das análises dos biomarcadores indicaram janela de óleo.

Uma outra possibilidade seria de que as razões de isomerização dos esteranos indicativas da evolução térmica poderiam ter atingido o valor de equilíbrio (PETERS; WALTER; MOLDOWAN, 2005). Não mais ocorrendo isomerização por mais alta que seja a temperatura a que a matéria orgânica tenha sido submetida pelas rochas intrusivas.

**Figura 31** - Parâmetros obtidos a partir dos biomarcadores aromáticos para diferentes estágios de evolução térmica de petróleo para as amostras da pedreira Partezani e Amaral Machado



Fonte: Autora (2018), modificado de Peters; Walters; Moldowan (2005).

## 5.5 CONCLUSÕES

As amostras da Fm. Irati coletadas na pedreira Partezani são inviáveis para a avaliação geoquímica pretendida, devido aos baixos valores de COT que são residuais, e estão relacionados ao craqueamento térmico da matéria orgânica em consequência da proximidade de corpos intrusivos. Já as amostras da pedreira Amaral Machado, coletadas em local onde não ocorrem rochas intrusivas, apresentam teores de COT de até 9,3%, valores de  $S_2$  e IH, podendo assim, ser determinadas como representantes de uma rocha potencialmente geradora

de hidrocarbonetos, com exceção daquelas amostras do topo que apresentaram teores de COT de aproximadamente 0,5%.

O diagrama tipo Van Krevelen classificou como querogênio do tipo I aquele obtido para o material coletado na pedreira Amaral Machado, mudando para tipo IV nas amostras que representam o topo desse afloramento, devido às condições de deposição em um ambiente óxido. Baixos valores de IH para as amostras Partezani as colocam no campo de matéria orgânica tipo IV, porém elas estão influenciadas termicamente por corpos intrusivos, portanto os valores de  $S_2$  e IH são residuais.

Um dos fatores condicionantes no processo de geração de petróleo é a temperatura, que, nesse caso, foi fornecida pelas intrusivas ígneas (soleiras de diabásio), presentes no afloramento da pedreira Partezani. Nessa pedreira, foi possível observar que os parâmetros de maturação, tais como as análises de pirólise Rock-Eval e as razões dos biomarcadores saturados e aromáticos (os quais indicaram maturação equivalente à janela de óleo), não apresentaram correlação com os parâmetros ópticos, que indicaram zona senil. É muito provável a possibilidade de ocorrência de óleos migrados na pedreira Partezani vindos de diferentes posições da Fm. Irati, na própria pedreira Partezani, ou que a razão de maturação dos esteranos tenha atingido o valor de equilíbrio. Isso confere aos parâmetros ópticos (ICE ou a Refletância das Vitrinitas, quando elas estiverem presentes), uma maior confiabilidade na avaliação do efeito térmico das intrusivas na geração de hidrocarbonetos pelos folhelhos organicamente enriquecidos da Fm. Irati.

Na pedreira Amaral Machado, onde não ocorrem rochas intrusivas, as amostras não atingiram o estágio térmico suficiente para a geração de hidrocarbonetos e encontram-se imaturas.

Os isótopos estáveis de carbono sugerem o paleoambiente deposicional da Fm. Irati como sendo marinho com evidencia de entrada de material orgânico continental, como observado pelos resultados das amostras do topo da pedreira Amaral Machado.

As análises de palinofácies indicaram que a matéria orgânica é principalmente de origem marinha com alta ocorrência de matéria orgânica amorfa para as pedreiras Partezani e Amaral Machado. Contudo, é registrada a entrada de matéria orgânica terrestre, constituída de fitoclastos, no topo do afloramento da pedreira Amaral Machado.

Os dados de palinofácies são corroborados pelas análises de isoprenoides, n-alcenos e de biomarcadores saturados e aromáticos para a interpretação da ocorrência de mudanças paleoclimáticas no paleoambiente deposicional da Fm. Irati, na área onde foram coletadas as amostras da pedreira Amaral Machado.

Os folhelhos da pedreira Amaral Machado apresentam distinção dos parâmetros geoquímicos indicativos de paleoambiente deposicional, na base e no topo do afloramento. Os primeiros 15 metros de altura os folhelhos possuem querogênio derivado de matéria orgânica marinha plancton/algas, depositada em ambiente marinho hipersalino anóxico a subóxico. A partir dos 15 até 30 metros (topo do afloramento) os folhelhos possuem querogênio derivado principalmente de matéria orgânica terrestre com aporte de organismos de água doce/salobra, identificado pela relação de TPP/Diasterano e confirmadas pelas análises ópticas da matéria orgânica. Esses folhelhos foram depositados em ambiente óxico. Os folhelhos da pedreira Partezani possuem querogênio derivado de matéria orgânica marinha e foram depositados em condições anóxica a subóxica.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresenta uma caracterização geoquímica da matéria orgânica de amostras coletadas no Estado de São Paulo, em afloramentos da Fm. Irati, Bacia do Paraná-Brasil, quanto à geração de hidrocarbonetos, com base em análises de Carbono Orgânico Total, Enxofre, Pirólise Rock Eval, biomarcadores, palinofácies e isótopos estáveis de carbono. Os resultados permitiram traçar um cenário para o paleoambiente sedimentar durante o Permiano e para a maturação térmica ocasionada pelo calor das intrusões ígneas. Isso demonstra o potencial da aplicação dessas técnicas para as interpretações a respeito do paleoambiente deposicional, das condições de anoxia e da maturação atípica dessa bacia.

As amostras coletadas na pedreira Partezani apresentaram teores de carbono orgânico total (COT) muito baixos pois são residuais, estando relacionados ao craqueamento térmico da matéria orgânica ocasionado pelo calor das intrusões ígneas (soleiras de diabásio) presentes naquela pedreira. Já as amostras coletadas na pedreira Amaral Machado, onde não ocorrem rochas intrusivas, apresentaram teores de COT dentro do esperado para a Fm. Irati, com valores de até 9,3%, e excelente potencial gerador de hidrocarbonetos ( $S_2$ ), com exceção das amostras do topo desse afloramento que apresentaram COT de aproximadamente 0,5%. Porém, esses folhelhos encontram-se imaturos de acordo com os dados geoquímicos.

O diagrama tipo Van Krevelen das amostras da pedreira Amaral Machado classificou o querogênio como sendo do tipo I, mudando para tipo IV nas amostras que representam o topo desse afloramento, devido às condições de deposição em um ambiente óxico. Os baixíssimos valores de IH das amostras Partezani as colocam no campo de matéria orgânica tipo IV, pois são IH residuais, resultantes da geração de hidrocarbonetos pelo calor dos corpos intrusivos.

Um dos fatores condicionantes no processo natural de geração de hidrocarbonetos é a temperatura, que nesse caso foi fornecida pelas intrusivas ígneas (soleiras de diabásio), presentes no afloramento da pedreira Partezani. Nessa pedreira, foi possível observar que os parâmetros de maturação, como as análises de pirólise de Rock-Eval e as razões biomarcadores saturados e aromáticos, não apresentaram correlação com os parâmetros ópticos, sugerindo a possibilidade de retorno do óleo gerado. Esse óleo foi expulso para áreas mais distantes das rochas intrusivas na própria pedreira durante o aquecimento, trazendo consigo betume termicamente menos evoluído para o local em que foram coletadas as amostras. Os parâmetros ópticos (ICE e a Reflectância das Vitrinitas, quando presentes) demonstraram serem as análises mais confiáveis para a avaliação do efeito térmico das

intrusões de diabásio na geração de hidrocarbonetos pelos folhelhos negros da Fm. Irati. Na pedreira Amaral Machado, onde não ocorrem intrusões ígneas, as amostras não atingiram temperaturas adequadas para a geração de hidrocarbonetos e encontram-se imaturas.

Os isótopos estáveis de carbono possibilitaram interpretar o paleoambiente deposicional da Fm. Irati como sendo marinho, para as amostras da base do afloramento, com entrada de material continental, como observado nas amostras do topo da pedreira Amaral Machado.

As análises de palinofácies indicaram que a matéria orgânica é principalmente de origem marinha com alta ocorrência de matéria orgânica amorfa para as pedreiras Partezani e Amaral Machado. Contudo, é registrada a entrada de matéria orgânica terrestre constituída de fitoclastos e matéria orgânica lacustre, evidenciada pelas algas do tipo botryococcus, no topo do afloramento da pedreira Amaral machado.

Os dados de palinofácies corroboram as análises de isoprenoides, n-alcanos e de biomarcadores saturados e aromáticos na interpretação da ocorrência de mudanças paleoclimáticas, durante a deposição dos folhelhos da Fm. Irati na região da Bacia do Paraná, onde fica a pedreira Amaral Machado.

Os folhelhos da pedreira Amaral Machado apresentam distinção entre os dados geoquímicos das amostras da base e do topo. Nos primeiros 15 metros de altura os folhelhos possuem querogênio derivado de matéria orgânica marinha plancton/algas, depositada em ambiente marinho hipersalino anóxico a subóxico. A partir dos 15 até 30 metros (topo do afloramento) os folhelhos possuem querogênio derivado principalmente de matéria orgânica terrestre, com aporte de organismos de água doce/salobra identificado pela relação de TPP/Diasteranos e confirmadas pelas análises ópticas da matéria orgânica. Esses folhelhos foram depositados em ambiente óxico. O querogênio presente nos folhelhos da pedreira Partezani são de origem marinha, inserido em rochas depositadas em condições anóxica a subóxica.

Este trabalho apresenta dados de geoquímica orgânica associados à palinofácies e isótopos estáveis de carbono em uma região da Bacia do Paraná. Ainda se faz necessário de estudos das composições isotópica em compostos individuais do betume, estudos detalhados dos isoprenoides, integração geoquímica orgânica ao estudo de carbonatos. Para melhor entendimento do processo de geração de hidrocarbonetos da Formação Irati e do seu ambiente de deposição.

## REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, R.; LARCHER, A. V.; KAGI, R. I.; PRICE, P. L. An oil-source correlation study using age-specific plant-derived aromatic biomarkers, **Biological Markers in Sediments and Petroleum**, p 201-221, 1992.
- ARAÚJO, L. M.; RODRIGUES, R.; SCHERER, C. M. S. Sequências deposicionais Irati: arcabouço químico-estratigráfico e inferências paleoambientais. **Ciência-Técnica-Petróleo**, v. 20, p. 193-202, 2001.
- ARAÚJO, L. M.; TRIGUIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R. da S. Freitas, LC, 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. **Petroleum systems of South Atlantic margins. AAPG Memoir**, v. 73, p. 377-402.
- ARORA, A.; DUTTA, S.; GOGOI, B.; BANERJEE, S. The effects of igneous dike intrusion on organic geochemistry of black shale and its implications: Late Jurassic Jhuran Formation, India. **International Journal of Coal Geology**, v. 178, p. 84-99, 2017.
- BARNARD, P. C.; COLLINS, A. G.; COOPER, B. S. Generation of hydrocarbons—time, temperature and source rock quality. **Organic maturation studies and fossil fuel exploration**, p. 337-342, 1981.
- BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 602-615, 1984.
- CERQUEIRA, J. R.; SANTOS NETO, E. V. Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. In: **3º Congresso Brasileiro de Petróleo. Óleo e gás: Cruzando novas fronteiras, TT-73**. 1986. p. 1-15.
- COOPER, J.R.; CRELLING, J.C.; RIMMER, S.M.; WHITTINGTON A.G. Coal metamorphism by igneous intrusion in the Raton Basin, CO and NM: implications for generation of volatiles. **Coal Geology**, v. 71, p. 15-27, 2007.
- CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Dados Informações e Produtos do Serviço Geológico do Brasil 2017. Disponível em: <<http://www.geosgb.cprm.gov.br/>>. Acesso em: 03 Mai 2017.
- DOW, W.G. Kerogen studies and geological interpretations. **Journal of Geochemical Exploration**, v.7, p. 79-99, 1977.
- EL DIASTY, W.SH.; MOLDOWAN, J.M. Application of biological markers in the recognition of the geochemical characteristics of some crude oils from Abu Gharadig Basin, north Western Desert—Egypt. **Marine and Petroleum Geology**.v. 35, p. 28–40, 2012.
- ELLIS, L.; SINGH, R. K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment – a new class of biomarker. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.60, n.23, p. 4747-4763, 1996.



ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B.; MENNIG J.J.; LEPLAT P. Source rock characterization method for petroleum exploration. In: **Offshore Technology Conference**, Offshore Technology Conference. 1977. p. 439-444.

EUZÉBIO, R.S.; REIS D.E.S.; CASTRO, M.A.R.; BERGAMASCHI, S.; MARTINS, M.V.A.; RODRIGUES, R. Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation of irati formation (lower permian) in northwestern of Paraná Basin (Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, v. 1, n. 2, p. 261-274, 2016.

FREIRE, A.F.M.; MONTEIRO, M.C. A Novel approach for inferring the proportion of terrestrial organic matter input to marine sediments on the basis of TOC: TN and  $\delta^{13}\text{C}$  org signatures. **Scientific Research**, v. 3, n. 2, p. 19, 2013.

GALUSHIKIN. Thermal effects of igneous intrusions on maturity of organic matter: a possible mechanism of intrusion. **Organic Chemistry**. v 26, p. 645–658, 1997.

GRICE, K.; RIDING, J.B.; FOSTER, C.B.; NAEHER S.; GREENWOOD P.F. Vascular plant biomarker distributions and stable carbon isotopic signatures from the Middle and Upper Jurassic (Callovian–Kimmeridgian) strata of Staffin Bay, Isle of Skye, northwest Scotland. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 440, p. 307–315, 2015.

GROSS, D.; SACHSENHOFER R.F.; BECHTEL, A.; PYTALK, L.; RUPPRECHT, B.; WEGERER, E. Organic geochemistry of Mississippian shales (Bowland Shale Formation) in central Britain: Implications for depositional environment, source rock and gas shale potential. **Marine and Petroleum Geology**, v. 59, p. 1-21, 20015.

HATEM, B. A.; ABDULLAH, W. H.; HAKIMI M. H.; MUSTAPHA, K. A. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late Jurassic organic-rich shales from shabwah sub-basin (western Yemen): Constraints from petrology and biological markers. **Marine and Petroleum Geology**, v.72, p. 83-97, 2016.

HAUTEVELLE, Y.; MICHELS, R.; MALARTRE, F.; TROUILLER, A. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 610–625, 2006.

HECKMANN, J.R.; LANDAU. L.; GONÇALVES, F.T.T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, D.A. Avaliação Geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. **Química Nova**, v.34, n.8, p. 1328-1333, 2011.

HOLBA, A. G.; DZOU, L. I.; WOOD, G. D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; HUGHES, W. B. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from freshbrackish water environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 3, p. 441-469, 2003.

HUANG, W.Y.; MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 739-745, 1979.

JIANG, G.; WANG, X.; SHI, X.; ZHANG, S.; XIAO, S.; JIN, D. Organic carbon isotope constraints on the dissolved organic carbon (DOC) reservoir at the Cryogenian–Ediacaran transition. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 299, p. 159-168, 2010.

LI, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; YIN, H. Contact metamorphism of shales intruded by a granite dike: implications for shale gas preservation. **International Journal of Coal Geology**, v. 159, p. 96-106, 2016.

LOUTIFI, I.S.; PEREIRA, E.; RODRIGUES, R.; CARDOZO, C.L. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e traqueamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 18, p. 271-290, 2010.

MEYERS, P.A.; SIMONEIT, B.R.T. Effects of extreme heating on the elemental and isotopic compositions of an Upper Cretaceous. **Coal Organic Geochemistry**, v. 30, p. 299–305, 1999.

MENDES, J. C. Algumas considerações sobre a estratigrafia da Bacia do Paraná. **Boletim Paranaense de Geografia**, v. 4, p. 3-33, 1961.

MENDES, J. C. Recorrência de fácies no Grupo Passa Dois (Permiano) observada no perfil Irati-Relógio, Paraná. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 11, p. 74-81, 1963.

MENDONÇA FILHO J. G. **Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994, p. 248.

MENDONÇA FILHO J.G.; MENEZES T.R.; MENDONÇA J.O.; OLIVEIRA A.D., CARVALHO M.A.; SANT'ANNA, A.J. **Palinofácies**. In: SOUZA CARVALHO, I. (ed.). *Paleontologia 2010*. Rio de Janeiro: Interciência, v. 3, p. 379-413.

MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R.; MENDONÇA, J.O.; OLIVEIRA, A.D.; SILVA, T.F.; RONDON, N.F.; SILVA, F.S. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. In: PANAGIOTARAS, D. (Org.). **Geochemistry Earth's System Processes**, v.1, p. 211-245, 2012.

MILANI E.J.; FRANÇA A.B. SCHNEIDER R.L. Bacia do Paraná. Estratigrafias das Bacias Sedimentares do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, B. A. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South American. **Episodes, Journal of International Geoscience**. v. 22, p. 199-205. 1999.

MOLDOWAN J. M.; SEIFERT W. K.; GALLEGOS E. J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. **AAPG bulletin**, v. 69, p.1255-1268, 1985.

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

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47-61, 1991.

- PETERS, K.; CASSA, M. R. Applied Source Rock Geochemistry. In: MAGOON L. B., DOW W. The petroleum system from source to trap. **AAPG Memoir**, v.60 p. 93-120,1994.
- PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. Cambridge: University of Cambridge, 2005. v. 2, 684 p.
- PHILP, R. P.; GILBERT, T. D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. **Organic Geochemistry**, v.10, p. 73-84, 1986.
- RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H. Maturity parameter based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic facies and maturation. **Geochimistry Cosmochimica Acta**, v.10, p.51-63, 1986.
- RAYMOND, A.C.; MURCHISON, D.G. Development of organic maturation in the thermal aureoles of sills and its relation to sediment compaction. **Fuel**, v. 67, p. 1599-1608, 1988.
- ROMERO-SARMIENTO, M.F.; RIBOULLEAU, A.; VECOLI, M.; VERSTEEGH, G. Occurrence of retene in upper Silurian–Lower Devonian sediments from North Africa: origin and implications. **Organic Geochemistry**, v.41, p. 302–306, 2010.
- RUIZ, I.S.; FLORES, D.F.; PRADO, J.G.; HACKLEY P.C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 99, p. 54-112, 2012.
- SANTOS NETO, E.V. **Caracterização geoquímica e pleoambiente deposicional da sequencia carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. 203 f., 1993. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
- SANTOS, R.V.; DANTAS, E.L.; OLIVEIRA, C.G.; ALVARENGA C.J.S.; DOS ANJOS C. W.D.; GUIMARÃES, E.M.; OLIVEIRA, F.B. 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, 2009.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. **Methods in geochemistry and geophysics**, v. 24, p. 261-290, 1986.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 77-95, 1978.
- SHANMUGAM, G. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, **AAPG Bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1241-1254, 1985.
- SONG, J., LITCKE, R., MAQUIL, R., WENIGER, P. Organic facies variability in the Posidonia Black Shale from Luxembourg: implications for thermal maturation and depositional environment. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 410, p. 316-336, 2014.

SONG, J.; LITTKE, R.; WENIGER, P. Organic geochemistry of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe. **Organic Geochemistry**, v. 106, p. 76–92, 2017.

SOUZA, I.V.A.F.; MENDONÇA FILHO J.G.; MENEZES T. R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2 (sup.), p. 138-148, 2008.

TISSOT, B.; WELTE, D.H. **Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. 2 ed. New York: Heidelberg: Springer Verlag, 1984. 699 p.

TYSON, R. V. **Sedimentary Organic**. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1995.

WANG, R.; LIU, G. Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China. **Organic Geochemical**, v. 83, p. 202–214, 2015.

WANG, S.; ZOU, C.; DONG, D.; WANG, Y.; LI, X.; HUANG, J.; GUAN, Q. Multiple controls on the paleoenvironment of the Early Cambrian marine black shales in the Sichuan Basin, SW China: Geochemical and organic carbon isotopic evidence. **Marine and Petroleum Geology**, v. 66, p. 660-672, 2015.

WAPLES, D.; W. MACHIHARA, T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, v. 38, p. 357-380, 1990.

ZHU, D.; JIN Z.; HU, W.; SONG, Y.; GAO, X. Effect of igneous activity on hydrocarbon source rock in Jiyuan sub-basin, eastern China. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 59, p. 309-320, 2007.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A - Resultados das análises por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama CG-FID.

Tabela A 1 - Concentração (ppm) das n-parafinas identificadas na análise por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama dos extratos das amostras dos afloramento das pedreiras Patezani e Amaral Machado da Fm. Irati, Bacia do Paraná - Brasil

| Amostra | n-C <sub>12</sub> | n-C <sub>13</sub> | n-C <sub>14</sub> | n-C <sub>15</sub> | n-C <sub>16</sub> | n-C <sub>17</sub> | n-C <sub>18</sub> | n-C <sub>19</sub> | n-C <sub>20</sub> | n-C <sub>21</sub> | n-C <sub>22</sub> | n-C <sub>23</sub> | n-C <sub>24</sub> | n-C <sub>25</sub> | n-C <sub>26</sub> | n-C <sub>27</sub> | n-C <sub>28</sub> | n-C <sub>29</sub> | n-C <sub>30</sub> | n-C <sub>31</sub> | n-C <sub>32</sub> | n-C <sub>33</sub> | n-C <sub>34</sub> | n-C <sub>35</sub> |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| PRT 4.3 | <LQM              | 0,82              | 0,75              | 0,88              | 0,68              | 1,33              | 1,03              | 1,04              | 0,85              | 1,00              | 0,92              | 0,99              | 0,92              | 1,35              | 0,96              | 1,13              | 1,13              | 0,91              | 0,67              | 0,71              | 0,67              | 0,59              | 0,60              | 0,69              |
| PRT5.1  | 0,146             | 0,167             | 0,072             | 0,062             | 0,083             | 0,043             | 0,033             | 0,086             | 0,180             | 0,164             | 0,443             | 0,463             | 0,736             | 0,800             | 0,401             | 0,324             | 0,264             | 0,249             | 0,215             | 0,391             | 0,193             | 0,190             | 0,135             | 0,117             |
| PRT5.2  | 262,61            | 571,55            | 166,33            | 177,20            | 229,55            | 88,38             | 188,19            | 136,40            | 193,74            | 110,97            | 22,37             | 33,99             | 118,49            | 2571,24           | 28,71             | 39,54             | 49,22             | 39,86             | 25,50             | 32,60             | 33,45             | <LQM              | <LQM              | <LQM              |
| PRT5.3  | 0,571             | 1,502             | 0,799             | 0,859             | 0,694             | 0,677             | 0,424             | 0,393             | 0,145             | 0,121             | 0,066             | 0,077             | 0,089             | 4,025             | 0,071             | 0,076             | 0,093             | 0,085             | 0,049             | 0,165             | 0,065             | 0,064             | 0,025             | 0,014             |
| PRT5.4  | 0,187             | 0,554             | 1,023             | 1,925             | 1,746             | 2,960             | 1,795             | 1,937             | 1,259             | 1,324             | 1,088             | 1,462             | 1,428             | 1,695             | 1,567             | 1,418             | 1,401             | 1,182             | 0,682             | 0,507             | 0,314             | 0,715             | 0,626             | 0,197             |
| PRT5.5  | 0,036             | 0,383             | 0,560             | 0,714             | 0,521             | 0,637             | 0,274             | 0,406             | 0,275             | 0,141             | 0,180             | 0,262             | 0,270             | 0,409             | 0,169             | 0,145             | 0,140             | 0,134             | 0,104             | 0,159             | 0,101             | 0,123             | 0,067             | 0,056             |
| PRT5.6  | 0,872             | 1,500             | 1,401             | 1,288             | 1,012             | 1,024             | 0,426             | 0,431             | 0,224             | 0,161             | 0,104             | 0,171             | 0,135             | 0,520             | 0,135             | 0,157             | 0,155             | 0,140             | 0,110             | 0,194             | 0,097             | 0,117             | 0,057             | 0,055             |
| AMa 1   | 6,00              | 10,04             | 8,45              | 8,24              | 8,25              | 11,18             | 6,37              | 5,08              | 4,79              | 3,62              | 4,17              | 3,74              | 3,70              | 5,52              | 4,87              | 4,33              | 9,22              | 4,43              | 4,30              | 3,10              | 1,25              | 3,56              | 5,51              | 2,46              |
| AMa 2   | 5,09              | 6,48              | 5,24              | 7,39              | 6,43              | 6,63              | 3,98              | 3,44              | 2,24              | 2,09              | 2,03              | 1,63              | 1,49              | 4,78              | 1,71              | 2,21              | 4,98              | 2,25              | 1,95              | 1,37              | 0,47              | 2,63              | 3,67              | 1,66              |
| AMa 3   | 7,03              | 8,98              | 9,18              | 11,37             | 11,03             | 15,84             | 7,70              | 6,17              | 4,68              | 3,74              | 4,79              | 6,92              | 3,88              | 6,59              | 6,20              | 5,62              | 11,46             | 5,84              | 4,70              | 3,26              | 1,05              | 3,64              | 5,15              | 2,96              |
| AMa 4   | 5,89              | 10,64             | 7,08              | 9,83              | 9,78              | 10,88             | 4,87              | 4,85              | 3,94              | 2,99              | 3,85              | 2,79              | 2,47              | 2,31              | 5,03              | 3,89              | 9,23              | 5,04              | 2,45              | 3,67              | 0,93              | 3,55              | 4,37              | 2,41              |
| AMa 5   | 6,17              | 8,28              | 7,29              | 11,26             | 9,70              | 16,22             | 7,49              | 5,59              | 4,43              | 3,15              | 3,56              | 3,13              | 2,72              | 4,19              | 3,68              | 3,52              | 7,19              | 4,30              | 2,95              | 2,87              | 0,71              | 3,21              | 3,98              | 2,30              |
| AMa 6   | 5,27              | 7,45              | 6,15              | 10,01             | 8,66              | 11,43             | 5,62              | 5,07              | 3,79              | 2,89              | 3,31              | 2,16              | 2,06              | 7,31              | 3,62              | 3,05              | 6,91              | 3,26              | 1,42              | 2,17              | 1,00              | 2,45              | 2,53              | 1,38              |
| AMa 7   | 7,09              | 8,92              | 7,16              | 9,93              | 7,92              | 12,54             | 6,31              | 4,61              | 5,18              | 2,87              | 3,08              | 2,50              | 2,65              | 5,86              | 4,01              | 3,91              | 9,62              | 4,48              | 2,06              | 3,59              | 0,67              | 3,29              | 2,51              | 1,49              |
| AMa 8   | 3,42              | 7,82              | 6,35              | 8,06              | 8,62              | 7,83              | 3,06              | 2,91              | 3,48              | 1,62              | 1,36              | 1,22              | 1,09              | 1,70              | 2,54              | 1,46              | 3,04              | 2,06              | 1,47              | 2,06              | 1,41              | 1,46              | 0,90              | 0,95              |
| AMa 9   | 2,18              | 4,73              | 4,02              | 5,71              | 6,05              | 7,35              | 2,61              | 3,65              | 2,37              | 1,59              | 2,38              | 1,18              | 1,44              | 3,19              | 2,68              | 1,78              | 3,50              | 2,26              | 1,51              | 2,33              | 0,61              | 2,66              | 1,61              | 2,10              |
| AMa 10  | 2,51              | 7,27              | 3,68              | 4,86              | 5,09              | 8,84              | 2,31              | 3,23              | 2,56              | 1,48              | 1,94              | 1,10              | 1,01              | 2,20              | 2,64              | 1,90              | 7,25              | 2,34              | 1,88              | 2,40              | 1,23              | 2,43              | 1,71              | 0,72              |
| AMa 11  | 3,67              | 10,12             | 6,33              | 8,73              | 6,36              | 13,81             | 4,82              | 5,35              | 4,12              | 2,40              | 2,91              | 1,62              | 2,09              | 5,30              | 4,12              | 2,56              | 5,43              | 2,66              | 2,48              | 3,67              | 0,97              | 3,92              | 3,76              | 1,72              |
| AMa 12  | 3,01              | 5,16              | 5,48              | 7,46              | 6,04              | 11,81             | 4,50              | 4,33              | 2,34              | 1,90              | 2,26              | 1,41              | 2,24              | 2,68              | 4,12              | 2,71              | 6,22              | 3,48              | 1,79              | 4,26              | 1,34              | 4,24              | 2,64              | 3,34              |
| AMa 13  | 2,44              | 5,74              | 4,94              | 6,54              | 6,71              | 7,61              | 4,19              | 4,21              | 2,76              | 1,52              | 2,45              | 1,15              | 1,04              | 2,62              | 2,74              | 1,80              | 3,14              | 1,74              | 1,51              | 2,42              | 0,83              | 1,88              | 1,22              | <LQM              |
| AMa 14  | 3,12              | 6,04              | 5,46              | 7,35              | 7,63              | 12,75             | 5,08              | 5,87              | 3,21              | 2,25              | 2,05              | 1,69              | 2,48              | 3,79              | 3,71              | 2,50              | 4,91              | 3,12              | 1,89              | 3,74              | 1,23              | 4,37              | 2,48              | 2,43              |
| AMa 15  | 4,83              | 10,02             | 8,83              | 13,74             | 12,81             | 21,43             | 9,24              | 10,75             | 6,49              | 4,39              | 4,91              | 3,44              | 3,82              | 5,24              | 7,57              | 4,67              | 9,72              | 8,58              | 3,21              | 3,02              | 1,26              | 6,82              | 5,02              | 2,64              |
| AMa 16  | 6,65              | 9,68              | 8,68              | 11,49             | 8,46              | 16,75             | 7,13              | 7,17              | 4,42              | 2,98              | 3,36              | 1,85              | 2,67              | 3,17              | 4,83              | 2,48              | 5,63              | 4,26              | 1,38              | 6,00              | 8,45              | 4,43              | 3,64              | 2,09              |
| AMa 17  | 2,95              | 6,92              | 6,31              | 10,01             | 8,88              | 14,50             | 6,36              | 4,47              | 3,33              | 2,70              | 3,39              | 1,80              | 2,25              | 3,25              | 4,04              | 2,77              | 3,46              | 4,09              | 1,32              | 1,89              | 1,70              | 2,66              | 1,15              | 1,68              |
| AMa 18  | 4,40              | 7,98              | 6,28              | 9,63              | 6,88              | 13,35             | 5,65              | 3,72              | 4,34              | 2,70              | 4,81              | 2,04              | 2,36              | 3,41              | 3,96              | 2,81              | 4,22              | 3,97              | 2,22              | 6,11              | 1,35              | 3,59              | 1,88              | 1,77              |
| AMa 19  | 2,10              | 5,74              | 6,68              | 9,37              | 6,85              | 12,81             | 4,43              | 4,48              | 4,62              | 3,50              | 4,00              | 2,60              | 3,12              | 8,11              | 5,94              | 3,40              | 6,07              | 5,00              | 1,54              | 1,91              | 0,88              | 3,84              | 1,78              | 2,67              |
| AMa 20  | 5,38              | 10,92             | 13,40             | 15,44             | 12,28             | 19,02             | 7,17              | 7,28              | 7,82              | 5,76              | 6,17              | 4,50              | 4,76              | 7,27              | 7,43              | 5,21              | 4,14              | 5,47              | 2,05              | 2,33              | 1,27              | 2,19              | 1,50              | 2,22              |
| AMa 21  | 3,45              | 7,27              | 9,76              | 16,56             | 13,15             | 16,62             | 10,81             | 11,13             | 11,73             | 9,56              | 9,75              | 12,83             | 7,90              | 13,25             | 10,71             | 9,71              | 10,45             | 10,07             | 3,25              | 2,74              | 2,15              | 5,89              | 3,88              | 2,44              |
| AMa 22  | 19,676            | 29,370            | 26,215            | 45,008            | 35,401            | 42,214            | 26,991            | 27,495            | 24,206            | 23,158            | 24,332            | 20,848            | 20,240            | 35,278            | 27,714            | 26,953            | 28,381            | 27,915            | 9,375             | 10,807            | 6,268             | 13,595            | 8,298             | 5,874             |
| AMa 23  | 18,07             | 23,17             | 20,67             | 30,50             | 25,72             | 27,54             | 19,86             | 20,59             | 21,38             | 17,73             | 17,88             | 15,79             | 15,01             | 22,04             | 19,46             | 19,05             | 19,72             | 18,56             | 6,10              | 6,13              | 5,38              | 9,18              | 5,78              | 4,07              |
| AMa 24  | 13,656            | 18,840            | 16,879            | 26,841            | 19,030            | 23,693            | 13,562            | 20,983            | 15,589            | 14,697            | 13,287            | 15,827            | 12,251            | 20,120            | 14,386            | 14,759            | 13,278            | 11,858            | 6,458             | 6,278             | 4,781             | 7,840             | 5,718             | 3,008             |
| AMa 25  | 0,06              | 0,17              | 0,26              | 0,35              | 0,37              | 0,40              | 0,33              | 0,32              | 0,32              | 0,31              | 0,26              | 0,27              | 0,31              | 2,27              | 0,37              | 0,43              | 0,41              | 0,34              | 0,31              | 0,28              | 0,16              | 0,33              | 0,12              | 0,12              |
| AMa 26  | 0,06              | 0,13              | 0,22              | 0,34              | 0,30              | 0,44              | 0,40              | 0,46              | 0,39              | 0,47              | 0,39              | 0,42              | 0,43              | 3,09              | 0,47              | 0,63              | 0,58              | 0,54              | 0,42              | 0,37              | 0,17              | 0,50              | 0,16              | 0,20              |
| AMa 27  | 0,08              | 0,20              | 0,29              | 0,38              | 0,38              | 0,50              | 0,38              | 0,38              | 0,44              | 0,38              | 0,38              | 0,36              | 0,40              | 2,96              | 0,40              | 0,54              | 0,42              | 0,42              | 0,31              | 0,30              | 0,16              | 0,33              | 0,11              | 0,15              |
| AMa 28  | 0,07              | 0,25              | 0,34              | 0,40              | 0,31              | 0,31              | 0,30              | 0,32              | 0,32              | 0,41              | 0,42              | 0,45              | 0,41              | 2,63              | 0,36              | 0,40              | 0,31              | 0,31              | 0,20              | 0,22              | 0,08              | 0,31              | 0,06              | 0,07              |
| AMa 29  | 0,03              | 0,15              | 0,31              | 0,43              | 0,34              | 0,35              | 0,32              | 0,33              | 0,37              | 0,34              | 0,35              | 0,38              | 0,37              | 3,68              | 0,34              | 0,39              | 0,27              | 0,28              | 0,17              | 0,21              | 0,08              | 0,31              | 0,05              | 0,05              |
| AMa 30  | <LQM              | 0,02              | 0,05              | 0,07              | 0,08              | 0,09              | 0,09              | 0,10              | 0,11              | 0,13              | 0,16              | 0,17              | 0,17              | 1,61              | 0,13              | 0,12              | 0,09              | 0,08              | 0,04              | 0,09              | 0,03              | 0,19              | 0,02              | 0,01              |
| AMa 31  | <LQM              | 0,01              | 0,03              | 0,03              | 0,03              | 0,03              | 0,05              | 0,03              | 0,07              | 0,09              | 0,14              | 0,15              | 0,13              | 3,49              | 0,11              | 0,09              | 0,07              | 0,06              | 0,03              | 0,09              | 0,03              | 0,06              | 0,01              | 0,01              |
| AMb 1   | 1,84              | 2,27              | 2,94              | 4,74              | 4,81              | 7,01              | 3,08              | 4,36              | 3,77              | 3,86              | 2,86              | 2,25              | 1,86              | 4,69              | 2,67              | 3,78              | 22,65             | 6,03              | 0,76              | 4,92              | 0,68              | 2,69              | 1,58              | 1,04              |
| AMb 2   | 1,38              | 1,80              | 2,05              | 2,89              | 2,15              | 4,85              | 1,81              | 2,75              | 1,91              | 2,19              | 1,50              | 1,33              | 0,99              | 3,32              | 1,36              | 2,77              | 16,16             | 3,32              | 0,76              | 3,72              | 0,36              | 1,04              | 1,81              | <LQM              |
| AMb 3   | 1,53              | 1,95              | 2,64              | 3,22              | 2,80              | 5,11              | 2,28              | 2,85              | 2,21              | 2,31              | 2,07              | 1,54              | 1,56              | 4,16              | 2,02              | 2,54              | 15,95             | 3,99              | 0,79              | 3,33              | 0,27              | 1,67              | 0,65              | 2,36              |

Figura A 1 - Cromatogramas das amostras da pedreira Amarel Machado (AMa 1, AMa 2, AMa 5 e AMa 7)

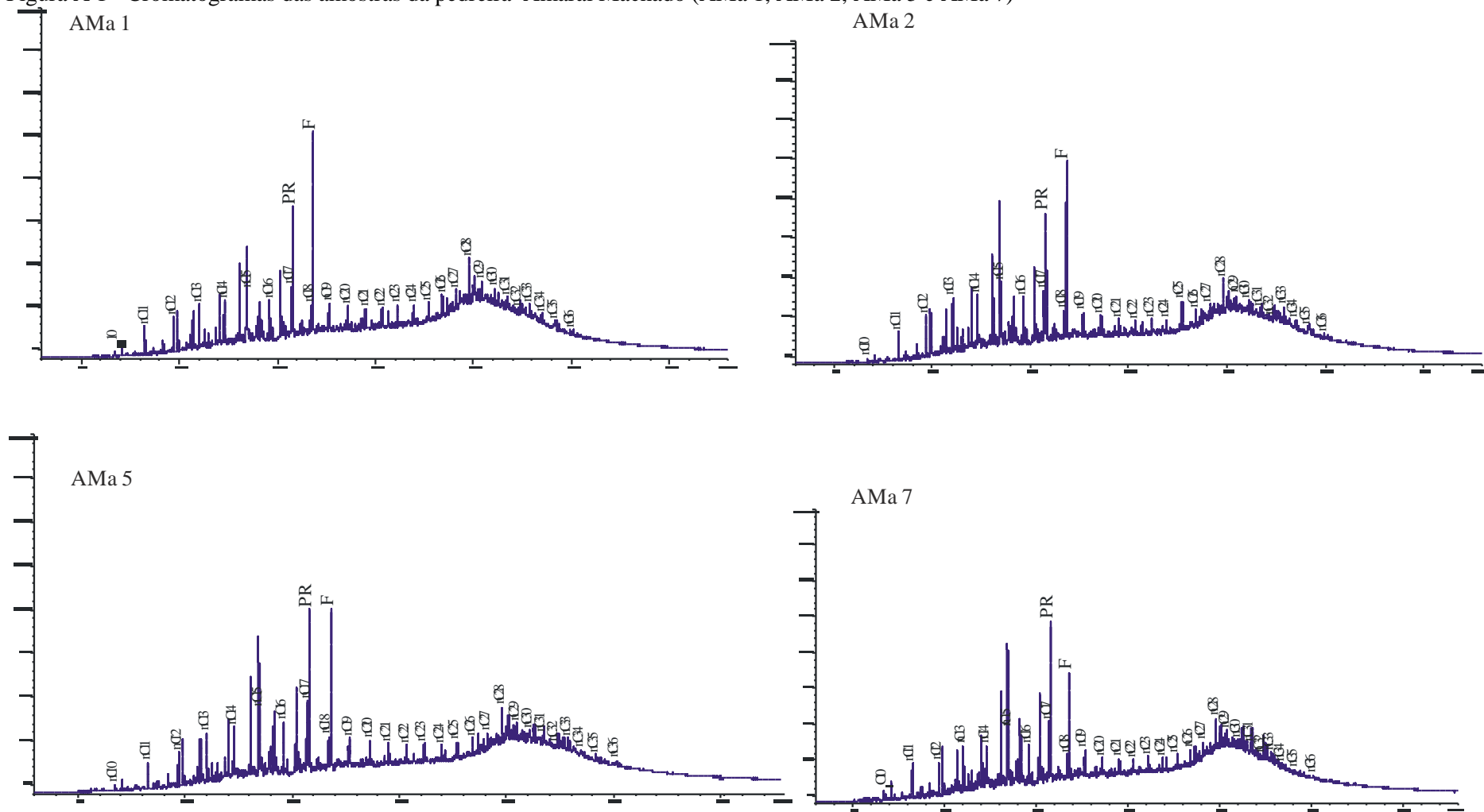


Figura A 2 - Cromatogramas das amostras da pedraira Amaral Machado (AMa 9, AMa 11, AMa 13 e AMa 17)

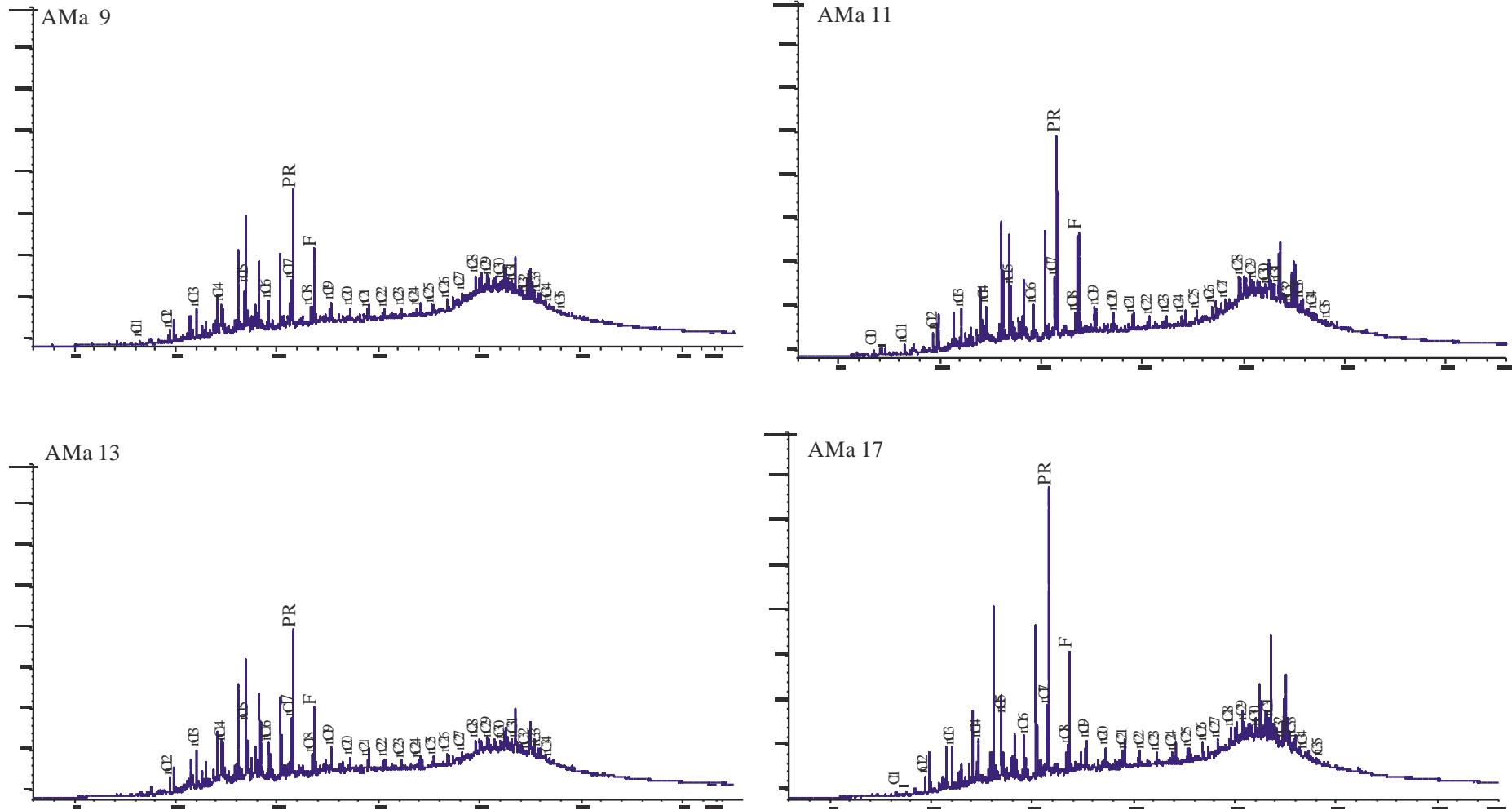




Figura A 3 - Cromatogramas das amostras da pedraira Amarel Machado (AMa 25, AMa 27, AMa 28 e AMa 29)

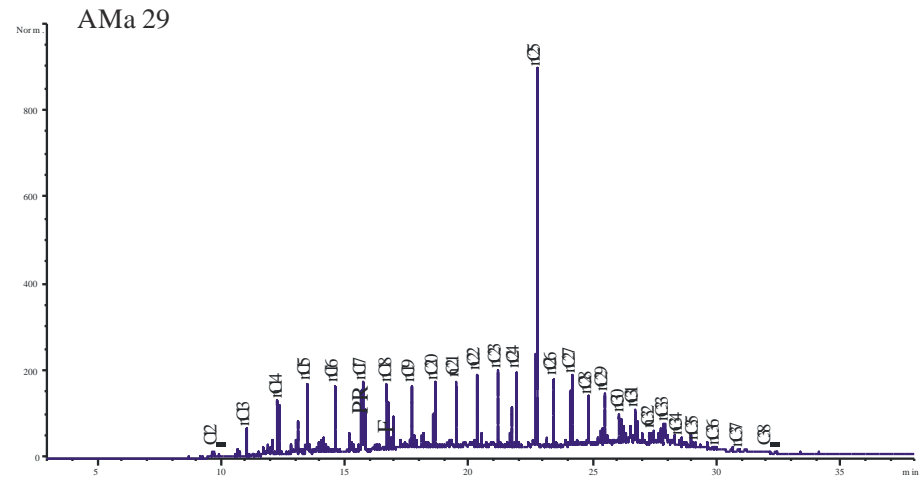
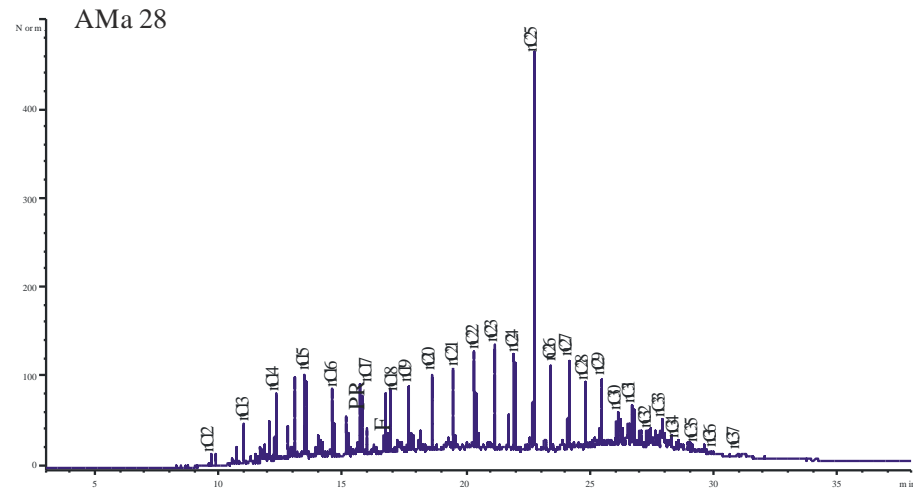
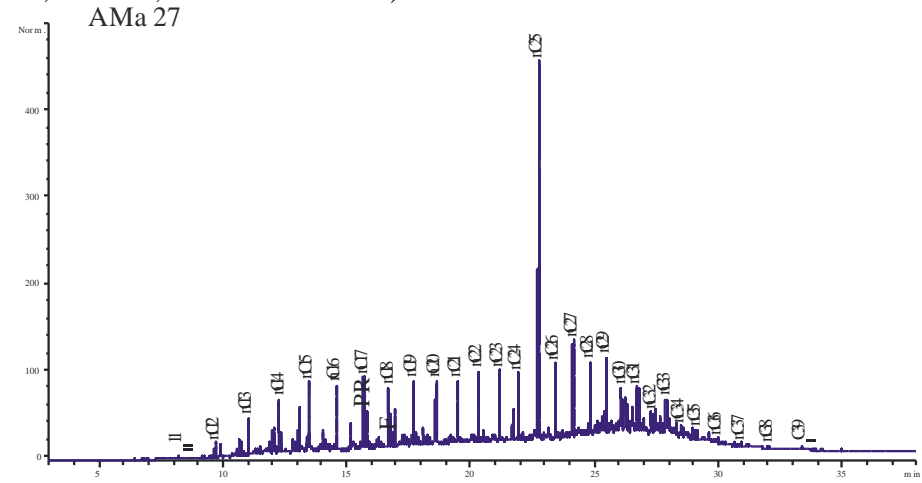
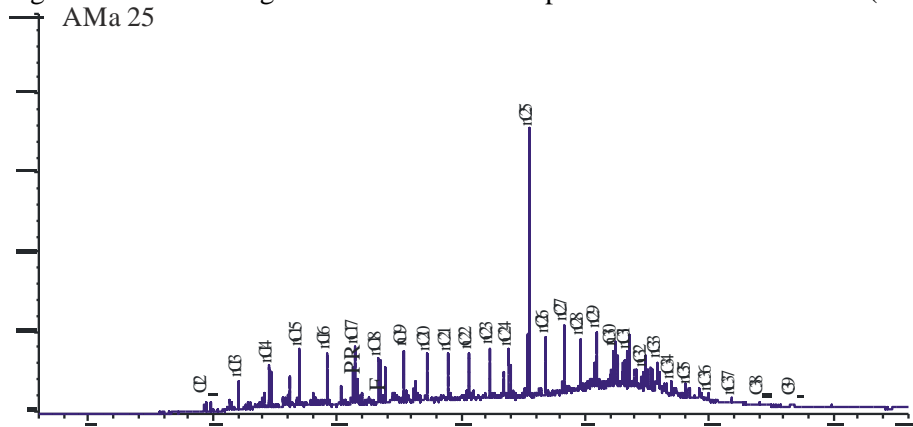
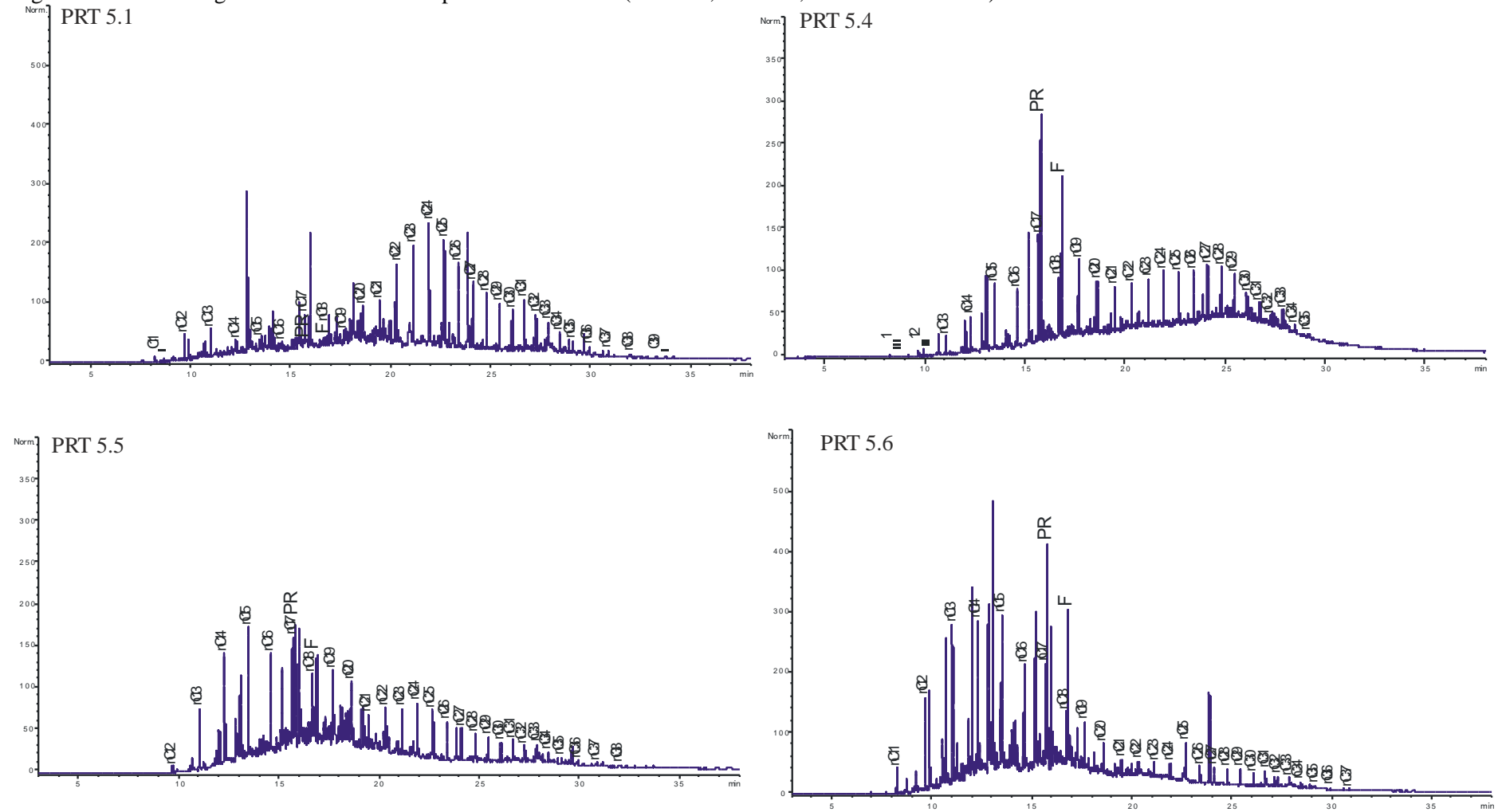


Figura A 4 - Cromatogramas das amostras da pedra Partezani (PRT 5.1, PRT 5.4, PRT 5.5 e PRT 5.6)



APÊNDICE B - Resultados das análises por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (CG/EM)

Tabela B 1 - Áreas cromatográficas dos compostos biomarcadores identificados por CG/EM de extratos das amostras das pedreiras Partezani e Amaro Machado para o íon  $m/z$  191

| AMOSTRA | TR19   | TR20   | TR21   | TR22   | TR23   | TR24   | TR25A  | TR25B  | TET24   | TR26A  | TR26B  | TR28A  | TR28B   | TR29A   | TR29B   | Ts      | Tm      | TR30A  | TR30B  |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| PRT 4.3 | 417538 | 167100 | 250564 | 42522  | 267444 | 170725 | 56874  | 69409  | 728593  | 35289  | 49917  | 73398  | 153939  | 214471  | 214110  | 357743  | 1857754 | 73112  | 66936  |
| PRT5.1  | 37647  | 11973  | 20157  | 5412   | 33025  | 19614  | 8924   | 8364   | 23485   | 7923   | 8584   | 17082  | 11486   | 12091   | 3215    | 1105    | 71434   | 10919  | 10156  |
| PRT5.2  | 28550  | 43962  | 82830  | 20345  | 85451  | 41374  | 13541  | 11734  | 29087   | 14807  | 13738  | 16589  | 13568   | 12591   | 2479    | 6696    | 55945   | 8321   | 10151  |
| PRT5.3  | 17044  | 86812  | 197534 | 57347  | 257431 | 113544 | 31540  | 29267  | 55374   | 36673  | 37016  | 24505  | 22452   | 16902   | 2002    | 5882    | 50833   | 7731   | 10590  |
| PRT5.4  | 186414 | 70423  | 137357 | 30037  | 178830 | 76829  | 22434  | 28228  | 304160  | 18314  | 22377  | 58589  | 22240   | 86352   | 83639   | 223724  | 604770  | 29316  | 24015  |
| PRT5.5  | 32043  | 23352  | 41043  | 8689   | 64700  | 29909  | 15409  | 10669  | 24397   | 11436  | 13487  | 18246  | 11009   | 8945    | 15852   | 5278    | 55865   | 8723   | 7908   |
| PRT5.6  | 49519  | 79413  | 186473 | 58400  | 313551 | 138153 | 48917  | 49764  | 70527   | 48313  | 49839  | 28006  | 24540   | 17259   | 23901   | 4963    | 47708   | 7187   | 9554   |
| AMa 1   | 309221 | 73400  | 182255 | 44581  | 501531 | 90526  | 27602  | 36756  | 772465  | 26663  | 104348 | 72228  | 840057  | 835662  | 547140  | 290531  | 4486092 | 80523  | 216069 |
| AMa 2   | 212670 | 48950  | 163831 | 39880  | 373078 | 73039  | 22879  | 35027  | 576003  | 20395  | 54663  | 94268  | 350450  | 557290  | 337646  | 178303  | 3570590 | 70971  | 179278 |
| AMa 3   | 400629 | 158928 | 214718 | 51606  | 605095 | 88592  | 24423  | 41012  | 834020  | 6860   | 65923  | 100635 | 399464  | 1215162 | 591368  | 212212  | 5236180 | 128812 | 264623 |
| AMa 4   | 393256 | 147601 | 161052 | 41334  | 518960 | 68901  | 12354  | 32602  | 789440  | 3171   | 46510  | 125949 | 267392  | 941450  | 504528  | 223995  | 4453862 | 110687 | 203474 |
| AMa 5   | 220718 | 91982  | 95082  | 24157  | 333051 | 45111  | 8261   | 13324  | 451947  | 13211  | 43074  | 97018  | 182006  | 470760  | 295890  | 578938  | 2695091 | 118704 | 46101  |
| AMa 6   | 282088 | 108420 | 126050 | 29645  | 447138 | 35673  | 12360  | 20042  | 636290  | 17781  | 39392  | 139212 | 181713  | 771465  | 218575  | 919982  | 3509587 | 88653  | 66702  |
| AMa 7   | 344516 | 120215 | 188472 | 36426  | 596948 | 56555  | 11274  | 28846  | 833349  | 27651  | 53152  | 253876 | 320480  | 1113672 | 351863  | 927993  | 4659379 | 296445 | 75800  |
| AMa 8   | 373140 | 116201 | 242751 | 42425  | 552697 | 62611  | 16396  | 22213  | 874544  | 25487  | 52064  | 241645 | 231393  | 696947  | 434241  | 719335  | 4093708 | 269922 | 118550 |
| AMa 9   | 297444 | 122881 | 306098 | 43357  | 938767 | 104075 | 23476  | 46039  | 1092494 | 25331  | 79225  | 336244 | 357905  | 973921  | 646815  | 1735236 | 5179606 | 370755 | 125026 |
| AMa 10  | 348212 | 139240 | 384733 | 51452  | 961851 | 83830  | 21130  | 52137  | 1249683 | 40807  | 90845  | 355554 | 353252  | 1212731 | 401308  | 1970632 | 5708265 | 286414 | 133173 |
| AMa 11  | 297167 | 150559 | 435927 | 51464  | 974471 | 141147 | 38980  | 75053  | 1232197 | 13450  | 25466  | 294530 | 339594  | 791732  | 338494  | 1357416 | 4985347 | 230423 | 203622 |
| AMa 12  | 248611 | 115443 | 320632 | 44300  | 825448 | 100368 | 21699  | 46729  | 890905  | 47339  | 68591  | 315145 | 268031  | 717588  | 434996  | 1838128 | 4207636 | 200088 | 117798 |
| AMa 13  | 262869 | 156045 | 341395 | 46206  | 485572 | 132639 | 33848  | 60745  | 1047666 | 41737  | 58646  | 228239 | 292152  | 515099  | 503483  | 535419  | 4007724 | 265901 | 200844 |
| AMa 14  | 289831 | 153096 | 342729 | 43749  | 624708 | 92239  | 31502  | 58296  | 1310985 | 29728  | 59785  | 253458 | 271760  | 784517  | 332476  | 1057079 | 5123569 | 296274 | 244015 |
| AMa 15  | 295870 | 174677 | 365632 | 47340  | 678649 | 139148 | 36142  | 81060  | 1685255 | 54110  | 61002  | 212228 | 324572  | 888448  | 291830  | 832501  | 6109366 | 499476 | 376198 |
| AMa 16  | 255415 | 169384 | 326588 | 36568  | 579561 | 87986  | 34699  | 70503  | 1396107 | 44152  | 60425  | 189072 | 259829  | 761883  | 381648  | 607291  | 5497639 | 403706 | 338757 |
| AMa 17  | 307723 | 263944 | 467441 | 58755  | 552264 | 176434 | 42686  | 72590  | 1838310 | 68094  | 77233  | 164584 | 301509  | 909553  | 380153  | 438571  | 6522317 | 303403 | 567667 |
| AMa 18  | 260044 | 185668 | 380765 | 50080  | 573426 | 145352 | 26478  | 60929  | 1602054 | 54221  | 68194  | 263200 | 279754  | 825528  | 369937  | 527742  | 5694642 | 871382 | 346662 |
| AMa 19  | 239815 | 249193 | 415253 | 47467  | 682434 | 135264 | 30004  | 49277  | 1380578 | 35556  | 69344  | 191780 | 304268  | 547705  | 243112  | 901320  | 4327203 | 289562 | 288897 |
| AMa 20  | 271776 | 487747 | 642851 | 66473  | 339530 | 201292 | 37653  | 106929 | 1551043 | 65253  | 105911 | 113677 | 295320  | 443228  | 418332  | 324036  | 4516176 | 378680 | 324595 |
| AMa 21  | 84684  | 254837 | 272223 | 23001  | 173811 | 102697 | 22281  | 49766  | 690675  | 44589  | 64557  | 46810  | 84531   | 160257  | 111436  | 156551  | 2080800 | 125443 | 201784 |
| AMa 22  | 296313 | 882828 | 858210 | 60083  | 550682 | 305147 | 49958  | 96733  | 2147180 | 116657 | 144844 | 188281 | 271834  | 484092  | 256340  | 564288  | 6666076 | 367429 | 543208 |
| AMa 23  | 223526 | 731260 | 685242 | 54892  | 435134 | 247507 | 53716  | 96403  | 1912535 | 118986 | 162297 | 278630 | 162297  | 475748  | 227622  | 311059  | 6278555 | 344063 | 541743 |
| AMa 24  | 184650 | 957623 | 917354 | 66419  | 616479 | 418943 | 93262  | 131363 | 1011903 | 224878 | 246423 | 106363 | 375010  | 421727  | 249254  | 205846  | 6088597 | 223691 | 424610 |
| AMa 25  | 291043 | 183765 | 212538 | 72144  | 239683 | 92625  | 30788  | 40889  | 867752  | 17390  | 15163  | 124141 | 420949  | 351931  | 221187  | 87985   | 5294703 | 110986 | 189326 |
| AMa 26  | 247128 | 160984 | 178321 | 57296  | 199841 | 59944  | 22988  | 33101  | 798352  | 15473  | 13173  | 118680 | 322078  | 454103  | 198870  | 97610   | 4387173 | 140727 | 160112 |
| AMa 27  | 176016 | 96058  | 150098 | 44348  | 179538 | 81398  | 30358  | 33164  | 386207  | 20985  | 20726  | 52136  | 156354  | 160492  | 107842  | 37016   | 2146287 | 67798  | 90883  |
| AMa 28  | 174992 | 173330 | 317212 | 102291 | 448632 | 199766 | 68480  | 74387  | 406796  | 56935  | 72716  | 66000  | 234004  | 120874  | 206999  | 28667   | 3537237 | 70796  | 107798 |
| AMa 29  | 285239 | 223428 | 334928 | 98772  | 358019 | 159187 | 55610  | 62719  | 480827  | 56989  | 69585  | 60735  | 34162   | 54582   | 284961  | 20228   | 5277563 | 42337  | 110682 |
| AMa 30  | 456294 | 26393  | 735480 | 128767 | 838736 | 415576 | 127619 | 127776 | 900471  | 74066  | 104446 | 126904 | 532122  | 78538   | 234803  | 31829   | 7304622 | 105502 | 158013 |
| AMb 1   | 38142  | 11277  | 8750   | 37055  | 377534 | 14427  | 82893  | 105670 | 635641  | 6751   | 179686 | 177372 | 1821991 | 1342821 | 4247186 | 377524  | 1073964 | 114158 | 318776 |
| AMb 2   | 22946  | 7038   | 9890   | 23355  | 237300 | 17385  | 36679  | 43507  | 240415  | 8976   | 108134 | 183836 | 636217  | 493038  | 2312177 | 501539  | 741418  | 55456  | 99571  |
| AMb 3   | 44630  | 9841   | 10664  | 57908  | 477505 | 17615  | 61341  | 77271  | 498518  | 7254   | 203821 | 556237 | 1463579 | 984111  | 4764560 | 733579  | 1025060 | 72244  | 245897 |

| AMOSTRA | H28    | NOR 25H | H29      | C29Ts   | DH30    | M29     | H30      | NOR30H   | M30     | H31S    | H31R    | GAM      | H32S    | H32R    | H33S   | H33R   | H34S    | H34R    | H35S   | H35R   |
|---------|--------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|
| PRT 4.3 | 66910  | 34178   | 2964358  | 182314  | 841898  | 415916  | 3513726  | 96106    | 785906  | 1811020 | 1260120 | 2019155  | 930947  | 698291  | 411114 | 305968 | 395013  | 265480  | 247582 | 164104 |
| PRT5.1  | 7609   | 7122    | 193615   | 39272   | 18444   | 17698   | 219510   | 14173    | 26598   | 90077   | 60866   | 41885    | 49944   | 34789   | 27559  | 16661  | 24508   | 15672   | 13678  | 10492  |
| PRT5.2  | 6504   | 6892    | 146582   | 31714   | 12662   | 13103   | 165646   | 10088    | 20484   | 50073   | 32946   | 18864    | 27709   | 18646   | 2869   | 9116   | 12941   | 5572    | 4148   | 3482   |
| PRT5.3  | 5744   | 13278   | 129947   | 27942   | 10067   | 13018   | 151569   | 6139     | 20629   | 42752   | 29745   | 18827    | 23934   | 15990   | 708    | 7557   | 10280   | 5262    | 3652   | 3223   |
| PRT5.4  | 29249  | 12022   | 1153185  | 82253   | 485225  | 208483  | 1901988  | 1899012  | 48501   | 956805  | 757907  | 1004306  | 462175  | 381593  | 202148 | 165999 | 161197  | 121605  | 80288  | 67318  |
| PRT5.5  | 5449   | 9546    | 173569   | 30316   | 12925   | 29771   | 196660   | 17472    | 42683   | 83733   | 84806   | 33586    | 46423   | 37270   | 27633  | 18373  | 16483   | 11037   | 11087  | 8481   |
| PRT5.6  | 4147   | 14826   | 117190   | 23629   | 15009   | 12778   | 133807   | 7055     | 23557   | 38269   | 27261   | 24725    | 18761   | 13711   | 10246  | 5908   | 5636    | 3638    | 2331   | 2190   |
| AMa 1   | 282230 | 34746   | 4711629  | 138909  | 1231970 | 117480  | 4127142  | 92040    | 941720  | 3420033 | 2512757 | 1031716  | 1689112 | 1252313 | 859055 | 610864 | 1493565 | 1049440 | 815072 | 547352 |
| AMa 2   | 229666 | 17660   | 3214588  | 21381   | 1027160 | 118701  | 3663073  | 119772   | 936758  | 4054322 | 2996427 | 939050   | 1863439 | 1334066 | 785645 | 561503 | 1195913 | 833839  | 667152 | 462981 |
| AMa 3   | 290745 | 19235   | 5367940  | 91933   | 1482236 | 137253  | 5342164  | 144074   | 1219402 | 4275893 | 3440168 | 1459934  | 2200359 | 1646330 | 942612 | 708898 | 1611140 | 1181645 | 841156 | 612022 |
| AMa 4   | 260997 | 13602   | 4879952  | 246186  | 2222661 | 109997  | 6870496  | 132770   | 1543205 | 3862139 | 3345083 | 2097104  | 2098986 | 1747549 | 917209 | 749095 | 1537910 | 1189916 | 707299 | 576079 |
| AMa 5   | 231164 | 9707    | 3111168  | 92400   | 1276912 | 64931   | 4143895  | 82373    | 950241  | 2040869 | 2072339 | 1427342  | 1003715 | 951290  | 418175 | 383114 | 749294  | 621780  | 229557 | 219911 |
| AMa 6   | 314864 | 14139   | 4238921  | 177550  | 2153230 | 72525   | 5985560  | 121474   | 1429197 | 2923471 | 3410686 | 2626800  | 1052074 | 1183541 | 488038 | 501632 | 682167  | 688121  | 205664 | 224234 |
| AMa 7   | 376295 | 106299  | 7742426  | 412520  | 3150960 | 95646   | 9224009  | 133992   | 2000372 | 4361190 | 5110602 | 6584453  | 1330974 | 1499599 | 622402 | 677778 | 737607  | 758087  | 214750 | 263850 |
| AMa 8   | 370304 | 96244   | 5780866  | 523324  | 2775908 | 94480   | 9035227  | 214350   | 1872624 | 3930811 | 4340811 | 8057886  | 1214946 | 1380405 | 498913 | 543653 | 452032  | 446146  | 153749 | 171508 |
| AMa 9   | 532232 | 168796  | 8813615  | 615761  | 4610185 | 157972  | 13720396 | 252100   | 2654334 | 6028920 | 7226544 | 14525357 | 1320154 | 1669878 | 709814 | 809747 | 499493  | 544544  | 222137 | 253921 |
| AMa 10  | 516619 | 153951  | 8687068  | 495754  | 4016790 | 146856  | 12197344 | 222476   | 2660747 | 6509654 | 7765653 | 12560032 | 1505174 | 1888256 | 836569 | 952993 | 584775  | 631956  | 251117 | 293607 |
| AMa 11  | 211257 | 197828  | 8474020  | 626606  | 3116340 | 2557310 | 15646940 | 213612   | 2877414 | 6376696 | 7294759 | 15095308 | 1340013 | 1638289 | 730856 | 829651 | 501405  | 520854  | 199874 | 237031 |
| AMa 12  | 244841 | 53457   | 7594067  | 477366  | 3039899 | 2373584 | 10148801 | 227665   | 2618035 | 5723373 | 6985378 | 11159909 | 1361718 | 1680358 | 767893 | 894945 | 494934  | 538088  | 193351 | 240354 |
| AMa 13  | 226950 | 120619  | 5481674  | 626928  | 1724585 | 1744112 | 12301759 | 290347   | 2385247 | 5056433 | 5990240 | 12746797 | 971548  | 1199672 | 567129 | 649809 | 381674  | 399713  | 158791 | 183864 |
| AMa 14  | 195505 | 190819  | 6362855  | 604024  | 2387954 | 2275841 | 14455031 | 181963   | 3124069 | 5968043 | 7061363 | 13020149 | 1390771 | 1835640 | 793463 | 946657 | 548651  | 605576  | 221578 | 269550 |
| AMa 15  | 212812 | 400753  | 8094438  | 837754  | 2234402 | 2866643 | 20529878 | 317616   | 3688540 | 6330015 | 7876116 | 18299678 | 1425349 | 1891654 | 815977 | 982817 | 521247  | 574471  | 208371 | 266733 |
| AMa 16  | 207487 | 389314  | 7673021  | 837810  | 1948784 | 2544897 | 19182026 | 277416   | 3153831 | 5432946 | 6808127 | 17044018 | 1081987 | 1489151 | 618645 | 766921 | 406038  | 454956  | 166503 | 210751 |
| AMa 17  | 276645 | 482073  | 8430392  | 972619  | 1268536 | 3099403 | 22685575 | 273704   | 3345335 | 5940345 | 6750846 | 17712938 | 1112022 | 1511725 | 614803 | 752216 | 403406  | 414078  | 133711 | 177736 |
| AMa 18  | 235689 | 447070  | 9019489  | 1070229 | 2185381 | 2992148 | 22721059 | 22671436 | 4264491 | 5016939 | 6459522 | 10259587 | 1223007 | 1814002 | 688891 | 915585 | 435604  | 512256  | 131154 | 236232 |
| AMa 19  | 177260 | 286413  | 6813638  | 822881  | 1758558 | 2588552 | 15716308 | 15581494 | 4097881 | 3709000 | 4683921 | 2663537  | 1154106 | 1930621 | 629934 | 929706 | 380586  | 519342  | 107229 | 210584 |
| AMa 20  | 245682 | 296122  | 8697020  | 755634  | 1052374 | 3069877 | 16458386 | 16386177 | 4134690 | 3386002 | 4020604 | 1401800  | 991394  | 1561222 | 498090 | 702866 | 326801  | 389642  | 78657  | 159993 |
| AMa 21  | 65791  | 106035  | 5013108  | 325522  | 211781  | 1656397 | 8564817  | 8564817  | 2052613 | 1570502 | 1784480 | 426943   | 493861  | 713073  | 222626 | 314464 | 158797  | 171163  | 37791  | 71430  |
| AMa 22  | 100760 | 170373  | 12650035 | 733740  | 267982  | 5038173 | 22843938 | 22856043 | 5424040 | 3891651 | 4672593 | 1038671  | 1159226 | 1684427 | 519635 | 702793 | 328371  | 368363  | 76160  | 148651 |
| AMa 23  | 85363  | 60998   | 13635183 | 692303  | 167298  | 5213737 | 21431075 | 21432527 | 5653250 | 3998183 | 4432481 | 868373   | 1196099 | 1658811 | 510454 | 688813 | 334764  | 364285  | 81622  | 151442 |
| AMa 24  | 166903 | 150231  | 12066722 | 667016  | 113418  | 4661638 | 15061715 | 15125578 | 4108359 | 2901675 | 3154435 | 512655   | 905503  | 1159492 | 357906 | 458113 | 238787  | 236145  | 52906  | 96645  |
| AMa 25  | 210556 | 34132   | 8952022  | 908772  | 115500  | 3265548 | 11790780 | 11825663 | 4954085 | 3820918 | 4693794 | 628172   | 1075553 | 1741587 | 439705 | 611884 | 268565  | 307317  | 61015  | 117774 |
| AMa 26  | 230313 | 39367   | 9099541  | 855509  | 92717   | 2905204 | 11458946 | 11473210 | 4181442 | 3458583 | 4266196 | 531676   | 1036167 | 1610711 | 464542 | 621152 | 282929  | 318570  | 92282  | 152589 |
| AMa 27  | 58310  | 23742   | 4070598  | 451224  | 29988   | 1424461 | 5470850  | 5506627  | 2049916 | 1612377 | 1767677 | 306063   | 477434  | 707115  | 187547 | 258376 | 121142  | 136523  | 38865  | 65010  |
| AMa 28  | 78587  | 36988   | 4993695  | 363728  | 39434   | 2347135 | 7713755  | 7701566  | 3796309 | 2323145 | 2512034 | 346498   | 676582  | 7057488 | 248493 | 364474 | 145675  | 170333  | 35099  | 65953  |
| AMa 29  | 75979  | 21283   | 4721510  | 243004  | 72322   | 3253749 | 7589117  | 7647328  | 5086074 | 2662780 | 2701246 | 268524   | 725468  | 1090624 | 251863 | 373168 | 120123  | 149999  | 25278  | 56858  |
| AMa 30  | 106064 | 90325   | 6625301  | 262896  | 84325   | 4514659 | 8989124  | 139686   | 6211274 | 3225555 | 3147244 | 292662   | 876771  | 1255141 | 286629 | 379702 | 183283  | 146393  | 28383  | 51797  |
| AMb 1   | 105722 | 37403   | 2292388  | 169724  | 933970  | 611015  | 2458479  | 175172   | 1089590 | 477596  | 2392428 | 137147   | 345638  | 1635140 | 63529  | 317459 | 122207  | 384981  | 50718  | 174895 |
| AMb 2   | 55426  | 90539   | 1953052  | 75725   | 746227  | 531003  | 1776905  | 103030   | 848821  | 369059  | 1837347 | 116611   | 132541  | 559077  | 27663  | 170638 | 49373   | 189983  | 21337  | 69682  |
| AMb 3   | 161510 | 75728   | 2734315  | 184790  | 1187108 | 802410  | 3302451  | 3204436  | 1771584 | 859040  | 4512728 | 206103   | 367897  | 1736303 | 53518  | 312132 | 83009   | 277180  | 23345  | 119828 |

Tabela B 2 - Áreas cromatográficas dos compostos biomarcadores identificados por CG/EM de extratos das amostras das pedreiras Partezani e Amaro Machado para o íon  $m/z$  217

| AMOSTRA | S21    | S22    | DIA27S  | DIA27R  | DIA27SS | DIA27RR | C27S    | C27BBR  | C27BBS  | C27R    | C28S    | C28BBR  | C28BBS | C28R   | C29S    | C29BBR  | C29BBS | C29R    |
|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|---------|
| PRT 4.3 | 145135 | 119323 | 607075  | 454764  | 260249  | 113203  | 466102  | 1072784 | 309985  | 508739  | 264296  | 475489  | 149947 | 253320 | 773183  | 607803  | 390265 | 733558  |
| PRT5.1  | 8503   | 7381   | 19566   | 13768   | 8112    | 8078    | 24603   | 39914   | 3832    | 24790   | 7935    | 21350   | 6730   | 8617   | 40295   | 44069   | 28449  | 38326   |
| PRT5.2  | 23999  | 15903  | 13385   | 9268    | 5729    | 3667    | 19807   | 15445   | 3345    | 15278   | 7001    | 15873   | 14751  | 8202   | 30920   | 33537   | 20944  | 28649   |
| PRT5.3  | 52448  | 34585  | 9402    | 5953    | 3389    | 3465    | 15311   | 11411   | 2864    | 13266   | 3424    | 13062   | 11634  | 6267   | 28411   | 27340   | 17556  | 24950   |
| PRT5.4  | 73063  | 52787  | 293604  | 210916  | 130341  | 86076   | 245435  | 589408  | 148267  | 393997  | 118833  | 211059  | 82917  | 105694 | 369760  | 262977  | 137942 | 489645  |
| PRT5.5  | 10739  | 9296   | 13654   | 8836    | 3881    | 3719    | 19474   | 14492   | 10824   | 30130   | 3610    | 9709    | 9482   | 5483   | 26919   | 29669   | 16182  | 40008   |
| PRT5.6  | 57052  | 37657  | 13142   | 8392    | 5764    | 7717    | 12906   | 10915   | 4223    | 14762   | 3708    | 11510   | 11224  | 5703   | 25576   | 23403   | 16041  | 21928   |
| AMa 1   | 203304 | 144123 | 2433459 | 1800294 | 1185231 | 473471  | 1305576 | 7766829 | 558497  | 1640314 | 1955331 | 2310261 | 436581 | 573996 | 1377414 | 1465928 | 629377 | 2575856 |
| AMa 2   | 131942 | 96884  | 1685039 | 1224237 | 869899  | 544853  | 1141984 | 4620101 | 876081  | 1308654 | 1248644 | 1296147 | 389423 | 372446 | 917732  | 1013643 | 462139 | 1737148 |
| AMa 3   | 283700 | 165284 | 4330465 | 3019682 | 1902050 | 658992  | 1795497 | 9412241 | 1737754 | 3145497 | 2843656 | 2859940 | 642457 | 615384 | 1975908 | 1962417 | 807219 | 3538152 |
| AMa 4   | 204177 | 125934 | 2968689 | 2128679 | 1372555 | 503348  | 1584588 | 6135159 | 1347581 | 2389789 | 1768338 | 2084995 | 502746 | 421081 | 1234070 | 1443494 | 587456 | 2947706 |
| AMa 5   | 123436 | 79777  | 1498858 | 1197252 | 744016  | 313888  | 1053868 | 2773738 | 389831  | 1677440 | 872949  | 968712  | 286501 | 209779 | 838825  | 854819  | 290370 | 1881995 |
| AMa 6   | 142723 | 99861  | 1679183 | 1417341 | 828390  | 411817  | 1288900 | 3078259 | 914745  | 2410066 | 989814  | 1044809 | 367466 | 275897 | 1106045 | 1046173 | 314238 | 2680910 |
| AMa 7   | 218410 | 147395 | 2235647 | 1848210 | 1007468 | 630213  | 1929298 | 3729235 | 958681  | 3702472 | 1266471 | 1455710 | 551236 | 315900 | 1868540 | 1652189 | 431051 | 4854585 |
| AMa 8   | 172180 | 132295 | 1333441 | 1083631 | 587534  | 363738  | 1441411 | 2035066 | 372523  | 2589348 | 510878  | 793089  | 367557 | 237632 | 1261382 | 1028351 | 255087 | 3101545 |
| AMa 9   | 202442 | 146128 | 1843669 | 1528788 | 735183  | 486659  | 2131071 | 2414401 | 641232  | 4899679 | 686933  | 953287  | 344939 | 241142 | 1640696 | 1406048 | 368511 | 4302246 |
| AMa 10  | 308363 | 242714 | 3454775 | 2941458 | 1345944 | 684260  | 3029974 | 5774864 | 1146729 | 7273490 | 1321008 | 1971852 | 449861 | 475089 | 2734800 | 2862228 | 780009 | 7802754 |
| AMa 11  | 221024 | 187672 | 2279101 | 1916883 | 775931  | 382569  | 2246759 | 2321263 | 528448  | 5479979 | 526221  | 860291  | 323175 | 221715 | 1637193 | 1442906 | 360389 | 4539551 |
| AMa 12  | 195762 | 173160 | 1561303 | 1275258 | 595797  | 435508  | 1587827 | 1794335 | 509940  | 4108362 | 432918  | 655028  | 228908 | 184560 | 1228807 | 1123800 | 292311 | 3385261 |
| AMa 13  | 180456 | 182106 | 906569  | 731632  | 345786  | 180113  | 1436906 | 981607  | 276644  | 3575186 | 249213  | 374058  | 209358 | 168293 | 1167400 | 892313  | 242186 | 2807887 |
| AMa 14  | 194084 | 221669 | 1370696 | 1103908 | 526292  | 297727  | 1666974 | 1782415 | 429887  | 4168609 | 427078  | 638400  | 265518 | 206836 | 1475583 | 1279831 | 323604 | 4059020 |
| AMa 15  | 232393 | 266316 | 1207557 | 1007213 | 393397  | 264685  | 1666051 | 2034192 | 404203  | 4331830 | 528526  | 705358  | 337915 | 286109 | 1992019 | 1737149 | 456826 | 5790996 |
| AMa 16  | 165767 | 199347 | 679766  | 592430  | 267295  | 199975  | 1148950 | 1304750 | 322225  | 3191264 | 311945  | 419652  | 209043 | 220915 | 1489806 | 1415427 | 338453 | 4293375 |
| AMa 17  | 172190 | 231130 | 621749  | 579810  | 238584  | 202569  | 1214890 | 1222150 | 339435  | 3681498 | 280600  | 438251  | 234043 | 147404 | 1475497 | 1508194 | 333572 | 4314548 |
| AMa 18  | 156614 | 186863 | 650500  | 558448  | 244548  | 178672  | 942839  | 1308937 | 338636  | 2966411 | 361736  | 462463  | 265446 | 245988 | 1222064 | 1355295 | 322293 | 3497331 |
| AMa 19  | 130002 | 168996 | 622998  | 543839  | 234156  | 175466  | 711728  | 1306938 | 300960  | 2501952 | 353796  | 472564  | 196915 | 134659 | 865108  | 1104910 | 281480 | 3011156 |
| AMa 20  | 137422 | 169930 | 346218  | 306564  | 136584  | 159065  | 564380  | 807744  | 182445  | 1848564 | 204258  | 260174  | 135164 | 117293 | 665145  | 783014  | 174947 | 2057786 |
| AMa 21  | 64357  | 82699  | 146009  | 129055  | 66607   | 49708   | 229459  | 399720  | 70524   | 703877  | 131780  | 125673  | 106167 | 66525  | 305200  | 366224  | 76173  | 911897  |
| AMa 22  | 223796 | 293973 | 475797  | 428948  | 169660  | 128105  | 723478  | 1316093 | 157717  | 2148980 | 288632  | 414939  | 149373 | 210004 | 937309  | 1144707 | 285469 | 3049088 |
| AMa 23  | 194255 | 312423 | 515299  | 470293  | 169684  | 149078  | 799811  | 1656288 | 196028  | 2564476 | 325898  | 507054  | 147892 | 166870 | 1146189 | 1340137 | 320595 | 3797336 |
| AMa 24  | 207613 | 329903 | 373337  | 348910  | 154137  | 140799  | 797739  | 112772  | 141208  | 2275980 | 190991  | 290353  | 100210 | 285953 | 834330  | 989007  | 156980 | 3053540 |
| AMa 25  | 96433  | 87506  | 332935  | 288248  | 120573  | 58644   | 495088  | 1063329 | 70685   | 1022040 | 216519  | 310008  | 54265  | 185092 | 834018  | 899212  | 172286 | 2422400 |
| AMa 26  | 110830 | 90250  | 381676  | 322674  | 135502  | 97789   | 432706  | 1443243 | 83898   | 836847  | 277239  | 402916  | 57719  | 187928 | 849935  | 1020476 | 166235 | 2473998 |
| AMa 27  | 71906  | 63272  | 225521  | 186456  | 82269   | 61516   | 285165  | 636938  | 49943   | 622445  | 149749  | 235922  | 38100  | 120266 | 505095  | 703120  | 113968 | 1792997 |
| AMa 28  | 94759  | 99554  | 199985  | 152370  | 68332   | 66991   | 315826  | 731637  | 63685   | 649121  | 156137  | 216029  | 49338  | 140592 | 453265  | 644063  | 83816  | 1866759 |
| AMa 29  | 68624  | 83020  | 109679  | 82208   | 36723   | 41737   | 286708  | 313124  | 28204   | 589958  | 64226   | 99598   | 49477  | 127725 | 368329  | 484041  | 78586  | 1433123 |
| AMa 30  | 29073  | 10431  | 129813  | 94485   | 50335   | 46637   | 346602  | 318206  | 103468  | 603405  | 33225   | 102076  | 98150  | 105994 | 409229  | 462555  | 141552 | 1163259 |
| AMb 1   | 176135 | 93800  | 439067  | 490521  | 477040  | 351152  | 308518  | 882445  | 452915  | 1751647 | 291295  | 646158  | 329500 | 196498 | 305933  | 1625739 | 593379 | 2878909 |
| AMb 2   | 96290  | 65859  | 368162  | 420426  | 389067  | 253172  | 254305  | 1154460 | 65653   | 1297833 | 230814  | 582458  | 264293 | 249538 | 270848  | 1258502 | 444152 | 2403721 |
| AMb 3   | 209466 | 112208 | 864904  | 940166  | 723956  | 401052  | 463833  | 2091037 | 119706  | 2701600 | 364207  | 857107  | 526052 | 401464 | 516377  | 2201495 | 845105 | 4164327 |

Tabela B 3 - Áreas cromatográficas dos compostos identificados por CG/EM de extratos das amostras das pedreiras Partezani e Amaral Machado íon  $m/z$  259

| AMOSTRA | DIA27S  | DIA27R  | TPP21R | TPP21S |
|---------|---------|---------|--------|--------|
| PRT 4.3 | 358788  | 272992  | 21720  | 31310  |
| PRT5.1  | 11410   | 8988    | 4249   | 4693   |
| PRT5.2  | 7964    | 6265    | 4156   | 4388   |
| PRT5.3  | 4733    | 4280    | 4561   | 4905   |
| PRT5.4  | 162614  | 139960  | 5839   | 6735   |
| PRT5.5  | 6674    | 5826    | 3647   | 4377   |
| PRT5.6  | 7111    | 5671    | 4314   | 4407   |
| AMa 1   | 1302210 | 1083430 | 7418   | 11059  |
| AMa 2   | 915033  | 737607  | 9108   | 15690  |
| AMa 3   | 2342722 | 1866335 | 11988  | 23811  |
| AMa 4   | 1574731 | 1310131 | 13471  | 13248  |
| AMa 5   | 818976  | 714683  | 4927   | 8084   |
| AMa 6   | 927780  | 846300  | 14625  | 24240  |
| AMa 7   | 1231498 | 1107898 | 14693  | 36803  |
| AMa 8   | 727373  | 644822  | 15572  | 41184  |
| AMa 9   | 998828  | 956417  | 42918  | 76952  |
| AMa 10  | 1988660 | 1765539 | 48964  | 65203  |
| AMa 11  | 1262228 | 1167485 | 45658  | 56298  |
| AMa 12  | 854319  | 819385  | 61518  | 53021  |
| AMa 13  | 479422  | 473889  | 52789  | 170998 |
| AMa 14  | 737546  | 708327  | 31954  | 210559 |
| AMa 15  | 638713  | 644426  | 27366  | 238194 |
| AMa 16  | 638713  | 644426  | 79809  | 169992 |
| AMa 17  | 358145  | 386185  | 114393 | 343860 |
| AMa 18  | 356379  | 336121  | 164456 | 297286 |
| AMa 19  | 341435  | 324032  | 95596  | 197105 |
| AMa 20  | 199737  | 181467  | 206595 | 214997 |
| AMa 21  | 82525   | 77376   | 135275 | 139532 |
| AMa 22  | 262628  | 280573  | 494974 | 539030 |
| AMa 23  | 297028  | 302736  | 511173 | 614730 |
| AMa 24  | 211432  | 211993  | 837525 | 823527 |
| AMa 25  | 180784  | 168321  | 163131 | 203085 |
| AMa 26  | 208202  | 191466  | 248149 | 291102 |
| AMa 27  | 123448  | 113572  | 99245  | 122388 |
| AMa 28  | 110032  | 93340   | 81998  | 97991  |
| AMa 29  | 62410   | 50070   | 50052  | 61136  |
| AMa 30  | 79888   | 61332   | 67774  | 83260  |
| AMb 1   | 313743  | 332800  | 8071   | 10755  |
| AMb 2   | 234176  | 302788  | 5867   | 9933   |
| AMb 3   | 546150  | 650950  | 7124   | 12996  |

Tabela B 4 - Nomeação dos picos dos cromatogramas de massa para  $m/z$  191,  $m/z$  217 e  $m/z$  259

| ANÁLISES REALIZADO NO EXTRATO DA ROCHA |   |  |               |  |  |
|--|---|--|---------------|--|--|
| Análise: Biomarcadores saturados       |   |  |               |  |  |
| Íon $m/z$ 191                          |   |  | Íon $m/z$ 217 |  |  |
| código                                 | Identificação   |  | código        | Identificação  |  |
| TR19                                   | C19 tricyclic terpane   |  | S21           | C21 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-sterane           |  |
| TR20                                   | C20 tricyclic terpane   |  | S22           | C22 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-sterane           |  |
| TR21                                   | C21 tricyclic terpane   |  | DIA27S        | C27 20S-13 $\beta$ (H), 17a(H)-diasterane                            |  |
| TR22                                   | C22 tricyclic terpane   |  | DIA27R        | C27 20R -13 $\beta$ (H), 17a(H)-diasterane                           |  |
| TR23                                   | C23 tricyclic terpane   |  | DIA27SS       | C27 20S-13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)-diasterane                   |  |
| TR24                                   | C24 tricyclic terpane   |  | DIA27RR       | C27 20R-13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)-diasterane                   |  |
| TR25A                                  | C25 tricyclic terpane (a)   |  | C27S          | C27 20S-5 $\alpha$ (H), 14a(H), 17a(H)-cholestane                    |  |
| TR25B                                  | C25 tricyclic terpane (b)   |  | C27BBR        | C27 20R -5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\sim$ (H)-cholestane    |  |
| TET24                                  | C24 tetracyclic terpane   |  | C27BBS        | C27 20S-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-cholestane    |  |
| TR26A                                  | C26 tricyclic terpane (a)   |  | C27R          | C27 20R-5 $\alpha$ (H), 14a(H), 17a(H)-cholestane                    |  |
| TR26B                                  | C26 tricyclic terpane (b)   |  | C28S          | C28 20S-5 $\alpha$ (H), 14a(H), 17a(H)-ergostane                     |  |
| TR28A                                  | C28 tricyclic terpane (a)   |  | C28BBR        | C28 20R-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-ergostane     |  |
| TR28B                                  | C28 tricyclic terpane (b)   |  | C28BBS        | C28 20S-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-ergostane     |  |
| TR29A                                  | C29 tricyclic terpane (a)   |  | C28R          | C28 20R-5 $\alpha$ (H), 14a(H), 17a(H)-ergostane                     |  |
| TR29B                                  | C29 tricyclic terpane b)  |  | C29S          | C29 20S-5 $\alpha$ (H), 14u(H), 17a(H)-stigmastane                   |  |
| Ts                                     | 18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22,29 ,30-trisnorhopane             |  | C29BBR        | C29 20R-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-stigmastane   |  |
| Tm                                     | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopane              |  | C29BBS        | C29 20S-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-stigmastane   |  |
| TR30A                                  | C30 tricyclic terpane 1   |  | C29R          | C29 20R-5 $\alpha$ (H), 14a(H), 17a(H)-stigmastane                   |  |
| TR30B                                  | C30 tricyclic terpane2  |  |               |  |  |
| H28                                    | 17 $\alpha$ (H), 18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopane |  |               |  |  |
| H29                                    | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-norhopane                        |  |               |  |  |
| C29Ts                                  | 18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-norneohopane                     |  |               |  |  |
| DH30                                   | 17 $\alpha$ (H)-diahopano   |  |               |  |  |
| M29                                    | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-norhopane (moretane)                |  |               |  |  |
| H30                                    | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopane                              |  |               |  |  |
| NOR30H                                 | 17 $\alpha$ (H)-30-nor-29-homohopane                                |  |               |  |  |
| M30                                    | 17 $\beta$ (H), 21a(H)-hopane (moretane)                            |  |               |  |  |
| H31S                                   | 22S-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30-homohopane                            |  |               |  |  |
| H31R                                   | 22R -17 a(H), 21 $\beta$ (H)-30-homohopane                          |  |               |  |  |
| GAM                                    | Gammacerane   |  |               |  |  |
| H32S                                   | 22S-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopane                      |  |               |  |  |
| H32R                                   | 22R-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopane                      |  |               |  |  |
| H33S                                   | 22S-17u(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32-trishomohopane                 |  |               |  |  |
| H33R                                   | 22R-17u(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32-trishomohopane                 |  |               |  |  |
| H34S                                   | 22S-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32,33-tetrakishomohopane          |  |               |  |  |
| H34R                                   | 22R-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32,33-tetrakishomohopane          |  |               |  |  |
| H35S                                   | 22S-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32,33,34-pentakishomohopane       |  |               |  |  |
| H35R                                   | 22R-17a(H), 21 $\beta$ (H)-30,31 ,32,33,34-pentakishomohopane       |  |               |  |  |
|  |   |  |               | Íon $m/z$ 259  |  |
|  |   |  | DIA27S        | C27 20S-13 $\beta$ (H), 17a(H)-diasterane                            |  |
|  |   |  | DIA27R        | C27 20R -13 $\beta$ (H), 17a(H)-diasterane                           |  |
|  |   |  | TPP21R        | C30 21R-18a(H)-TPP   |  |
|  |   |  | TPP21S        | C30 21S-18a(H)-TPP   |  |
|  |   |  |               | <b>unidades: PARA TODOS OS ÍONS AS UNIDADES SÃO CONTAS (%)/TEMPO</b> |  |



Figura B 1 - Cromatogramas de massas representativos da pedrareira Amarel Machado (AMa 1 e AMa 27) dos íons  $m/z$  191; (B)  $m/z$  217 e (C)  $m/z$  259.

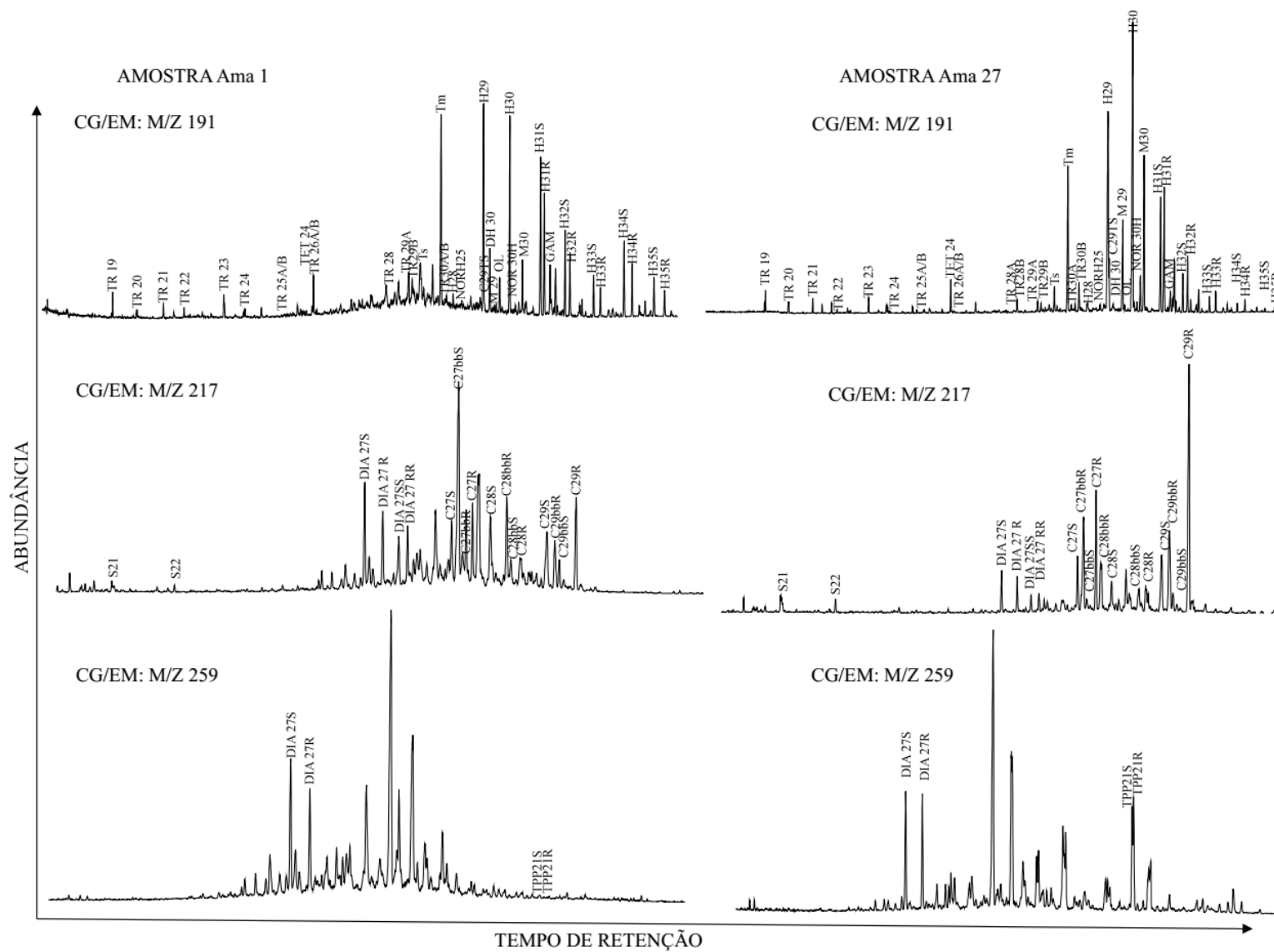


Figura B 2 - Cromatogramas de massas representativos da pedreira Partezani (PRT 5.1 e PRT 5.4) dos íons  $m/z$  191; (B)  $m/z$  217 e (C)  $m/z$  259

