



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DAS INTRUSIVAS ÍGNEAS EM  
UM HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO  
PARANÁ: FORMAÇÃO IRATI**

**IGOR VIEGAS ALVES FERNANDES DE SOUZA**

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO REQUISITO  
OBRIGATÓRIO DA DISCIPLINA “TRABALHO FINAL DE CURSO”

*TEMA VINCULADO AO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO DE RECURSOS HUMANOS EM  
GEOLOGIA DO PETRÓLEO (CONVÊNIO PRH-ANP/MCT N° 18)*

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL  
AGOSTO DE 2004

AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DAS INTRUSIVAS ÍGNEAS EM UM  
HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO PARANÁ:  
FORMAÇÃO IRATI

IGOR VIEGAS ALVES FERNANDES DE SOUZA

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO REQUISITO  
OBRIGATÓRIO DA DISCIPLINA “TRABALHO FINAL DE CURSO”.

SETOR: Geologia Econômica e Regional

ORIENTADORES: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho  
M.Sc. Taissa Rêgo Menezes

APROVADA POR:

---

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho (UFRJ)

---

Prof. Dr. Leonardo F. Borghi de Almeida (UFRJ)

---

Prof. Ph.D. Cláudio Bettini (UFRJ)

FICHA CATALOGRÁFICA

SOUZA, IGOR VIEGAS ALVES FERNANDES

Avaliação do Efeito Térmico das Intrusivas Ígneas no Horizonte Potencialmente Gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. [Rio de Janeiro] 2004.

XV, 139 p., 6 estampas 29,7 cm (Instituto de Geociências – UFRJ, B.Sc., Curso de Graduação em Geologia, 2004).

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, realizada no Instituto de Geociências.

1. Formação Irati. 2. Geoquímica Orgânica. 3. Maturidade Térmica. 4. Influência das intrusivas ígneas.

I – IGEO/UFRJ

II – Título (série)



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>xiv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
1.1 Apresentação	01
1.2 Objetivos	03
1.3 Sistemas Petrolíferos	03
1.4 Breve Histórico	06
<b>2 MATERIAL DE ESTUDO</b>	<b>10</b>
2.1 Amostragem	15
2.2 Descrição das amostras	15
<b>3 GEOLOGIA</b>	<b>19</b>
3.1 As unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná	19
3.2 Unidade litoestratigráfica estudada: Formação Irati	24
<b>4 MÉTODOS (PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS)</b>	<b>28</b>
4.1 Preparação das amostras para análises organopetrográficas	28
4.1.1 <i>CONCENTRAÇÃO DO QUEROGÊNIO</i>	28
4.1.1.1 <i>Confecção das lâminas organopalinológicas</i>	30
4.1.1.2 <i>Confecção dos plugs de concentrado de querogênio</i>	31
4.2 Preparação das amostras para análises organogeoquímicas	31
4.2.1 <i>CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)</i>	31
4.2.2 <i>PIRÓLISE ROCK-EVAL</i>	32
4.2.3 <i>EXTRAÇÃO POR SOLVENTE ORGÂNICO</i>	32

4.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	33
4.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA	34
4.2.6 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)	35
<b>5 MÉTODOS (FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E ANALÍTICOS)</b>	<b>36</b>
<b>5.1 Análises organopetrográficas</b>	36
5.1.1 MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA TRANSMITIDA	36
5.1.1.1 Composição orgânica	36
5.1.1.2 Classificação do querogênio	40
5.1.1.2.1 Grupo Fitoclasto	41
5.1.1.2.2 Grupo Palinomorfo	45
5.1.1.2.3 Material Orgânico Amorfo	46
5.1.1.3 Índice de coloração de esporos (ICE)	47
5.1.2 MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA REFLETIDA	51
5.1.2.1 Poder refletor da vitrinita (%Ro)	51
5.1.3 OBSERVAÇÃO EM LUZ ULTRAVIOLETA	52
5.1.3.1 Composição orgânica e evolução térmica	52
<b>5.2 Análises organogeoquímicas</b>	54
5.2.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	54
5.2.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL	56
5.2.3 EXTRATO ORGÂNICO	59
5.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	59
5.2.5 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)	60
5.2.5.1 Marcadores Biológicos acíclicos	61
5.2.5.2 Marcadores Biológicos Cíclicos	63
5.2.5.3 Parâmetros Moleculares de Maturidade	68
<b>6 RESULTADOS</b>	<b>72</b>
<b>6.1 Petrografia Orgânica</b>	72
6.1.1 COMPOSIÇÃO ORGÂNICA	72
6.1.2 MATURIDADE TÉRMICA	83
6.1.3 FLUORESCÊNCIA DOS ESPOROMORFOS E OUTROS	90

<i>CONSTITUINTES ORGÂNICOS</i>	
<b>6.2 Geoquímica Orgânica</b>	<b>91</b>
6.2.1 <i>CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)</i>	91
6.2.2 <i>PIRÓLISE ROCK-EVAL</i>	92
6.2.3 <i>EXTRATO ORGÂNICO TOTAL</i>	98
6.2.4 <i>CROMATOGRAFIA LÍQUIDA</i>	100
6.2.5 <i>BIOMARCADORES</i>	103
6.2.5.1 <i>Isomerização na Posição C-22 em Hopanos Homólogos (17a(H), 21b(H) Hopanos)</i>	105
6.2.5.2 <i>Isomerização nas Posições C-17 e C-22 de Hopanos e Moretanos em C<sub>30</sub></i>	108
6.2.5.3 <i>Razão do 17a(H) Trisnorhopano (Tm) para 18a(H) Trisnorneohopano (Ts) – Tm/Ts</i>	109
<b>7 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>111</b>
7.1 <b>Qualidade da Matéria Orgânica</b>	111
7.2 <b>Evolução Térmica</b>	113
7.3 <b>Caracterização da Presença de Hidrocarbonetos</b>	117
7.4 <b>Influência Térmica da Intrusiva Ígnea</b>	123
7.5 <b>Formação Irati: um possível sistema petrolífero atípico</b>	126
<b>8 CONCLUSÕES</b>	<b>128</b>
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO (ESTAMPAS)</b>	

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a meus orientadores Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho e M.Sc. Taissa Rêgo Menezes, que sempre me ajudaram e me apoiaram durante a graduação, e principalmente pela orientação deste trabalho e por me demonstrarem geoquímica orgânica de uma maneira incrível.

A todos os meus colegas de faculdade, principalmente a Antônio, Marcel, Juliano, Beto, Rafinha, Edson, Diogo, Reginaldo, Carol, Marcelle, Paula, Janaina, Camila, Luiza e Helen, que são da turma de 99, pois estiveram comigo na elaboração deste Campo IV e na minha passagem pela graduação.

A todos que trabalham junto comigo e me ajudaram na elaboração deste trabalho (Denize, Adriana, Guilherme, Jaqueline, Donizete, Michele, Ana Paula e Marcelo).

A todos os professores do Departamento de Geologia da UFRJ, por terem me ajudado na minha formação profissional, principalmente ao Prof. Cláudio Limeira, pela minha orientação acadêmica (puxões de orelha).

A Carla Viviane Araújo do laboratório de Petrografia Orgânica do Centro de Excelência em Geoquímica, do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) pela ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao PRH-18, Programa de Capacitação de Recursos Humanos em Geologia da Agência Nacional do Petróleo (ANP), por acreditarem no meu potencial, através da concessão da bolsa de graduação, sendo primordial para o meu crescimento profissional.

A minha família e a minha namorada, por me apoiarem na conclusão deste trabalho e da graduação.

A Deus, pois sem ele este trabalho não teria se realizado.

RESUMO DA MONOGRAFIA APRESENTADA AO CURSO DE GRADUAÇÃO EM  
GEOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO  
REQUISITO OBRIGATÓRIO DA DISCIPLINA “TRABALHO FINAL DE CURSO”

AVALIAÇÃO DO EFEITO TÉRMICO DAS INTRUSIVAS ÍGNEAS EM UM  
HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO PARANÁ:  
FORMAÇÃO IRATI

IGOR VIEGAS ALVES FERNANDES DE SOUZA

RIO DE JANEIRO, AGOSTO DE 2004

ORIENTADORES: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho  
M.Sc. Taissa Rêgo Menezes

SETOR: Geologia Econômica e Regional

A Formação Irati é considerada uma das mais importantes seqüências potencialmente geradoras de hidrocarbonetos da Bacia do Paraná, sendo constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica geradora de óleo e que se apresentam imaturas em condições normais de soterramento, ou maduras/super maduras quando termicamente alteradas sob influência local de intrusivas ígneas. O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos nas zonas afetadas termicamente por corpos ígneos na seção rítmica carbonática-siliciclástica da Formação Irati, determinando o perfil de evolução térmica e caracterizando o processo de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Para tanto foram realizadas análises organogeoquímicas (Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise Rock-Eval e Biomarcadores) e organopetrográfica (Petrografia Orgânica, Índice de Coloração de Esporos – ICE e Medida do Poder Refletor da Vitritina - %Ro) em 104 amostras da Formação Irati de três porções da Bacia do Paraná, para a determinação da quantidade, qualidade e grau de evolução térmica dessas amostras. Deste total, 6 foram coletadas de um testemunho de sondagem (5-CA-73-RS-19) localizado no Estado do Rio Grande do Sul, 62 foram coletadas no testemunho de sondagem situada no Estado do Paraná (RN 16/96) e 36 foram coletadas em um afloramento no Estado de Goiás. De modo geral, as análises organopetrográficas associadas aos dados de COT e Pirólise Rock-Eval mostraram que a Formação Irati apresenta qualidade e quantidade adequadas de matéria orgânica para geração de quantidades significativas de petróleo. O fator limitante no processo natural de geração foi o efeito térmico, que, neste caso, foi em parte fornecido por intrusivas ígneas (diques e/ou sills). As análises de Biomarcadores indicaram um baixo grau de evolução térmica para o extrato orgânico, não

comprovado pelos parâmetros ópticos (ICE e %Ro), os quais evidenciaram um elevado grau de maturação térmica para o querogênio, sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados. Esta foi a principal causa da ausência de correlação entre esses parâmetros de evolução térmica. Foi constatado que a espessura da seção afetada pelo efeito térmico de intrusivas ígneas não depende unicamente da espessura da intrusiva, mas depende também de outros fatores: temperatura de intrusão do corpo ígneo, profundidade em que ocorreu a intrusão e, provavelmente, a condutividade térmica (composição mineralógica, composição orgânica, permeabilidade, porosidade e fluidos presentes), que explicaria as diferenças observadas nos dois estados, pois a região supermatura, no testemunho realizado no Paraná, é bem maior que a matura, ocorrendo o oposto no perfil realizado no estado de Goiás.



ABSTRACT OF THE MONOGRAPH PRESENTED TO THE UNDERGRADUATE  
COURSE OF GEOLOGY OF THE FEDERAL UNIVERSITY OF RIO DE JANEIRO  
AS OBLIGATORY FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS OF THE DISCIPLINE  
“TRABALHO FINAL DE CURSO”

THERMAL EFFECT EVALUATION OF THE IGNEOUS INTRUSIONS IN A  
POTENTIALLY GENERATING ROCKS FROM PARANÁ BASIN: IRATI FORMATION

IGOR VIEGAS ALVES FERNANDES DE SOUZA

RIO DE JANEIRO, AUGUST OF 2004

SUPERVISOR: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho  
M.Sc. Taissa Rêgo Menezes

SECTOR: Economic and Regional Geology

The Irati Formation is considered one of the most important potentially generating sequences of hydrocarbons from Paraná basin, consisting of shales and carbonates rich in oil prone organic matter. These sequences present, in normal conditions of burial, a low degree of thermal maturity or a high degree of thermal maturity when thermally altered under local influence of igneous intrusions. The main objective of this work was to analyze the behavior of the petrographic and geochemical parameters in the zones thermally affected by igneous bodies in the carbonate-siliceous rhythmic section of the Irati Formation, determining the thermal profile and characterizing the process of generating liquid and gaseous hydrocarbons. For this study, geochemical (Total Organic Carbon - TOC, Rock-Eval Pyrolysis and Biomarkers) and petrographic analyses (Organic composition, Spore Colour Index - SCI and Vitrinite Reflectance - Ro%) were carried out in 104 samples of the Irati Formation from Paraná basin, characterizing the quantity, quality and the thermal maturity degree of the organic matter. Out of this total, 6 samples were collected from a borehole (5-CA-73-RS-19) located in the State of Rio Grande do Sul, 62 samples were collected from a borehole situated in the State of Paraná (RN 16/96) and 36 samples were collected in an outcrop in the State of Goiás. In general way, the microscopic examination associated to the TOC and Rock-Eval Pyrolysis data showed that the Irati Formation presents adequate quality and quantity of organic matter for generation of significant amounts of oil. The limiting factor in the natural process of generation was the thermal effect that, in this case, was in part supplied by igneous intrusions (dykes and/or sills). The biomarker analyses indicated a low degree of thermal evolution for the bitumen (organic extract) and the optical parameters (SCI and Ro%) revealed a high degree of thermal maturity for the kerogen, suggesting the presence of migrated hydrocarbons. It was also evidenced that the thickness of the section affected by igneous intrusions depends not only on the thickness of the intrusion, but also on other factors such as temperature of the

igneous body, depth of intrusion and probably on thermal conductivity (mineralogy, organic composition, permeability, porosity and the presence of fluids).

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: <i>Mapa de localização dos testemunhos de sondagem RN16/96 e 5-CA-73-RS-19 e do afloramento da pedreira Sucal.</i>	11
Figura 2: <i>Perfil litológico do testemunho RN 16/96.</i>	12
Figura 3: <i>Perfil litológico do testemunho de sondagem 5-CA-73-RS-19.</i>	13
Figura 4: <i>Perfil litológico do afloramento da Pedreira Sucal(Suc).</i>	14
Figura 5: <i>Mapa de localização da Bacia do Paraná (Zalán, 1990).</i>	23
Figura 6: <i>Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani , 1994).</i>	27
Figura 7: <i>Diagrama de Van Krevelen (H/C x O/C) (Tissot &amp; Welte, 1978)</i>	40
Figura 8: <i>Escala de ICE, Barnard et al. (1981), padrão Robertson Research.</i>	49
Figura 9: <i>Relação entre o tempo (milhões de anos), Temperatura (°C) e Maturação (ICE e %Ro) (Barnard et al. 1981).</i>	50
Figura 10: <i>Ciclo de análise e exemplo do registro obtido pelo método da Pirólise Rock-Eval, Espitalié et al. (1977), Tissot &amp; Welte (1984).</i>	58
Figura 11: <i>Esqueleto carbônico, sistema de numeração e principais rotas de fragmentação dos hopanóides.</i>	64
Figura 12: <i>Principal isomerização dos hopanos (Seifert &amp; Moldowan, 1980).</i>	65
Figura 13: <i>Esqueleto carbônico, sistema de numeração e modelo de fragmentação do íon m/z 217 (Esteranos).</i>	67
Figura 14: <i>Principal isomerização dos 5a(H), 14a(H), 17a(H) (20R C29) esteranos (Mackenzie, 1984). A forma aaa R é dominante na distribuição dos esteranos em sedimentos imaturos. O aumento da maturidade resulta na isomerização e aumento da quantidade dos outros isômeros em uma razão de equilíbrio para aaa R : aaa S : abb R : abb S de 1 : 1 : 3 : 3.</i>	68
Figura 15: <i>Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	75
Figura 16: <i>Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica e o teor de Carbono Orgânico Total, das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96), com a profundidade.</i>	76

Figura 17: <i>Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	77
Figura 18: <i>Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica e do teor de COT, das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19), com a profundidade.</i>	78
Figura 19: <i>Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras de Goiás (Afloramento Suc).</i>	82
Figura 20: <i>Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica, das amostras de Goiás (Afloramento Suc), com a profundidade.</i>	83
Figura 21: <i>Gráfico mostrando a variação do ICE e do %Ro, das amostras do Paraná (Testemunho de sondagem RN 16/96), com a profundidade e a correlação entre eles.</i>	86
Figura 22: <i>Gráfico mostrando a variação do ICE e do %Ro, das amostras do Rio Grande do Sul (Testemunho de sondagem 5-CA-73-RS-19), com a profundidade e a correlação entre eles.</i>	88
Figura 23: <i>Gráfico mostrando a variação do ICE, das amostras de Goiás (Afloramento Suc), com a profundidade.</i>	90
Figura 24: <i>Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)</i>	95
Figura 25: <i>Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19)</i>	97
Figura 26: <i>Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	101
Figura 27: <i>Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	102
Figura 28: <i>Correlação entre os parâmetros organopetrográficos, organogeoquímicos e os moleculares das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)</i>	106
Figura 29: <i>Correlação entre os parâmetros organopetrográficos, organogeoquímicos e os moleculares das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19)</i>	107

- Figura 30: *Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)* 115
- Figura 31: *Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19)* 116
- Figura 32: *Perfil de evolução térmica do perfil realizado no estado de Goiás (Afloramento SUC).* 117
- Figura 33: *Caracterização das Seções através dos parâmetros organogeoquímicos da Zona Supermatura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)* 120
- Figura 34: *Caracterização das Seções através dos parâmetros organogeoquímicos da Zona Madura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)* 121
- Figura 35: *Caracterização das Seções através dos parâmetros organogeoquímicos da Zona Imatura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96)* 122

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: <i>Escala de coloração de fluorescência (Tyson, 1995).</i>	53
Tabela II: <i>Correlação entre cores de fluorescência das esporinitas (esporos e grãos de pólen) em luz ultravioleta e reflectância da vitrinita (baseada em Tyson, 1995 e Jones, 1996).</i>	54
Tabela III: <i>Composição Orgânica das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	74
Tabela IV: <i>Composição Orgânica das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	77
Tabela V: <i>Composição Orgânica das amostras de Goiás (afloramento da Pedreira Sucal).</i>	81
Tabela VI: <i>Resultado do Índice de Coloração de Esporos, Poder Refletor da Vitrinita e COT (Carbono Orgânico Total) das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	85
Tabela VII: <i>Resultados do Índice de Coloração de Esporos, Poder Refletor da Vitrinita e COT (Carbono Orgânico Total) das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	87
Tabela VIII: <i>Resultados do Índice de Coloração de Esporos das amostras de Goiás (afloramento da Pedreira Sucal).</i>	89
Tabela IX: <i>Resultados de Pirólise Rock-Eval e COT das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	93
Tabela X: <i>Resultados de Pirólise Rock-Eval e COT das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	96
Tabela XI: <i>Resultados de Extrato Orgânico, COT e Cromatografia Líquida das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	98
Tabela XII: <i>Resultados de Extrato Orgânico, COT e Cromatografia Líquida das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	100
Tabela XIII: <i>Resultado das isomerizações dos Biomarcadores das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).</i>	104
Tabela XIV: <i>Resultado das isomerizações dos biomarcadores das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).</i>	104
Tabela XV: <i>Temperatura no em função da distância da intrusiva (Jaeger,</i>	125

1957)

Tabela XVI: *Tamanho das zonas de maturação térmica e suas razões em função da espessura da intrusiva ígnea, além da provável temperatura de intrusão da rocha ígnea.* 126

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Apresentação

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracratônica de idade Paleozóica-Mesozóica que apresenta potencial para acumulações econômicas de hidrocarbonetos, despertando o interesse por estudos mais conclusivos pelas companhias de petróleo por mais de 50 anos. Os principais estudos têm sido realizados no prospecto Irati-Rio Bonito-Pirambóia, para acumulação de óleo, e no prospecto Ponta Grossa-Itararé, para acumulação de gás e condensado.

Dados de análises geoquímicas indicam que a Formação Irati é a mais propícia a apresentar rochas geradoras de petróleo na Bacia do Paraná, além de possuir correlação geoquímica com todas as ocorrências de óleo conhecidas, em superfície e subsuperfície. Essa formação é constituída por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica (até acima de 30%, segundo Padula, 1969) potencialmente geradora de óleo, que se encontra imatura, em condições normais de soterramento e matura/supermatura quando influenciada termicamente por intrusivas ígneas (diques e/ou sills).

O presente trabalho está inserido no projeto “Estudo da influência térmica das intrusões ígneas no horizonte potencialmente gerador da porção setentrional da Bacia do Paraná: Formação Irati (CNPq/CTPETRO 2001/UnB-UFRJ)”.

O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos em zonas afetadas termicamente por corpos ígneos. Para tanto, foram coletadas amostras nos Estados do Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás, referentes à seção rítmica carbonática-siliciclástica da Formação Irati. Este trabalho tem grande relevância para a indústria petrolífera, pois a Formação Irati ainda carece de estudos mais conclusivos no que se refere ao estágio de evolução térmica (grau de maturidade) da matéria orgânica, além de fornecer dados sob o efeito térmico de corpos ígneos no processo de geração de petróleo. Esta carência de estudos mostra-se mais contundente, sobretudo na porção setentrional da Bacia do Paraná.

As análises de microscopia em luz branca transmitida e luz ultravioleta incidente foram realizadas no laboratório de Geoquímica do Petróleo e Ambiental situado na Universidade Federal do Rio de Janeiro. Já as análises de microscopia em luz branca refletida e as de geoquímica foram efetuadas nos laboratórios do Setor de Geoquímica (CEGEQ), do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CEMPES) da PETROBRAS.

Os resultados dessas análises são interpretados em termos de qualidade, quantidade e estágio de evolução térmica da matéria orgânica para a determinação do potencial de geração e caracterização do processo de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é analisar o comportamento dos parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos em amostras da Formação Irati que foram termicamente afetadas por intrusivas ígneas. Para tanto, foram coletadas amostras provenientes de três Estados (Rio Grande do Sul, Paraná e Goiás), para uma comparação entre os resultados obtidos.

Desta forma, os objetivos específicos da pesquisa compreendem:

- Caracterizar a qualidade da matéria orgânica para a geração de petróleo.
- Determinar o grau de maturidade térmica para a confecção de perfis de evolução térmica, determinando as zonas de maturação (Imatura, Madura e Supermatura).
- Determinar o potencial de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.
- Avaliar o processo de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por influência térmica de intrusivas ígneas.

É importante ressaltar que os resultados obtidos no Estado do Goiás são inéditos. Com resultados de maturação térmica, foi possível determinar a espessura da Formação Irati que foi afetada termicamente por corpos ígneos, permitindo identificar fatores que influenciaram nesta espessura.

## 1.3 Sistemas Petrolíferos

Segundo Milani *et al.* (1990), a bacia do Paraná constitui-se na maior área sedimentar paleozóica brasileira (mais de 1.000.000 km<sup>2</sup>) abrangendo parte dos estados do Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Motivadas pelos abundantes indícios de petróleo que ocorrem em sua superfície, diversas campanhas exploratórias foram desenvolvidas a partir do final do século passado, conduzidas por empresas particulares, órgãos

federais e do Estado de São Paulo, além de inúmeras entidades com finalidades essencialmente científicas.

O preenchimento da bacia do Paraná compreende cinco seqüências sedimentares: a siluriana, a devoniana, a permo-carbonífera, a triássica e a juro-cretácica. Dentre elas existem pacotes pelíticos com características de geradores de hidrocarbonetos, em termos virtuais, em três unidades distintas. A primeira delas, também a mais inferior e a menos conhecida, corresponde aos folhelhos da Formação Vila Maria, de idade eo-siluriana. Sua correlata no Paraguai (Folhelho Vargas Peña) é responsável por bons indícios de óleo e gás em poços perfurados pela Pecten naquele país. O teor de Carbono Orgânico Total destes folhelhos atinge até 2%. Este pacote rochoso, projetando-se para leste até alcançar o território brasileiro, encontra-se hoje a grandes profundidades na área da calha central, em condições de geração de hidrocarbonetos gasosos (Milani, *op. cit.*).

A Formação Ponta Grossa, de idade devoniana, constitui-se em outra unidade potencialmente geradora de hidrocarbonetos pelas características de seu conteúdo orgânico. Deve produzir principalmente gás e condensado, como já constatado em diversos poços perfurados nos flancos SE da Calha Central. O teor de matéria orgânica desta unidade pode atingir 3%, e a mesma apresenta-se termicamente senilizada em quase toda a sua faixa de ocorrência (Milani, *op. cit.*).

A Formação Irati, depositada no Neo-Permiano, é a unidade que reúne condições geoquímicas mais favoráveis à geração abundante de hidrocarbonetos na Calha Central da Bacia do Paraná. Seus teores de matéria orgânica alcançam até 23%, sendo caracterizados por querogênios favoráveis à geração de hidrocarbonetos líquidos (Milani, *op. cit.*).

Dados de superfície, associados aos estudos da Formação Irati, desenvolvidos pela Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX), que amostrou em toda a faixa de afloramentos, revelam alguns aspectos peculiares desta unidade. Estes folhelhos imaturos em grande parte da bacia, encontram-se intrudidos por diabásios mesozóicos, que lhe impõem maturação anômala pelo calor adicional, podendo mesmo destruir seu potencial gerador original (Milani, *op. cit.*).

Já na região da Calha Central, a Formação Irati encontra-se dentro da janela de geração de óleo em função do soterramento adequado a que esta submetida, como mostram estimativas de maturidade da matéria orgânica pelo método de Lopatin, e a transformação teria se iniciado no Cretáceo (Milani, *op. cit.*).

A Bacia do Paraná dispõe de diversos sistemas de reservatórios arenosos para acolher os hidrocarbonetos gerados. Os hidrocarbonetos originados nas seqüências siluriana e devoniana, nas porções mais profundas da bacia, podem ser acumulados em arenitos das formações Rio Ivaí e Furnas e do Grupo Itararé, todas elas com características de reservatório apenas regulares (porosidade de 6 a 16%), mas suficiente para a produção de gás e condensado. Já os arenitos ortoquartzíticos da Formação Rio Bonito (Permiano) surpreendem por suas características permoporosas (podendo alcançar 20% de porosidade), sendo excelentes reservatórios para os óleos possivelmente gerados na Formação Irati (Milani, *op. cit.*).

A existência de evidências de uma tectônica “jovem” nesta porção da bacia, aliado ao fato da Formação Irati encontra-se na janela de geração de hidrocarbonetos líquidos, podem tornar real a antiga aspiração de produção comercial de óleo nos excelentes reservatórios da Formação Rio Bonito, na Calha Central da Bacia do Paraná (Milani, *op. cit.*).

## 1.4 Breve Histórico

A Formação Irati tem sido estudada por diversos autores não somente sob o aspecto estratigráfico, mas também sob o aspecto geoquímico, impulsionados pelas companhias de petróleo por mais de 50 anos. A maioria desses autores utilizou os parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos dessa formação para a determinação do potencial de geração e caracterização do processo de geração de hidrocarbonetos.

Abreu (1964) procura estabelecer a ordem de grandeza da matéria orgânica na Formação Irati, correlacionando-a como rocha-mãe de petróleo e suas relações com os depósitos de arenitos betuminosos.

Padula (1969) dá informações da Formação Irati desde o Estado de São Paulo até a fronteira do Brasil com o Uruguai, apresentando características químicas e porcentagens de óleo nos folhelhos.

Costa Neto *et al.* (1969) procura estudar a natureza da matéria orgânica e o entrelaçamento com a matéria mineral, apresentando resultados de química do Folhelho Irati no Projeto Xistoquímica.

Wolf & Corrêa da Silva (1976) realizam estudos organopetrográficos de quatro amostras de folhelho da Formação Irati (Membro São Mateus do Sul, Paraná e Membro Assistência, São Paulo), caracterizando as fácies orgânicas do referido folhelho.

De Giovani *et al.* (1974) determinam a composição isotópica de amostras de dolomita e argilitos de Formação Irati.

Gibert *et al.* (1975) apresentam resultados químicos da fração saturada do extrato orgânico de amostras de duas camadas diferentes do folhelho Irati em São Mateus do Sul, Paraná.

Quadros (1976) estabelece uma correlação entre o metamorfismo, ocasionado por intrusões ígneas na Formação Irati, com a evolução térmica da matéria orgânica.

Costa Neto *et al.* (1977) apresentam resultados obtidos dos estudos sobre os perfis de distribuição dos elementos químicos (carbono, hidrogênio e enxofre) e de minerais, ao longo de uma coluna estratigráfica de Formação Irati em São Mateus do

Sul, Paraná, estabelecidos através das técnicas de microanálise elementar orgânica quantitativa, espectrometria ao infravermelho, análise térmica e difração de raios-X.

Wolf & Rehne (1977) fazem uma breve descrição da geoquímica e petrografia orgânica do Folhelho Irati na região de São Mateus do Sul.

Nooner & Oro (1977) estudam as características organogeoquímicas de amostras de duas camadas de folhelho da Formação Irati, no Estado do Paraná, mostrando as similaridades entre os resultados das duas camadas, além de discutirem o ambiente deposicional para os sedimentos Irati.

Costa Neto *et al.* (1978) estabelecem funções estratigráficas através do Índice Preferencial de Carbono (IPC), razão dos hidrocarbonetos leves em relação aos pesados, paleotemperatura e conteúdo relativo de hidrocarbonetos isoprenóides para uma coluna estratigráfica da Formação Irati (São Mateus do Sul, Paraná), fazendo referência ao efeito do craqueamento de hidrocarbonetos ocorrido por influência local de uma intrusão de diabásio.

Tissot & Welte (1978) mostram que o folhelho Irati apresenta querogênio tipo II, baseando-se nas razões atômicas H/C e O/C (Diagrama de Van Krevelen) da matéria orgânica contida nesses sedimentos.

Hunt (1979) fez uma representação gráfica da quantidade de carbono orgânico *versus* conteúdo de hidrocarboneto extraível de rochas de diferentes bacias sedimentares, incluindo o Folhelho Irati da Bacia do Paraná.

Quadros & Silva Santos (1980) fazem referência sobre os efeitos térmicos das intrusões ígneas sobre o conteúdo orgânico das rochas adjacentes, pertencentes à Formação Irati.

Trigüis *et al.* (1982) estudam a Formação Irati nos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e identificaram duas fácies orgânicas distintas.

Goulart & Jardim (1982) relatam a avaliação organogeoquímica das Formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná), dando informações sobre o estágio de evolução térmica e riqueza orgânica dos sedimentos dessas formações.

Espitalié *et al.* (1983) aplicam diferentes métodos geoquímicos em amostras da Formação Irati e apresentaram resultados sobre o tipo de matéria orgânica

predominante, potencialidade para geração de hidrocarbonetos, grau de evolução térmica e geração/acumulação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos ocasionada pela alteração térmica causada por influência de intrusivas ígneas na Bacia do Paraná.

Burjack (1984) caracteriza a matéria orgânica dispersa nos sedimentos da Formação Irati, nos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, através das análises palinológicas, petrográficas e organogeoquímicas.

Corrêa da Silva & Cornford (1985) efetuaram análises petrográficas e organogeoquímicas de duas amostras de folhelho oleígeno da Formação Irati da região de São Mateus do Sul, Paraná, interpretando os resultados em termos do tipo, maturidade e ambiente deposicional da matéria orgânica.

Trigüis (1986), utilizando parâmetros organopetrográficos e organogeoquímicos, investigou a história geotérmica da Bacia do Paraná, discutindo a importância do processo natural de soterramento e aquecimento por intrusões ígneas no potencial de geração de hidrocarbonetos dos sedimentos da Formação Irati, Palermo, Rio Bonito e Ponta Grossa.

Corrêa da Silva & Wolf (1991) investigaram, sob o ponto de vista da petrologia e geoquímica orgânica, folhelhos do Paleozóico Superior da Escócia, França e Sul do Brasil (Formação Irati), com referência ao tipo de ambiente deposicional, diferenças na composição orgânica e geoquímica, além da variação no estágio de evolução térmica desses folhelhos.

Mendonça Filho *et al.* (1992) realizaram estudos em amostras de folhelhos da Formação Irati coletadas de quatro furos de sondagem no Estado do Rio Grande do Sul, interpretando os resultados em termos do tipo e maturidade da matéria orgânica, bem como de sua potencialidade de geração de hidrocarbonetos.

Santos Neto (1993) caracterizou geoquimicamente o conteúdo orgânico de rochas carbonáticas e pelíticas do Membro Assistência da Formação Irati no Estado de São Paulo, integrando os resultados aos parâmetros petrográficos, sedimentológicos e mineralógicos presentes nesses sedimentos.

Mendonça Filho (1994) fornece informações organopetrográficas e organogeoquímicas sobre a matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati, no Estado do Rio Grande do Sul, determinando a quantidade, qualidade e estágio de

evolução térmica, caracterizando o potencial de geração de hidrocarbonetos dessa formação.

Mendonça Filho (1999) aplicou estudos de palinofácies e fácies orgânica na sucessão sedimentar permiana da Bacia do Paraná, no Sul do Brasil, avaliando o amplo contexto dos fatores gerais que controlam a sedimentação, distribuição e preservação de matéria orgânica, dando ênfase principal à análise paleoambiental.

Menezes (2000) correlacionou parâmetros organopetrográficos com parâmetros organogeoquímicos para caracterizar amostras da Formação Irati, coletadas em um testemunho de sondagem localizado no sudeste do Estado do Paraná, em relação à quantidade, qualidade e grau de evolução térmica, determinando o potencial de geração de hidrocarbonetos.

Araújo *et al.* (2000) estudaram o sistema petrolífero atípico existente na bacia do Paraná, relacionado às rochas geradoras do Permiano (Formação Irati, Membro Assistência), utilizando as técnicas de Carbono Orgânico Total, Pirólise Rock-Eval, Biomarcadores, organopetrográficas, inclusões fluidas e ressonância magnética nuclear. Através dessas análises, avaliaram o efeito térmico das intrusivas ígneas neste horizonte, determinando a possível quantidade de petróleo gerada na bacia do Paraná.

Souza & Amaral (2003) caracterizaram a organofaciologia de uma seção da Formação Irati, localizada no estado do Paraná, para determinação do potencial de geração de petróleo e o paleoambiente deposicional e fizeram uma correlação com a estratigrafia de seqüências.

Dos Anjos & Guimarães (2003) estudaram o efeito térmico das intrusivas ígneas na Formação Irati, no estado de Goiás, através das mudanças mineralógicas decorrentes do metamorfismo de contato.

## 2 MATERIAL DE ESTUDO

Os dados estratigráficos foram obtidos através de amostras coletadas em dois testemunhos de sondagem, localizados nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná, e em afloramentos no estado de Goiás (Figura 1), buscando a melhor representação das seções analisadas, visando à obtenção dos melhores resultados, para alcançar os objetivos propostos por este trabalho.

O testemunho RN 16/96 (Figura 2) realizado a sudeste do Estado do Paraná (Rio Negro), foi cedido pelo Núcleo de Exploração da Bacia do Paraná NEXPAR-PETROBRAS (Projeto SIX),. Já o testemunho 5-CA-73-RS-19 (Figura 3), foi cedido pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), realizado nos projetos Carvão no Rio Grande do Sul, fronteira oeste Bagé-São Gabriel e Grande Candiota, que se encontram sumarizados no Projeto Borda Leste (DNPM/CPRM), localizado no Município Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul.

As amostras coletadas do perfil estratigráfico, localizado no Município de Perolândia (na Pedreira Sucas – Figura 4), no estado de Goiás, foram obtidas através do Projeto CNPq/CTPETRO 2001/2002 – Unb/UFRJ intitulado “Estudo da influência térmica das intrusões ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da porção setentrional na bacia do Paraná: Formação Irati”.

A seguir, encontram-se descritas as coordenadas das sondagens e do afloramento:

### **RN 16/96** (Sondagem)

Coordenadas: 7.117.500 N; 561.900 E

### **5-CA-73-RS-19** (Sondagem)

Coordenadas: 6.667.000 N; 322.000 E

### **SUC-II** (Afloramento)

Coordenadas: 8.066.660 N; 387.279 E

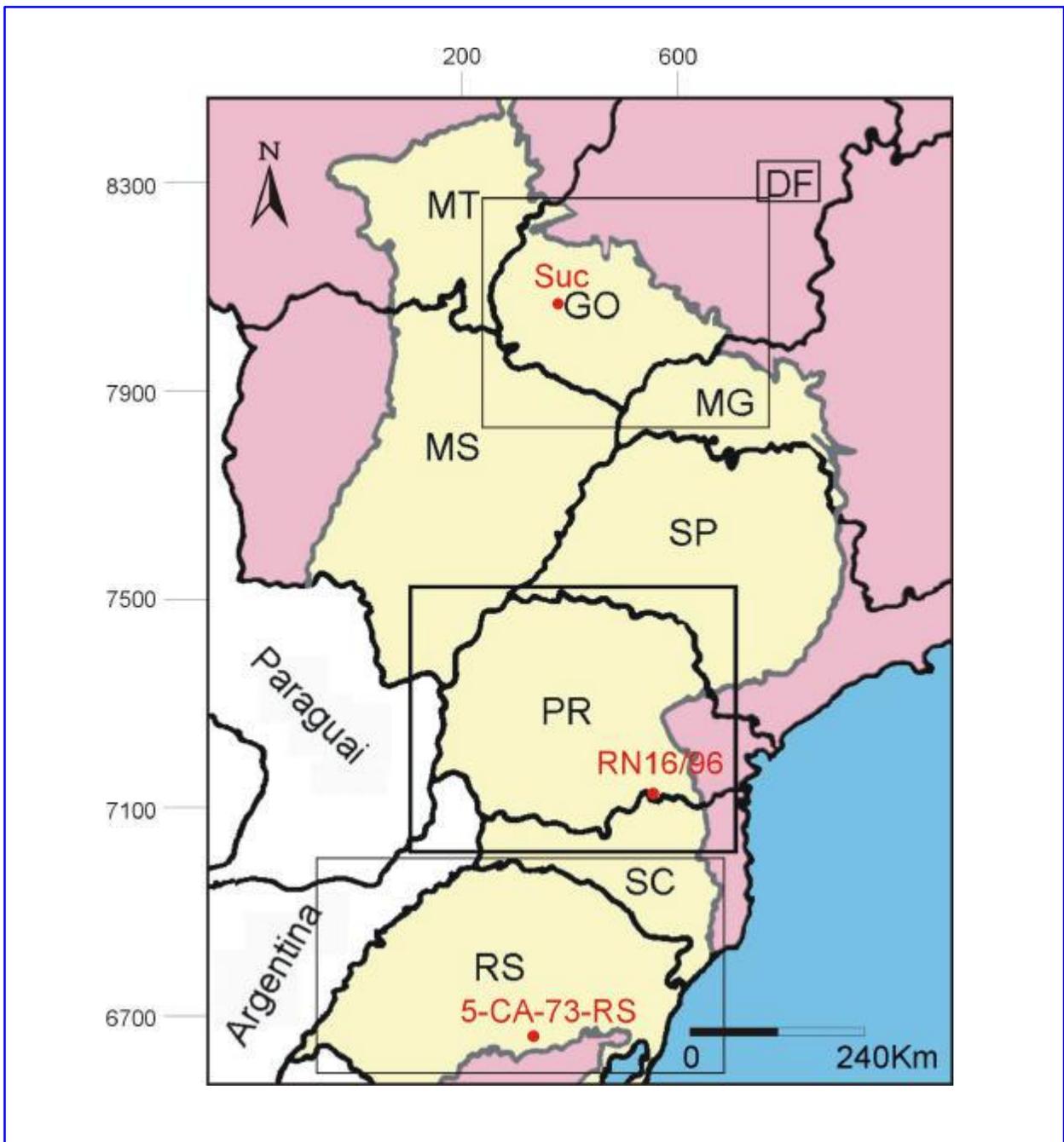


Figura 1: Mapa de localização dos testemunhos de sondagem RN16/96 e 5-CA-73-RS-19 e do afloramento da pedra Sucal.

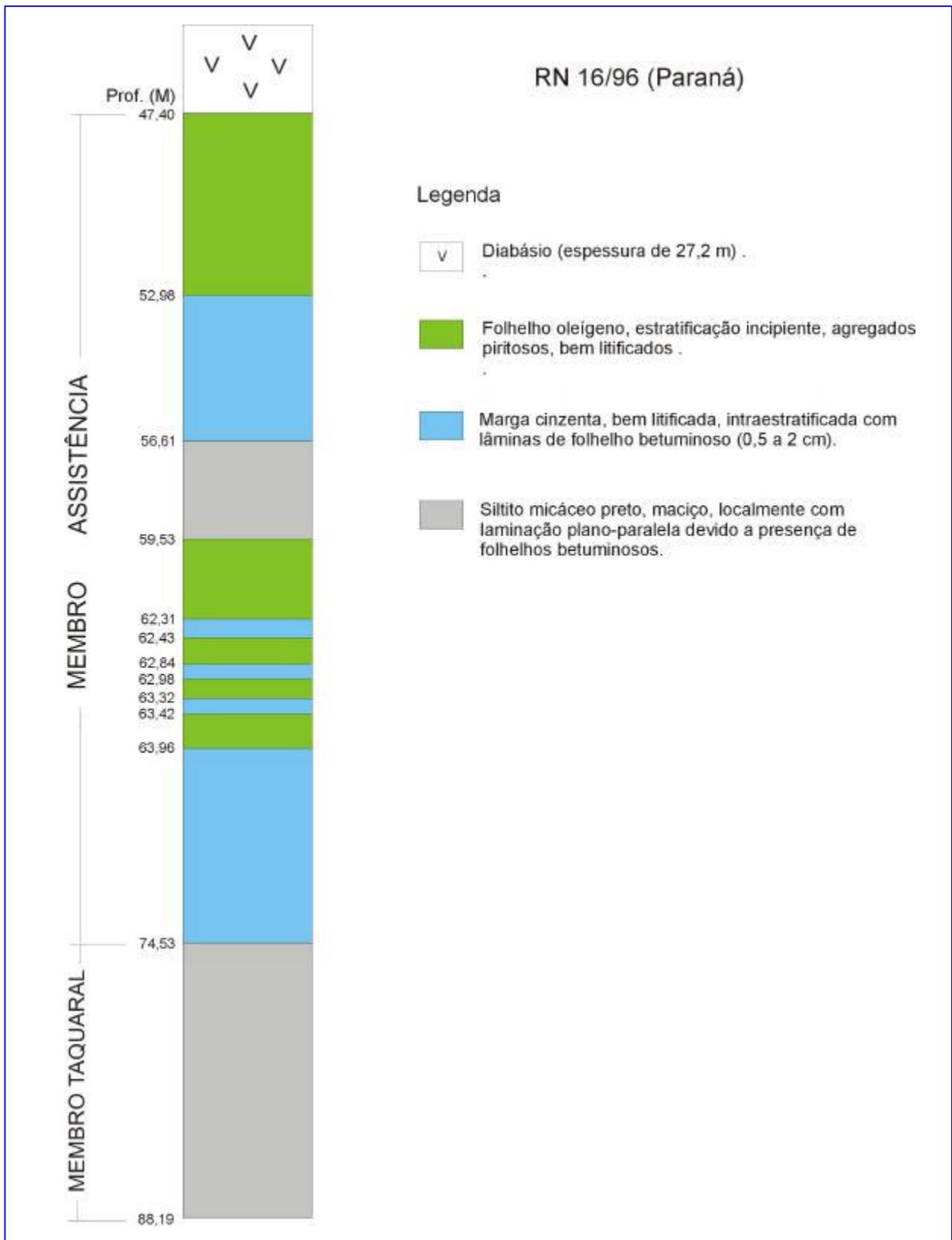


Figura 2: Perfil litológico do testemunho RN 16/96.

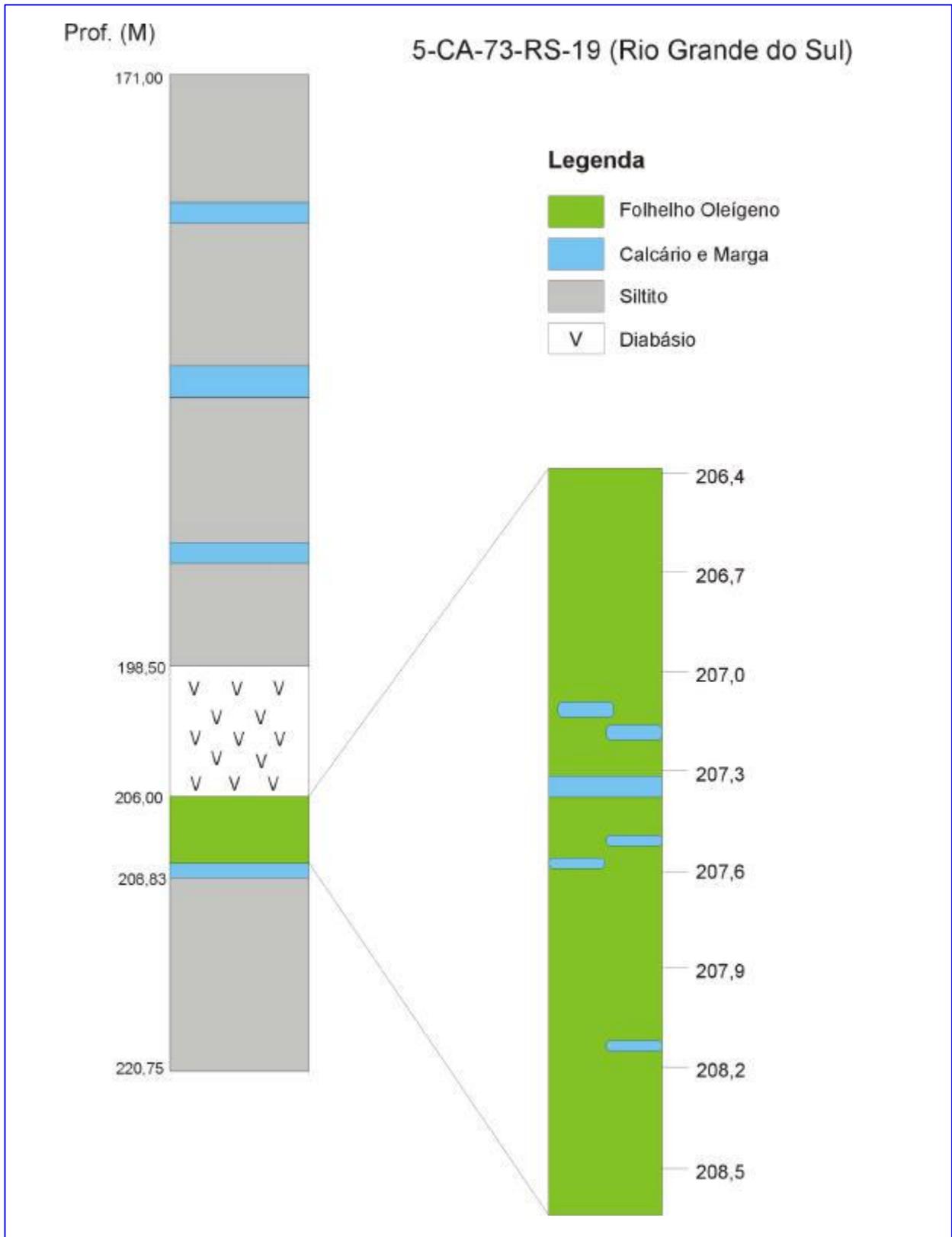


Figura 3: Perfil litológico do testemunho de sondagem 5-CA-73-RS-19.

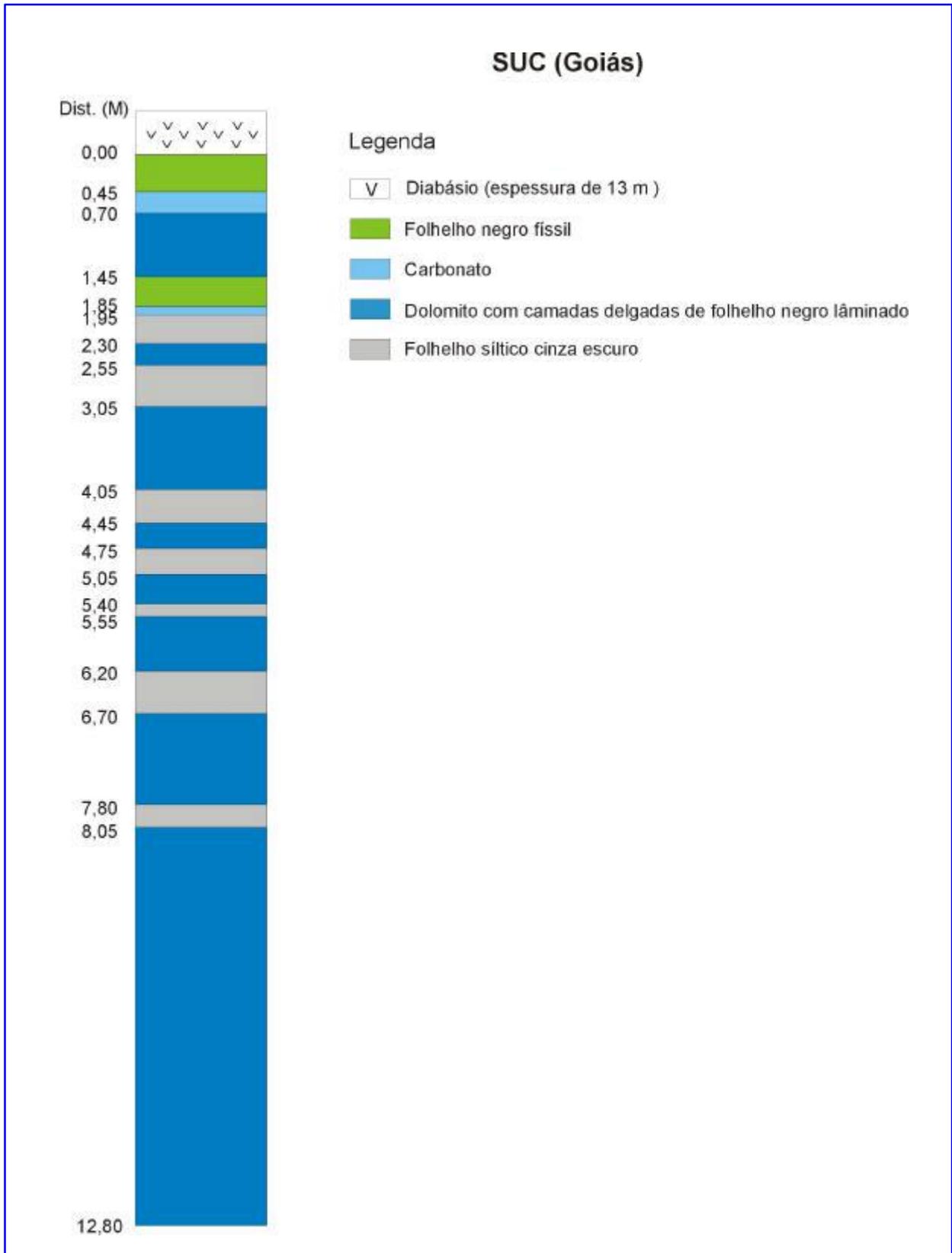


Figura 4: Perfil litológico do afloramento da Pedreira Sucal(Suc).

## **2.1 Amostragem**

Foi coletado um total de 104 amostras de três porções da Formação Irati, sendo 6 coletadas do testemunho de sondagem (5-CA-73-RS-19) localizado no Estado do Rio Grande do Sul, 62 coletadas do testemunho de sondagem situado no Estado do Paraná (RN 16/96) e 36 coletadas em afloramentos do Estado de Goiás.

As amostras coletadas do testemunho de sondagem localizado no estado do Paraná (RN 16/96) são denominadas pela simbologia IR-PR seguida de suas numerações. Já as amostras coletadas de um testemunho de sondagem localizado no estado do Rio Grande do Sul foram denominadas pela simbologia IR-RS seguida por suas respectivas numerações. A coleta e descrição das amostras dos testemunhos realizados nos estados do Paraná e Rio Grande do Sul foram efetuadas pelo Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho e pesquisadores do NEXPAR. O restante das amostras foi coletado no estado de Goiás e foram denominadas pela simbologia IR-GO seguida de suas numerações.

## **2.2 Descrição das amostras**

O arcabouço faciológico das sucessões estudadas abrange a Formação Irati nas sondagens RN 16/96 e 5-CA-73-RS-19 e no afloramento da pedra Sucal no estado de Goiás. A descrição das amostras coletadas dos testemunhos de sondagem RN 16/96 e 5-CA-73-RS-19, foi realizada pelo Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho.

### **RN 16/96**

- Intervalo 47,40 m – 52,98 m – amostras IR-PR-01 a IR-PR-18: Folhelho pirobetuminoso preto, endurecido. Partindo-se em lascas irregulares. Estratificação imperceptível. Agregados piritosos, tabulares, às vezes atingindo alguns centímetros de espessura. Afetado por metamorfismo térmico.

- Intervalo 52,98 m – 56,61 m – amostras IR-PR-19 a IR-PR-31: Marga preto-acastanhado, predominante, algo desagregada, interestratificada grosseiramente por folhelho pirobetuminoso. Afetado por metamorfismo.
- Intervalo 56,61 m – 59,53 m – amostras IR-PR-32 a IR-PR-39: Siltito micáceo preto, duro, maciço, fratura irregular. Contato basal inferido e +- 50 cm. Metamorfisado.
- Intervalo 59,53 m – 62,31 m – amostras IR-PR-40 a IR-PR-49: Folhelho pirobetuminosos, semelhante à unidade 3.
- Intervalo 62,31 m – 62,43 m – (sem amostra): Marga castanho-escura, maciça. Contatos nítidos.
- Intervalo 62,43 m – 62,84 m – amostra IR-PR-50: Folhelho pirobetuminoso preto com tons acastanhados, bem litificado, estratificação lenticular mal definida.
- Intervalo 62,84 m – 62,98 m – (sem amostra): Marga, semelhante à unidade 7.
- Intervalo 62,98 m – 63,32 m – amostra IR-PR-51: Folhelho pirobetuminoso, semelhante à unidade 8, com lentes sílticas mais diferenciadas.
- Intervalo 63,32 m – 63,42 m – amostra IR-PR-52: Marga, semelhante à unidade 7.
- Intervalo 63,42 m – 63,96 m – amostra IR-PR-53: Folhelho pirobetuminoso, semelhante à unidade 10.
- Intervalo 63,96 m – 74,53 m – amostras IR-PR-54 a IR-PR-59: Marga cinzenta, predominante, bem litificada, intercalada a intervalos regulares (4 a 8 cm) por leitons pirobetuminosos mais delgados (0,5 a 2 cm) e listrado por lâminas sílticas. Em direção a base os leitons tornam-se mais espessos. Deformações penecontemporâneas freqüentes: contatos inclinados, brechas com fragmentos margosos, desagregações silicosas e de calcita branca; pirita finamente cristalizada associada. Veios de calcita freqüentes e espessos (até 1,5 cm).
- Intervalo 74,53 m – 88,19 m – amostras IR-PR-60 a IR-PR-62: Siltito micáceo cinza-escuro a preto, bem litificado, fratura subconchoidal, laminação plano-paralela evidenciada somente em alguns níveis e conferida pela alternância de

lâminas sílticas e lâminas pirobetuminosas marrons. Contato inferior transicional em aproximadamente 2 m.

### 5-CA-73-RS-19

- Intervalo 206 m – 208,83 m – amostras IR-RS-01 a IR-RS-06:

Os folhelhos oleígenos apresentam granulação fina com colorações variando do cinza escuro ao preto, finamente laminado ora com aspecto homogêneo e compacto, ora exibindo um aspecto “listrado”. Este aspecto “listrado” deve-se à presença de lentes sílticas e/ou carbonáticas, além de intercalações de lentes sulfáticas que, no exame sob lupa binocular apresentam aspecto cristalino com brilho vítreo e, após investigação por difratometria de Raio-X e espectrometria ao infravermelho, apresentaram uma composição essencialmente sulfática (Mendonça Filho, 1994):

Mirabilita –  $\text{NO}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Melanterita –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Jarosita –  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$

Gipso –  $\text{CaSO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Sulfato hidratado de alumínio –  $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Essas lentes sulfáticas devem-se, provavelmente, à alteração de pirita em zonas de oxidação desses sulfetos ou em fissuras ou cavidades ricas em pirita semidestruída associada a outros sulfetos (Betejtin, 1977).

Os folhelhos oleígenos apresentam fratura conchoidal, níveis centimétricos de calcita e cristais milimétricos de pirita.

### SUCAL

As distâncias abaixo estão em relação à intrusiva ígnea.

- Intervalo 0 m – 0,45 m – amostra IR-GO-01 a IR-GO-03: Folhelho negro físsil, muito alterado e fraturado. Possui uma lente de calcário alterada (aproximadamente 8 cm).

- Intervalo 0,45 m – 0,70 m – amostras IR-GO-04 e IR-GO-05: Calcário cinza escuro.
- Intervalo 0,70 m – 1,45 m – amostras IR-GO-06 a IR-GO-12: Dolomito com camadas delgadas de folhelho negro físsil.
- Intervalo 1,45 m – 1,85 m – amostras IR-GO-13 a IR-GO-17: Folhelho negro físsil, rico em sulfetos e com camadas delgadas de calcarenito fino. Dentro das camadas de folhelho foram encontrados ossículos.
- Intervalo 1,85 m – 1,95 m – amostra IR-GO-18: Calcário maciço.
- Intervalo 1,95 m – 2,30 m – amostra IR-GO-19: Folhelho negro físsil rico em nódulos de sulfeto.
- Intervalo 2,30 m – 2,55 m – amostra IR-GO-20: Dolomito com camadas delgadas folhelho negro físsil.
- Intervalo 2,55 m – 3,05 m – amostras IR-GO-21 e IR-GO-22: Folhelho síltico cinza escuro laminado.
- Intervalo 3,05 m – 4,05 m – amostras IR-GO-23 a IR-GO-25: Semelhante à unidade 6.
- Intervalo 4,05 m – 4,45 m – sem amostra: Semelhante à unidade 7.
- Intervalo 4,45 m – 4,75 m – amostra IR-GO-26: Semelhante à unidade 6.
- Intervalo 4,75 m – 5,05 m – sem amostra: Semelhante à unidade 7.
- Intervalo 5,05 m – 5,40 m – amostra IR-GO-27: Semelhante à unidade 6.
- Intervalo 5,40 m – 5,55 m – sem amostra: Semelhante à unidade 7.
- Intervalo 5,55 m – 6,20 m – amostra IR-GO-28: Semelhante à unidade 6.
- Intervalo 6,20 m – 6,70 m – amostra IR-GO-29: Semelhante à unidade 7.
- Intervalo 6,70 m – 7,80 m – amostra IR-GO-30: Semelhante à unidade 6.
- Intervalo 7,80 m – 8,05 m – amostra IR-GO-31: Semelhante à unidade 7.
- Intervalo 8,05 m – 12,80 m – amostras IR-GO-32 a IR-GO-36: Semelhante à unidade 6.

### 3 GEOLOGIA

#### 3.1 As unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná, segundo Zalán *et al.* (1990), é uma bacia intracratônica desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida com rochas sedimentares e vulcânicas que variam de idade do Ordoviciano ao Creatáceo. De acordo com esses autores, a bacia se estende através de uma área de aproximadamente 1.400.000 km<sup>2</sup>, sendo que, destes, 1.100.000 km<sup>2</sup> localizam-se em território brasileiro e 300.000 km<sup>2</sup> no Paraguai, Uruguai e Argentina (Figura 5). Segundo Schneider *et al.* (1974), trata-se de uma bacia intracratônica simétrica preenchida por aproximadamente 5.000 m de sedimentos paleozóicos, mesozóicos, lavas basálticas e, localmente, rochas cenozóicas.

De acordo com Zalán *et al.* (1990), o conjunto de rochas sedimentares e vulcânicas que preenchem a bacia representa a superposição de pacotes depositados, no mínimo, em três diferentes ambientes tectônicos decorrentes da dinâmica de placas que conduziu a evolução do Gondwana. Segundo os autores, os limites da bacia foram muito variáveis no tempo, por isso, a sua configuração atual não é o registro claro daquilo que já foi um grande mar diretamente conectado com o Oceano Pacífico Paleozóico.

Segundo Milani *et al.* (1994), o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná constitui-se de seis grandes seqüências limitadas por expressivas discordâncias regionais: ordovício-siluriana, devoniana, carbonífera-eotriássica, neotriássica, jurássica-eocretácea e neocretácea.

A seqüência mais antiga da bacia tem idade entre o Neo-Ordoviciano e o Eossiluriano, correspondendo litoestratigraficamente ao Grupo Rio Ivaí, que é constituído pelas Formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria, sendo a primeira caracterizada por pacotes arenosos (arcoseanos em sua base e quartzíticos no topo), a segunda por diamictitos e a última por pelitos fossilíferos. O grupo Rio Ivaí ocorre numa ampla porção da Bacia do Paraná, se bem que com reduzidas espessuras remanescentes, com seções incompletas e geometria descontínua, frutos de um

aparente controle tectônico sobre sua deposição e/ou preservação. Foram amostrados basaltos avermelhados em posição estratigráfica bastante inferior, sotopostos à Formação Alto Garças, que podem ser associadas a um evento distensivo nos estágios iniciais da evolução da Bacia do Paraná.

Ao final do ciclo ordovício-siluriano, um importante episódio regressivo originou a discordância que marca o topo do Grupo Rio Ivaí. Sobre ela, depositou-se a seqüência devoniana, denominada Grupo Paraná. Este grupo é constituído pelas formações Furnas e Ponta Grossa, e ocorre nas porções central e norte da bacia, tendo idade entre o Eo e o Neodevoniano.

A Formação Furnas tem como características a homogeneidade litológica singular, estando representada por arenitos médios a grosseiros, por vezes conglomeráticos e mostrando estratificações cruzadas predominantemente acanaladas de um ambiente continental fluvial. Para seu topo, a influência marinha começa a se fazer sentir pela presença de depósitos transicionais e costeiros. Esta unidade passa gradacionalmente para a Formação Ponta Grossa, num “afogamento” progressivo da bacia entre o Praguiano e o Emsiano. Já a Formação Ponta Grossa é constituída por folhelho, folhelho síltico e arenito, com marcas onduladas e freqüentemente bioturbado, indicando condições marinhas rasas predominantes durante sua deposição. Em subsuperfície e em afloramentos isolados, foram identificados folhelhos pretos, carbonosos, finamente laminados, que apontam para condições locais de maior restrição no ambiente deposicional.

No Eocarbonífero, devido a fatores climáticos e tectônicos, atuantes sobre ampla área da margem meridional do Gondwana, a sedimentação foi inibida nesta área durante um longo período, dando origem à discordância regional de maior hiato no registro litológico da bacia, estimado em cerca de 45 Ma. (Daemon *et al.* 1991, *apud*, Milani *et. al.*, 1994). O desenvolvimento de calotas de gelo nesta área, associado a epirogênese positiva, foi condicionante decisivo à inexistência de um registro sedimentar de idade mississippiana na bacia.

Com o degelo, foi retomada a sedimentação na Bacia do Paraná, no Westphaliano. A porção basal da seqüência carbonífera-eotriássica, no intervalo coincidente com o Grupo Itararé (na parte sul) e a Formação Aquidauana (na porção

norte da bacia), corresponde à seção acumulada ainda sob marcante influência do clima glacial. O grupo Itararé é constituído pelas formações Lagoa Azul, não aflorante, constituída por pacotes arenosos, sobrepostos por folhelhos e diamictitos, Campo Mourão, que corresponde ao intervalo arenoso principal do Grupo Itararé, caracterizado por pelitos avermelhados, na base, sobrepostos por diamictitos e arenitos.

O intervalo arenoso, situado acima dos diamictitos da Formação Campo Mourão, é denominado Membro Rio Segredo e Taciba, constituído por intercalações de folhelhos e arenitos, com algumas ocorrências de diamictitos, denominado Membro Chapéu do Sol, aflorante nas porções central e norte.

Em função do degelo e conseqüente subida do nível do mar, a sedimentação carbonífera-permiana assumiu um caráter transgressivo. Essa tendência transgressiva foi quebrada pela entrada de cunhas arenosas da Formação Rio Bonito no Artinskiano/kunguriano. Tal episódio de reativação de áreas-fontes é atribuído à Orogenia Tardiherciniana na margem ativa do continente. Retomadas as condições transgressivas, depositou-se a Formação Palermo, representada por siltito e siltito arenoso intensamente bioturbado, depositados numa ampla plataforma marinha muito rasa (Schneider *et al.* 1974).

Durante o intervalo de tempo em que eram depositadas as formações Rio Bonito e Palermo na Bacia do Paraná, acumulou-se, em sua porção centro-oeste, um espesso pacote arenoso cronocorrelato àquelas, provenientes do seu flanco ocidental. Tal unidade é denominada de Formação Dourados, constituída de arenitos, com níveis de folhelho, siltito e calcário, passando gradacionalmente para a Formação Irati, que é caracterizada por intercalações de folhelhos, siltitos, margas, carbonatos e anidrita, em que se confinavam golfos e bacias de profundidades e salinidades bastante variáveis (Daemon *et al.* 1991, *apud*, Milani *et al.*, 1994).

Segundo Schneider *et al.* 1974, a Formação Irati é dividida em dois membros. A seqüência de folhelhos e siltitos da base da formação constitui o Membro Taquaral, que é interpretado como ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação de ondas. Já a seção de folhelhos cinza escuro, folhelhos pretos pirobetuminosos e calcários associados constituem o Membro Assistência, sugerindo a deposição em ambiente marinho raso, apresentando condições especiais de restrição para a

deposição de tais litologias. Ainda no Neopermiano, houve a deposição dos folhelhos da Formação Serra Alta devido a um “afogamento” da bacia.

A porção superior da seqüência carbonífera-eotriássica documenta a progressiva continentalização da Bacia do Paraná. A Formação Teresina constitui-se de argilito e siltito cinza claro, depositados sob ação de onda e maré, aparecendo no topo calcário e bancos de coquinas. Já a Formação Rio do Rasto é constituída de arenito, siltito e folhelho esverdeados e avermelhados, interpretada como um avanço de sistemas deltáicos. São encontrados, ao norte da bacia, sedimentos arenosos de coloração esverdeada na base e avermelhada no topo que são cronoequivalentes aos das formações Teresina e Rio do Rasto, sendo denominado Formação Corumbataí.

No Mesotriássico, um importante evento tectônico influi de modo significativo na evolução das bacias junto à margem sul do Gondwana; a orogenia da faixa do Cabo-La Ventana que foi responsável na Bacia do Paraná, pela transmissão de esforços compressivos continente à dentro e fez-se sentir na forma de movimentações positivas em alguns setores da bacia e em áreas-fonte adjacentes. A superfície erosional sobre a qual se assentam as unidades do Neotriássico é a manifestação intraplaca do citado episódio tectônico colisional.

A seqüência neotriássica corresponde às Formações Pirambóia e Rosário do Sul, constituídas por arenito avermelhado e esbranquiçado, localmente conglomerático, com estratificação cruzada acanalada e planar, acumulado por sistemas continentais flúvio-eólicos associados a lagos rasos e localizados.

Os depósitos de idade jurássica são representados pela Formação Botucatu, que corresponde a um extenso campo de dunas que cobriu inteiramente esta porção do continente. No Eocretáceo ocorreu o mais volumoso episódio de extravasamento intracontinental de lavas do planeta, como manifestação magmática dos estágios precoces da ruptura do Gondwana e abertura do Atlântico Sul, sendo este evento magmático representado pela Formação Serra Geral.

A seqüência neocretácea da Bacia do Paraná corresponde aos Grupos Bauru e Caiuá, representados por depósitos continentais areno-conglomeráticos, com seixos de diversas litologias. Esta seqüência ocupou a depressão superficial originada pela carga

de derrames vulcânicos, sendo este o último episódio significativo de subsidência da bacia.

Os depósitos sedimentares mais novos, de idade terciária, como as formações Cachoeirinha e Tupanciretã, essencialmente arenosas, associam-se a processos sedimentares de idade terciária.

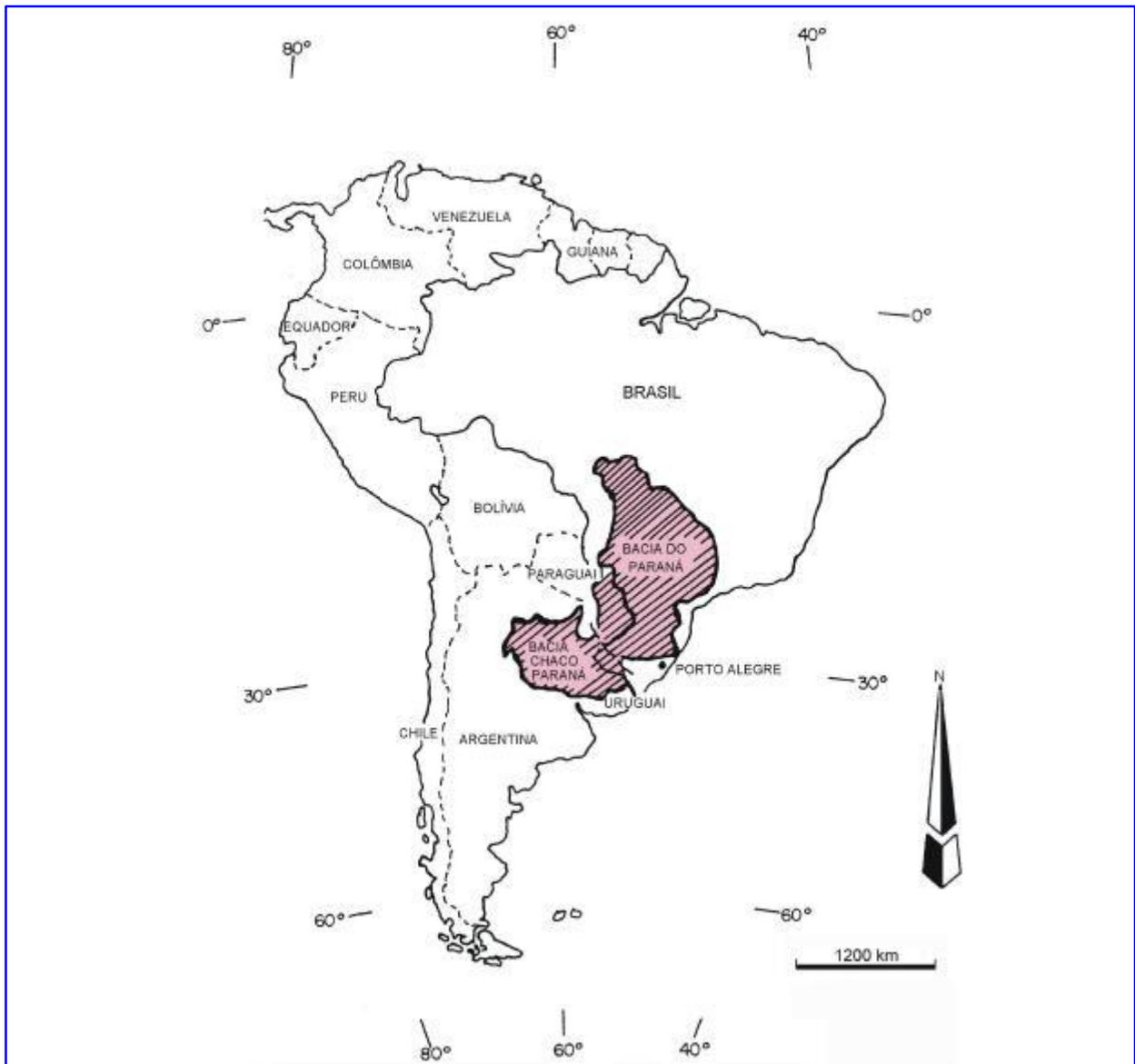


Figura 5: Mapa de localização da Bacia do Paraná (Zalán, 1990).

### 3.2 Unidade litoestratigráfica estudada: Formação Irati

White (1908) utilizou o nome Irati para designar a seqüência de folhelhos com restos do réptil *Mesosaurus brasiliensis*, que aflora na cidade homônima no Estado do Paraná (Schneider *et al.*, 1974), sendo pertencente à porção basal do Grupo Passa Dois (Mendes, 1967), situada estratigraficamente acima da Formação Palermo (Grupo Guatá), apresentado contato concordante, exceção feita à área de São Paulo, onde são descritas relações discordantes por diversos autores (Schneider *et al.*, 1974) e abaixo da Formação Serra Alta (Grupo Passa Dois).

Em território brasileiro, a área aflorante da Formação Irati tem forma de um grande “S”, que inicia no Estado de São Paulo e prolonga-se por aproximadamente 1700 Km, continuamente, até a fronteira do Brasil com o Uruguai (Padula, 1969).

A Formação Irati caracteriza-se por uma faciologia bastante complexa, com folhelho, folhelho betuminosos, arenito, margá, carbonato e anidrita, indicativos de uma geometria igualmente complexa, em que se confinavam golfos e bacias de profundidades e salinidades bastante variáveis (Daemon *et al.*, 1991, *apud*, Milani *et al.*, 1994), sendo dividida em dois membros. A seqüência de folhelhos e siltitos da base da formação constitui o Membro Taquaral e a seção de folhelhos cinza escuro e pretos pirobetuminosos e calcários associados, o Membro Assistência.

Muitas interpretações, subdivisões e variadas denominações têm sido atribuídas nas regiões onde ocorre a Formação Irati. A estratigrafia desta formação, desde que foi proposta por White (1908), tem sofrido várias modificações. A bibliografia sobre tal formação foi sumarizada e discutida por Mendes (1967) e Bigarella (1972).

O Membro Taquaral, segundo Schneider *et al.* (1974), possui características litológicas e sedimentares que indicam deposição em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ações de ondas. Já o Membro Assistência possui características litológicas e sedimentares que sugerem deposição em ambiente marinho de águas rasas, apresentando restrições que criaram condições de baixa oxigenação para a deposição de folhelhos pirobetuminosos associados a calcários.

Segundo Gordon Jr. (1947), o Membro Serra Alta está representado pelos siltitos sobrepostos aos folhelhos oleígenos da Formação Irati, incluindo tal seqüência na Formação Estrada Nova.

Para a seqüência de siltitos argilosos do Estado de São Paulo, situados no topo do Grupo Tubarão (Rocha Campos, 1967), foi proposta a designação de Membro Taquaral por Barbosa & Almeida (1949).

Machado & Castanho (1956) descreveram as estruturas internas e as litologias do Grupo Passa Dois, caracterizando a Formação Irati, na Mina do Leão, em pesquisa na região carbonífera do Rio Grande do Sul.

O Membro Taquaral foi incorporado à Formação Irati, no Estado de São Paulo, por Barbosa & Gomes (1958) que subdividiram tal formação em um membro inferior, denominado Membro Taquaral, e um superior, de caráter betuminoso, denominado Membro Assistência.

Mendes *et al.* (1966) consideram os siltitos do Membro Serra Alta semelhantes aos siltitos localizados na base e entre as camadas de folhelhos oleígenos, designados informalmente, para o Estado de Santa Catarina (os siltitos sotopostos aos folhelhos oleígenos) de Fácies Joaquim Távora (incluída no Grupo Tubarão) e Fácies São Mateus (os siltitos intercalados). Já no Estado de São Paulo a designação Fácies Ribeirão Grande é para os siltitos intercalados e a Fácies Paranapanema é para os siltitos sobrepostos (incluído na Formação Estrada Nova). Essas designações também foram propostas informalmente pelos mesmos autores.

Mendes & Fulfaro (1966) elevam a Fácies Joaquim Távora à categoria de Membro, mantendo-o no Grupo Tubarão, em concordância com Mendes *et al.* (1966).

Padula (1969) situa a Formação Irati no Grupo Estrada Nova da Série Passa Dois, e divide tal formação em duas fácies sedimentares distintas: uma, representada por folhelhos oleígenos cinza escuro a preto e folhelhos não betuminosos cinza escuro, e outra com argilitos cinza escuro e dolomitos.

Estudos palinológicos (Daemon & Quadros, 1970) indicam idade Permiano Superior (Kazaniano) para a Formação Irati. Amostras coletadas em São Paulo recuperam palinomorfos do Kazaniano/Tartariano (Schneider, 1974).

Figueiredo Fo. (1971) considera duas fácies para a Formação Irati no Estado do Rio Grande do Sul: Fácies Tiarajú, representada tanto pelos folhelhos oleígenos e calcários associados, como pelos siltitos intercalados subjacentes, e Fácies Valente, compreendendo aos siltitos que ocorrem entre a Fácies Tiarajú e a Formação Estrada Nova.

Bigarella (1972) propõe uma divisão da Formação Irati no Estado do Rio Grande do Sul, em Membro Serra Alta, correspondendo à Fácies Valente, e Membro Tiarajú, correspondente à fácies homônima.

Hachiro *et al.* (1993), elevaram a categoria da unidade Irati a Subgrupo, sendo dividida nas Formações Taquaral e Assistência.

Foi utilizada neste trabalho, a coluna estratigráfica da Bacia do Paraná proposta por Milani *et al.* (1994) (Figura 6), visando a uniformização da nomenclatura estratigráfica utilizada neste trabalho, e a eliminação de interpretações de caráter local proposta por diversos autores.



## 4 MÉTODOS (PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS)

### 4.1 Preparação das amostras para análises organopetrográficas

Para a realização das análises organopetrográficas, é necessário concentrar o querogênio, que, segundo Welte (1972), é a fração da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos, sendo comumente mais rica em hidrogênio e de baixa aromaticidade. Após a concentração do querogênio, são aplicadas técnicas para a confecção das lâminas organopalinológicas, que são analisadas em microscopia em luz branca transmitida e fluorescente, e dos plugs de concentrado de querogênio, para a análise em microscopia em luz branca refletida.

#### 4.1.1 CONCENTRAÇÃO DO QUEROGÊNIO

A concentração do querogênio foi realizada utilizando os procedimentos palinológicos não oxidativos padrões, descritos por Tyson (1995) e Mendonça Filho (1999). Este procedimento consiste na trituração da amostra (50 g) devidamente limpa (raspada ou lavada com água), utilizando moinho manual, em fragmentos de aproximadamente 5 mm, os quais são posteriormente acondicionadas em potes de vidro esterilizados, devidamente etiquetados.

Nas etapas de isolamento da matéria orgânica, utiliza-se o Sistema de Neutralização de Resíduos Ácidos desenvolvido por Assis (2000).

As amostras são colocadas em suporte de polipropileno de dois graus com encaixes para 3/2" conectados a água de lavagem por um sistema de *manifold* de torneiras de filtro 1/2" e canaleta de descarte de resíduos dotado de luvas de encaixe para bécher de 1000 ml. Este primeiro estágio consiste na maceração do material por acidificação.

O primeiro estágio desta técnica de maceração por acidificação inicia-se com a adição de ácido clorídrico (HCl) a 32% (aproximadamente 100 ml ou uma quantidade suficiente para recobrir todo material), a fim de eliminar a fração mineral carbonática

possivelmente presente na amostra. Após 18 horas, descarta-se o resíduo ácido e as amostras são lavadas com água destilada, em um processo de decantação por três vezes consecutivas.

O segundo estágio de maceração por acidificação visa a eliminação de silicatos, adicionando-se ácido fluorídrico (HF) a 40% ao material (aproximadamente 100 ml ou uma quantidade suficiente para recobrir todo material). Após 24 horas deste processo, foi feito o descarte simultâneo do resíduo ácido, seguida da lavagem das amostras por três a quatro vezes.

Após a operação de eliminação dos silicatos, adicionam-se aproximadamente 50 ml de HCL a 32% para a remoção de cristais de fluorsilicatos que poderiam ter sido precipitados durante o tratamento com HF. Tal solução permanece em repouso por 1 hora. Depois deste procedimento, faz-se novamente o descarte de resíduos ácidos e a lavagem do material com água destilada por três vezes consecutivas.

Após a operação de eliminação de fluorsilicatos, descarta-se a fração granulométrica maior que 1,68 mm, correspondente à fração do material que não reagiu com os ácidos. A amostra contida no bécher é transferida para o sistema peneira/tubo de 250 ml, onde se verte a água, mantendo a amostra em meio aquoso, precipitando no fundo do tubo.

A próxima etapa da preparação das amostras consiste na separação por flotação, utilizando um líquido de densidade intermediária entre o material orgânico e inorgânico, com objetivo de separar a fração orgânica da fração inorgânica residual. Transporta-se a amostra para tubos de ensaio de 50 ml, onde será adicionando, no mínimo, o dobro de sua quantidade de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), densidade 1,9 a 2 g/cm<sup>3</sup>. Após tal processo, coloca-se o tubo no agitador por 15 minutos para homogeneizar a amostra, em seguida transfere-se o tubo para Centrifuga por trinta minutos (velocidade 2000 rpm), onde ocorre a separação do material em duas frações. A fração sobrenadante (material orgânico) é retirada dos tubos e transportada para tubos de 200 ml devidamente identificados e o precipitado é descartado.

A etapa seguinte visa a eliminação do  $ZnCl_2$  e a separação do material orgânico em duas frações distintas, a primeira > 20  $\mu m$  e < 200  $\mu m$ , a segunda > 200  $\mu m$  e < 1,68 mm. Esta etapa consiste no peneiramento seguido de desagregação do material

através de lavagem com HCl. Neste procedimento, transfere-se  $\frac{3}{4}$  da amostra contida no tubo de 50 ml para um bécher de 200 ml através de uma peneira de PVC de malha de 200  $\mu\text{m}$ . Aos poucos, é transferido o conteúdo do bécher para uma peneira em acrílico de malha 20  $\mu\text{m}$  sob contínua ação de água, até que a amostra esteja totalmente peneirada e completada a eliminação do  $\text{ZnCl}_2$ . À fração adquirida por este processo adicionam-se algumas gotas de HCl 20%, e água destilada para posterior processo de lavagem efetuado por três vezes consecutivas. Posteriormente, recolhe-se o resíduo obtido em vidros (30 ml) devidamente identificados para o procedimento de montagem de lâminas e plugs.

A confecção das lâminas organopalinológicas e plugs de concentrado de querogênio foi realizada nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS.

#### 4.1.1.1 *Confecção das lâminas organopalinológicas*

Segundo Menezes (2002), utiliza-se uma lâmina de vidro (24 x 76 mm), devidamente identificada com etiqueta, que recebe duas lamínulas (24 x 32 mm), uma com o material orgânico na fração  $> 20\mu\text{m}$  e  $< 200\mu\text{m}$  e a outra com o material orgânico na fração  $> 200\mu\text{m}$  e  $< 1,68\text{mm}$  da seguinte maneira: sobre uma chapa aquecida entre 40°C e 50°C, colocam-se na parte superior da lâmina três gotas de goma de acácia e uma gota de solução contendo o material orgânico que, posteriormente, é espalhado sobre a lâmina, utilizando-se de algumas gotas de água destilada.

Após a secagem do material sobre a lâmina, esta recebe três gotas de Entellan-Merck (resina) e a lamínula para colagem.

Após a secagem da lâmina com as lamínulas sobrepostas, faz-se a sua limpeza, eliminando-se o excesso de resíduo de suas bordas.

#### 4.1.1.2 *Confecção dos plugs de concentrado de querogênio*

A porção do material, obtida pelo procedimento de concentração de querogênio, é secada em estufa (40°C), macerada e colocada em formas de Teflon, recebendo, em seguida, uma mistura de resina Serifix (20 ml) e endurecedor (5 gotas) e novamente secada em estufa (40°C) por 24 horas.

Após o processo de secagem, o material endurecido é retirado da forma, devidamente identificado e desbastado, utilizando-se, respectivamente, lixas d'água de grana 220, 320, 400 e 600. Ao término deste processo, inicia-se o polimento com alumina e água, seguindo a seqüência de granulometria de 0,3, 0,06 e 0,02  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 **Preparação das amostras para análises organogeoquímicas**

Antes de as amostras serem analisadas, foram utilizados processos laboratoriais para a preparação das amostras para as análises organogeoquímicas, que foram realizados no Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvidos Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS.

### 4.2.1 *CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)*

Primeiramente, a amostra foi pulverizada e peneirada a 0,177 mm (80 mesh), sendo posteriormente pesado cerca de 0,25-0,26 grama da amostra em Cadinho de porcelana filtrante. A amostra devidamente pesada, foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) 6N, a quente, durante aproximadamente 1 hora, para a eliminação completa dos carbonatos.

Após este procedimento, a mostra foi lavada durante 4 horas, no mínimo, com água quente, para a eliminação total dos cloretos, fazendo-se, no final deste processo, teste com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), para verificar a presença de carbonato, para não

ocorrer erros analíticos. Em seguida a mostra foi secada numa estufa a temperatura em torno de 80°C, sendo novamente pesada.

#### 4.2.2 *PIRÓLISE ROCK-EVAL*

O processo de maceração da amostra foi semelhante ao do carbono orgânico total, onde cerca de 15 a 20 mg de amostra de rocha pulverizada a 0,177 mm (80 mesh) foi colocada nos cadinhos do pirolisador para análise.

#### 4.2.3 *EXTRAÇÃO POR SOLVENTE ORGÂNICO*

Para extração do betume (matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos) da rocha total, foi utilizado o sistema de extração por “sohxlet”, onde o processo de preparação da amostra é semelhante ao utilizado para o carbono orgânico total.

Primeiramente colocou-se a amostra no cartucho de celulose, acondicionando-o, posteriormente, no interior do “sohxlet”-condensador-balão. No balão foram colocados aproximadamente 200 ml de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com pequenas quantidades de cobre ativado, para a retenção do enxofre da amostra. O sistema foi aquecido entre 40°C e 60°C durante 24 horas. Com o aquecimento ocorreu a evaporação do solvente (diclorometano) atingido o “sohxlet”. No condensador, a água circulante fez com que o solvente, evaporado, se condensasse e recaísse no cartucho de celulose filtrante, sobre a amostra, extraíndo o betume. Após a extração, o solvente restante foi evaporado em banho-maria a 40°C, sob leve fluxo de nitrogênio. Finalmente, o extrato foi pesado até a obtenção de peso constante, obtendo-se, assim, a quantidade de extrato em gramas ou ppm.

#### 4.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Em uma bureta soldada a um balão, foi colocado algodão extraído e aproximadamente 1 cm de cobre coloidal, sendo posteriormente lavada com acetona (retirada de água) e adicionados, com vibração constante, 3 cm de sílica gel e 3 cm de alumina, sempre deixando a torneira da bureta aberta. A coluna foi drenada até o topo de alumina.

Para a preparação do cobre coloidal, solubilizou-se 45g de sulfato de cobre em 500 ml de água. Em outro bécher, colocaram-se 25 ml de água e acrescentaram-se 15 g de zinco pó. Adicionou-se lentamente tal mistura (zinco solubilizado) ao primeiro bécher contendo sulfato de cobre, lavando a mistura algumas vezes. Transferiu-se o precipitado para uma cuba, completou-se com água e congelou-se (o cobre coloidal deve ser mantido sempre a baixas temperaturas).

Colocou-se, na coluna, um pedaço de algodão extraído, compactando-o com um bastão de vidro onde foi derramada água contendo cobre coloidal.

Em seguida, com o auxílio de um frasco lavador, adicionaram-se alguns mililitros de acetona, secando totalmente a coluna. Passou-se, pela coluna, alguns mililitros de tolueno. Dissolveu-se o extrato orgânico em alguns mililitros de tolueno e transferiu-se tal mistura para a coluna. Passaram-se, então, tolueno até que todo extrato fosse removido. Concentrou-se em "sohxlet", transferiu-se para vidros tarados e evaporou-se em banho-maria (40°C) com fluxo de nitrogênio. Pesou-se o material restante e efetuou-se a cromatografia em fase líquida.

A amostra (extrato) foi solubilizada em pequenas quantidades de ciclohexano fazendo-se a transferência da amostra para coluna com auxílio de uma pipeta Pasteur. A coluna foi drenada até o topo da alumina (não deixando secar a alumina), adicionou-se 30 ml de *n*-pentano para a solubilização das parafinas, fazendo-se novamente a drenagem da coluna até o topo da alumina, recolhendo-se, posteriormente, em um balão.

Posteriormente, adicionou-se 30 ml de solução a 60% de *n*-pentano (18 ml) e 40% de tolueno (12 ml) para solubilização dos compostos aromáticos, recolhendo-se novamente em balão.

Após tal processo, adicionaram-se 30 ml de solução a 60% de tolueno (18 ml) e 40% de metanol (12 ml) para solubilização das resinas e asfaltenos, recolhendo-se em balão.

Para garantia da remoção total das resinas e asfaltenos, adicionaram-se 15 ml de clorofórmico, ou mais, dependendo da quantidade de resinas e asfaltenos presentes na amostra.

Após o recolhimento das três frações em balão, concentrou-se cada uma das frações em "sohxlet", fazendo-se, em seguida, a transferência do conteúdo dos balões para vidros tarados, evaporados em banho-maria (40°C) sob fluxo de nitrogênio. Pesou-se a amostra até se obter peso constante e, após, calculou-se a percentagem dos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NOS que compõem o extrato orgânico total.

#### 4.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

A fração de hidrocarbonetos alifáticos, separada por cromatografia em fase líquida, foi detalhada por cromatografia em fase gasosa, a qual permitiu a obtenção de informações sobre a composição do extrato, principalmente das *n*-parafinas (parafinas normais) e das isoparafinas (parafinas ramificadas).

A análise da fração de hidrocarbonetos alifáticos foi efetuada em cromatógrafo HP 5890<sup>A</sup> com detector de ionização de chama (FID). O sistema foi operado por injeção automática na forma Splitless (0,89 min. Fechamento), usando uma coluna DB-1 de sílica fundida com 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno, estando sua parede revestida com um filme de 0,25 µm de fase estacionária (metil silicone).

O injetor e o detector (FID) foram mantidos, respectivamente, a temperaturas de 300°C e 320°C, o H<sub>2</sub> foi utilizado como gás de arraste a uma velocidade linear de 50 cm/s a 40°C. A coluna foi programada de 40°C até 320°C a uma razão de 4°C/min e a temperatura final foi mantida por 10 minutos. Os resultados foram obtidos através de cromatogramas gasosos.

#### 4.2.6 *INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)*

A partir das parafinas, obtidas na cromatografia em fase líquida, foi efetuado o estudo dos biomarcadores, sendo analisados os terpanos e os esteranos.

A análise foi realizada num espectrômetro de massas HP 5970A, associado a um cromatógrafo a gás HP 1000F, sendo a amostra (fração parafínica) solubilizada com hexano, e 1  $\mu$ l injetado no cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas, o qual foi operado por injeção na forma splitless com fechamento de 1,5 minutos. Foi utilizado como gás de arraste em uma coluna capilar de sílica fundida com 25 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e revestimento com filme DB-5-metil silicone (0,25  $\mu$ m de espessura).

As temperaturas de injeção, interação com a coluna e da fonte, foram mantidas, respectivamente, a 290°C, 285°C e 200°C, numa corrida do tipo SIM (Single Íon Monitoring) com temperatura inicial de 70°C, mantida por dois minutos. Primeiramente, utilizando-se uma razão de 30°C/minuto, a temperatura foi elevada a 190°C, sendo posteriormente acrescido 1,5°C por minuto até atingir 250°C. O tempo total de corrida foi de 91 minutos.

O espectrômetro de massas foi empregado como detector do cromatógrafo gasoso, e operou fragmentando as moléculas em pontos específicos de suas estruturas, segundo a fragilidade de certas ligações ou a estabilidade dos fragmentos.

## 5 MÉTODOS (FUNDAMENTOS CONCEITUAIS E ANALÍTICOS)

### 5.1 Análises organopetrográficas

#### 5.1.1 *MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA TRANSMITIDA*

##### 5.1.1.1 *Composição orgânica*

A matéria orgânica sedimentar, que é insolúvel em solventes orgânicos, é denominada querogênio, sendo comumente mais rica em hidrogênio e de baixa aromaticidade (Welte, 1972).

Querogênio é o termo mais comumente utilizado para descrever a matéria orgânica particulada contida em rochas sedimentares. Na ausência de hidrocarbonetos migrados, o querogênio perfaz usualmente 95% ou mais da matéria orgânica em rochas sedimentares. Existem duas definições geoquímicas modernas comumente usadas, devido aos processos de maceração utilizados para separar a matéria orgânica da matriz de sedimentos litificados normalmente utilizarem somente HCl e HF: querogênio é a matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (Durand, 1980), ou os constituintes orgânicos das rochas sedimentares que são insolúveis em componentes aquosos alcalinos e solventes orgânicos (Tissot & Welte, 1984).

Para os petrólogos orgânicos e palinólogos, querogênio pode ser definido como a matéria orgânica particulada, resíduo isolado de uma rocha sedimentar após a completa dissolução de sua matriz mineral por acidificação com HCl (Ácido Clorídrico) e HF (Ácido Fluorídrico). Este material particulado pode conter matéria orgânica extraível, ou seja, solúvel.

Participantes do Open Workshop on Organic Matter Classification (University of Amsterdam, junho de 1991) coletivamente decidiram adotar o termo “matéria orgânica palinológica” para descrever o querogênio observado em luz branca transmitida.

O querogênio, segundo Tyson (1995), não é uma substância individual variável, mas uma mistura complexa e heterogênea cuja composição reflete proporções grandemente variáveis de um grande número de materiais precursores. Estes materiais

podem ter grandes variações no seu estado de preservação, e conseqüentemente, em sua composição, ao tempo de sua fossilização no sedimento hospedeiro. Tanto a associação total, quanto os componentes individuais estão freqüentemente relacionados ao querogênio.

A matéria orgânica original é transformada em querogênio por uma variedade de reações geoquímicas que ocorrem durante a diagênese e o soterramento.

Diferentes tipos de querogênio podem ser reconhecidos por exame óptico e análises físico-químicas. A composição atômica global dos três principais elementos (C, O e H) é mostrada em um gráfico (diagrama de Van Krevelen) que representa as razões H/C *versus* O/C (Figura 7).

As diferentes curvas iniciam com diferentes razões hidrogênio/oxigênio, de acordo com a matéria orgânica original e condições de deposição. As curvas se juntam quando a concentração de carbono no querogênio se aproxima dos 100%.

Os tipos extremos de matéria orgânica disseminada correspondem, por um lado, ao querogênio do tipo I, o qual é rico em estruturas alifáticas e conseqüentemente em hidrogênio, como em alguns depósitos de algas, e por outro lado ao querogênio tipo III, o qual é rico em núcleos poliaromáticos e grupos oxigenados, como a matéria orgânica derivada de vegetais de origem terrestre.

O tipo I refere-se ao querogênio com alta razão atômica inicial H/C (1,5 ou mais) e baixa razão O/C inicial (geralmente inferior a 0,1). Este tipo compreende muito material lipídico, particularmente cadeias alifáticas. O conteúdo de núcleos poliaromáticos e ligações heteroatômicas são baixos, quando comparado aos outros tipos de matéria orgânica. A pequena quantidade de oxigênio presente é principalmente encontrada nas ligações ésteres (-C=O). Quando sujeito à pirólise (550 a 600°C), o querogênio tipo I produz uma quantidade maior de voláteis e/ou compostos extraíveis que os outros tipos de querogênio e também uma quantidade mais elevada de óleo.

A alta proporção de lipídios pode resultar de uma seletiva acumulação de material algálico ou de uma severa biodegradação da matéria orgânica durante a deposição. A primeira fonte inclui sedimentos ricos em matéria orgânica derivada de algas, particularmente de ambiente lacustre como os *Botryococcus* (IA) e formas associadas e seus equivalentes marinhos como tasmanites (IB). A segunda fonte inclui matéria

orgânica disseminada, a qual tem sido extensivamente retrabalhada por microorganismos (IA), tanto que o querogênio é derivado principalmente de uma biomassa de lipídios retrabalhados e outra de lipídios microbianos. Esta situação parece ocorrer principalmente em ambientes lacustres.

O tipo II é particularmente freqüente em muitas rochas geradoras de petróleo e folhelhos oleígenos, com a razão H/C relativamente alta e a O/C baixa. O núcleo aromático e os grupos heteroatômicos cetona e ácido carboxílico são mais importantes que aqueles que estão no tipo I e menos importantes que aquelas do tipo III. Ligações ésteres são mais abundantes. Material saturado compreende abundantes cadeias alifáticas de comprimento moderado e anéis naftênicos. O enxofre está presente em quantidades substanciais, localizado nos heterociclos e provavelmente também como ligações sulfeto.

O querogênio tipo II contém número maior de anéis aromáticos e naftênicos. A razão H/C e o potencial de geração de óleo e gás são mais baixos do que os observados no querogênio tipo I, embora ainda bastante significativos. O querogênio tipo II é usualmente relacionado com a matéria orgânica marinha depositada em ambientes redutores, com teor de S médio a alto, além de grãos de pólen, esporos e cutículas de vegetais superiores. A presença de íons livres no ambiente deposicional marinho empobrece a matéria orgânica de hidrogênio, pela combinação deste com os íons livres, dando origem aos sulfatos, nitratos e outros compostos.

O tipo III refere-se ao querogênio com uma razão H/C inicial relativamente baixa (usualmente inferior a 1,0) e alta razão atômica inicial O/C (0,2 ou 0,3). Este tipo de querogênio compreende uma porção importante de núcleos poliaromáticos e grupos heteroatômicos como cetona e ácido carboxílico, mas nenhum grupamento éster. Grupos alifáticos são somente um constituinte menor da matéria orgânica. Eles consistem de umas poucas cadeias longas, originadas de ceras de vegetais superiores, grupos metilas e outras cadeias curtas. Este tipo de querogênio é geralmente menos favorável para geração de óleo que os tipos I e II, contudo ele pode fornecer rochas geradoras de gás, se soterrados a profundidades suficientes. Ele também é menos produtivo na pirólise.

A composição de um querogênio imaturo depende da natureza da matéria orgânica incorporada ao sedimento e da extensão da degradação microbiana. A composição do querogênio, particularmente em respeito a hidrogênio (cadeias alifáticas) e oxigênio (grupos funcionais), determina o potencial genético de um sedimento, ou seja, a quantidade de hidrocarboneto que pode ser gerado durante o soterramento.

De acordo com Tyson (1995), a rocha geradora mais clássica, contendo “matéria orgânica marinha”, depositada em um ambiente redutor, corresponde ao querogênio tipo II e tem um alto potencial genético. Contrariamente, matéria orgânica continental depositada em ambiente onde a biodegradação é limitada pelo soterramento rápido, corresponde ao tipo III e tem potencial comparativamente baixo para geração de óleo. Muitos querogênios, quando plotados no diagrama de Van Krevelen, caem nestes ou entre estes tipos. O tipo I é muito menos freqüente e refere-se a uma matéria orgânica seletivamente biodegradada, enriquecida em lipídios, ou a rochas consistindo quase que inteiramente de matéria orgânica derivada de algas.

#### **Classificação do querogênio:**

- Tipo I – Matéria orgânica algal lacustre e matéria orgânica enriquecida em lipídios por ação bacteriana (amorfa).
- Tipo II – Matéria orgânica depositada em ambientes redutores (mais esporos, grãos de pólen, cutículas de vegetais superiores).
- Tipo III – Matéria orgânica lenhosa de vegetais terrestres superiores.

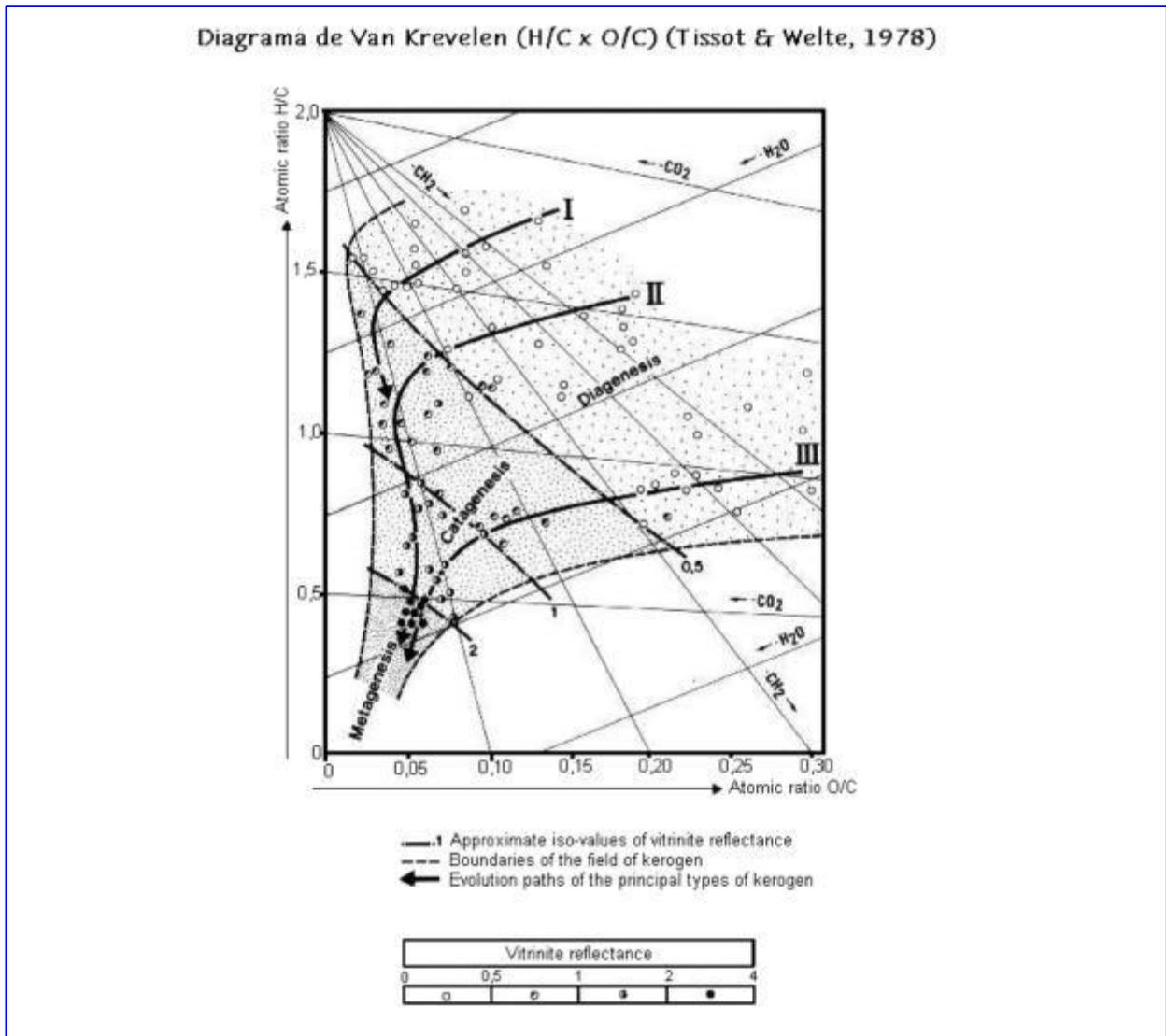


Figura 7: Diagrama de Van Krevelen (H/C x O/C) (Tissot & Welte, 1978)

### 5.1.1.2 Classificação do querogênio

Para este trabalho, a assembléia do querogênio foi dividida em três grupos principais: Fitoclasto, Palinomorfo e Matéria Orgânica Amorfa, de acordo com Tyson (1993; 1995) e Mendonça Filho (1999).

#### 5.1.1.2.1 Grupo Fitoclasto

##### **Fitoclastos opacos (pretos)**

Este grupo é representado por fragmentos de coloração preta, opacos, que podem apresentar uma forma equidimensional (quadrático) ou alongado (retangular) e exibir margens angulares a subangulares e contornos nítidos.

Essas partículas não mostram, usualmente, qualquer bioestrutura interna (porém os de forma retangular podem apresentar perfurações (Tyson, 1989; Tuweni & Tyson, 1994). É importante assegurar que a partícula seja opaca mesmo em suas porções marginais (Parry *et al.*, 1981; Tyson, 1989), porque alguns fitoclastos não-opacos podem apresentar, ocasionalmente, uma aparência opaca devido à sua espessura (Whitaker *et al.*, 1992). Com um conhecimento consistente na identificação dessas partículas, variações significantes podem ser observadas em sua abundância e tamanho característico (Tuweni & Tyson, 1994). Cuidado deve ser tomado na diferenciação dessas partículas em relação à pirita ou a outros sulfetos, que são normalmente framboidais em forma, mas podendo ocorrer, ocasionalmente, também, sob formas cubóides, retangular, acicular ou irregular. Os fitoclastos opacos, de acordo com sua forma, podem ser divididos em equidimensionais, alongados ou corroídos (Mendonça Filho, 1999).

##### **Fitoclastos não-opacos (marrons)**

Esta série pode apresentar coloração amarela, marrom claro e marrom muito escuro (Tuweni & Tyson, 1994) e pode ser subdividida em:

**Não-bioestruturados** – fitoclastos não-degradados que não apresentam estrutura botânica interna. Essas partículas podem variar em tamanho, sendo normalmente equidimensionais com contornos angulares. Quando ocorre degradação,

essas partículas podem apresentar descolorações e mostrar uma aparência corroída (corroídos/pseudoamorfos). Os fitoclastos não-opacos não-bioestruturados podem ser subdivididos em:

- Não-degradados – contornos nítidos (podem ser levemente irregulares)
- Corroídos – contornos mais difusos; irregulares
- Pseudoamorfos – freqüentemente apresenta coloração marrom clara usualmente equidimensionais em forma; começam a mostrar algum aspecto de matéria orgânica amorfa; particularmente apresentam margens gradacionais.

**Bioestruturados** (botanicamente estruturados) – São partículas translúcidas, geralmente de coloração marrom, tendo forma equidimensional a retangular, apresentando estrutura interna claramente visível, podendo ser subdivididos em:

- Estriados – exibem lineações fibrosas (regulares) finas.
- Listrados – apresentam listras irregulares ou desiguais.
- Bandados – apresentam engrossamento lateral paralelo igual e regular (fusiforme – Tyson, 1989)
- Perfurados – apresentam perfurações escalariformes (Tyson, 1989)

Essas categorias de tecidos lenhosos marrons (não-opacos) bioestruturados são também divididas em:

- Não-degradados – contornos nítidos (podem ser levemente irregulares)
- Degradados – contornos difusos; aparência “desbotada”

O material listrado/estriado ocorre com colorações variando do marrom claro a médio e contornos angulares retos. A partícula apresenta listras longitudinais estreitas que, em alguns casos, mostram um pequeno relevo que se assemelha a uma “nervura”, sendo normalmente mais escuro em cor que o resto da partícula. Algumas vezes, dois conjuntos de listras podem ocorrer em ângulos reto um ao outro, produzindo um efeito “cruzado” (estes são derivados de raios de tecidos). Quando degradadas, as partículas listradas/estriadas podem mostrar contornos “desfiados”, “desbotados” (descoloração), perfurados e fissurados, levando à sua fragmentação. Em contraste, os tecidos traqueídicos de estrutura do tipo bandada/perfurada são de coloração marrom médio a escuro com contornos retos e angulares. As partículas consistem de bandas longitudinais de coloração escura ou engrossamentos que podem, ocasionalmente, ser tubulares (em forma) e exibir perfurações marginais. Esses tipos de partículas são evidentemente materiais lignificados altamente refratários, sendo quase sempre morfológicamente bem preservados. Quando ocorre degradação, essas partículas tendem a se apresentar sob a forma de desbotamento e a superfície ter aparência corroída.

### **Cutículas**

São partículas de coloração amarelo pálido a marrom claro, delgadas em forma de lâmina com contornos nítidos, podendo demonstrar boas estruturas celulares (lados, restos ou paredes celulares circulares), representando a camada de cutina da epiderme de folhas de vegetais superiores. Ocasionalmente, podem ocorrer materiais cuticulares

não planares, de natureza esponjosa (Parry *et al.*, 1981). Após um processo de degradação, a superfície da cutícula pode se tornar perfurada, fissurada e parecer heterogênea. Em casos de completa decomposição química celular, a partícula torna-se tão degradada que pode se parecer com fragmentos de fitoclastos não-opacos degradados. Uma identificação apropriada de tais partículas pode somente ser conseguida em luz ultravioleta/azul fluorescente. Contudo, a fluorescência pode também ser perdida ao tornar-se mais escura devido aos processos de oxidação da partícula.

## **Membranas**

São partículas de coloração amarelo pálido, apresentando-se comumente com aparência “desbotada” e transparente. Representa tecido não-celular e tem comumente uma forma irregular com aparência degradada. Em alguns casos poderia ser confundida com fitoclastos não-opacos não-bioestruturados degradados que sofreram um desbotamento.

## **Hifas de Fungo**

São fragmentos representados por restos de fungos que estão normalmente sob a forma hifa. Assemelham-se a tubos delgados estreitos, os quais podem ser transparentes ou incolores (Tyson, 1995).

#### 5.1.1.2.2 Grupo Palinomorfo

### **Esporomorfos**

É um termo coletivo para todos os palinomorfos que são derivados de macrófitas terrestres. São divididos em esporos triletes, oriundos de pteridófitas, e grãos de pólen, produzidos por gimnospermas. Se os esporomorfos forem submetidos a um processo de degradação, podem parecer “desbotados” e mostrar um colapso da parede e estrutura interna, escurecimento, perda da intensidade de fluorescência e, algumas vezes, perfurações devido a ataque de bactérias ou inclusões de sulfetos (pirita em geral).

**Esporos** – Apresentam usualmente a marca trilete, exibindo freqüentemente fluorescência amarelo-laranja variável. Os esporos podem ser subdivididos em:

- Esporos de parede delgada (simples) – esporos “lisos” ou “simples”, freqüentemente menores que os esporos complexos.
- Esporos de parede espessa (complexos) – apresentam parede externa esculpada ou marcadamente estruturada.

### **Grãos de Pólen**

- Monossacados – são grãos de pólen de coníferas e cordaites (Taylor & Taylor, 1993), que apresentam um saco envolvendo o corpo central.

- Bissacados – são grãos de pólen de coníferas com dois sacos distintos (Traverse, 1988), geralmente apresentam fluorescência amarelo-esverdeada variável.

### **Microplâncton de água doce – alga do gênero *Botryococcus***

Esta alga ocorre em colônias com uma coloração amarelo brilhante em forma botrioidal, podendo algumas vezes se assemelhar aos fitoclastos não-opacos degradados (Whitaker *et al.*, 1992), devido, provavelmente, a um escurecimento na cor da alga. Em tais casos, essas algas podem ser somente reconhecidas em luz fluorescente.

### **Microplâncton de parede orgânica marinho**

Este grupo inclui algas dos grupos Prasinophyta e Acritarcha.

#### **5.1.1.2.3 Material Orgânico Amorfo**

### **Matéria Orgânica Amorfa (M.O.A.)**

A matéria orgânica amorfa é representada por uma matéria orgânica não estruturada, com uma forma ou contorno irregular. Esse material é tipicamente representado por uma coloração cinza-preta a laranja-marrom, apresentando uma matriz granular heterogênea, freqüentemente com manchas pretas, as quais podem ser inclusões de pirita. Podem formar grumos ou ser finamente dispersas.

## Matéria Orgânica Amorfa Hialina / Resina

São produtos naturais de vegetais superiores, especialmente coníferas e se assemelham a fragmentos de âmbar colorido não estruturado com fratura conchoidal (Parry *et al.*, 1981), os quais podem ocorrer como secreções preenchendo células ou lacunas ou como exudações extracelulares sobre a superfície da planta (caule ou folha). Contudo, tais partículas podem ser confundidas com fitoclastos não-opacos gelificados (Tyson, 1995) se a fluorescência não for utilizada.

### 5.1.1.3 *Índice de coloração de esporos (ICE)*

A coloração original de alguns componentes orgânicos das rochas sedimentares, tais como esporomorfos (esporos e grãos de pólen), é alterada de acordo com o efeito térmico a que foram submetidos, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura. A atribuição de valores numéricos a estas variações de coloração constitui o Índice de Coloração de Esporos (ICE), a partir do qual são desenvolvidos estudos de maturação térmica.

Gutjahr (1966) realizou as primeiras pesquisas para utilizar a variação de coloração de esporos e grãos de pólen como uma indicação do estágio de maturação térmica, observando uma variação na coloração dessas partículas desde o amarelo até o marrom escuro, aplicando o termo “carbonização” para este processo de alteração térmica.

Staplin (1969) introduziu a técnica do Índice de Alteração Térmica (IAT), a qual é baseada nas mudanças de coloração da matéria orgânica em relação ao nível de evolução térmica dos sedimentos. O IAT apresenta uma escala de 1 a 5.

Em 1971, Correia constatou que as variações de colorações dos esporos e grãos de pólen, com o aumento da temperatura, eram mais favoráveis para uma correlação. O Índice de Coloração de Esporos (ICE), utilizado neste trabalho, foi desenvolvido por Barnard *et al.* (1981), e apresenta uma escala de 1 a 10 em intervalos de 0,5. Foi

designado para dar linearidade com o aumento de profundidade e temperatura, pronunciado pela mudança de coloração (Figura 8).

Barnard *et al.* (1981) propuseram uma correlação dos dados de ICE com as temperaturas e paleotemperaturas calculadas através da refletividade da vitrinita.

A figura 9 mostra a distribuição dos valores de ICE e %Ro para razões de aquecimento constante, onde a janela de geração de óleo encontra-se entre os valores de ICE de 4 a 8. O valor de ICE de 4 corresponde razoavelmente bem com o valor calculado para o início da geração de óleo por Connan (1974), Philipi (1965) e Hunt (1979).

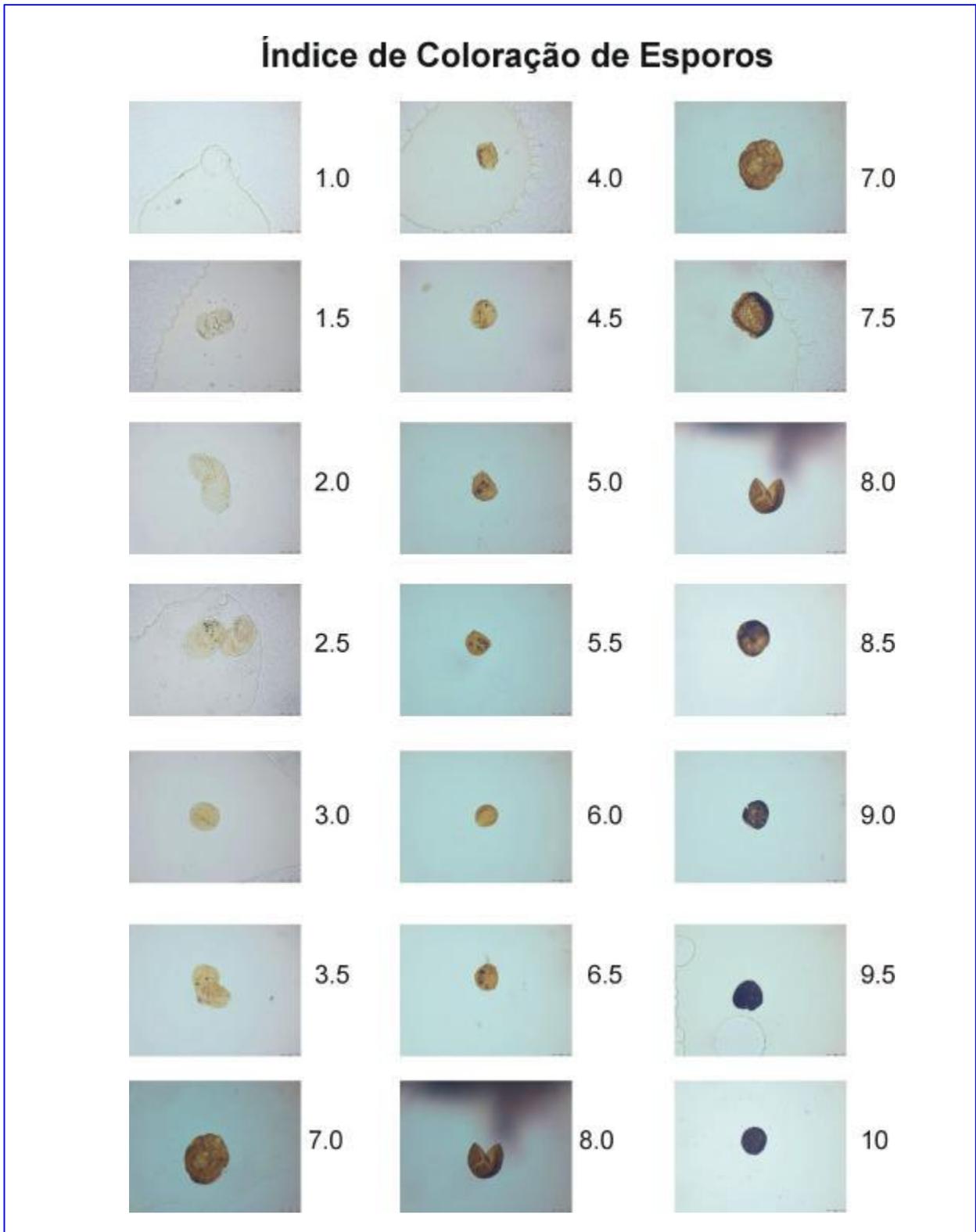


Figura 8: Escala de ICE, Barnard et al. (1981), padrão Robertson Research.

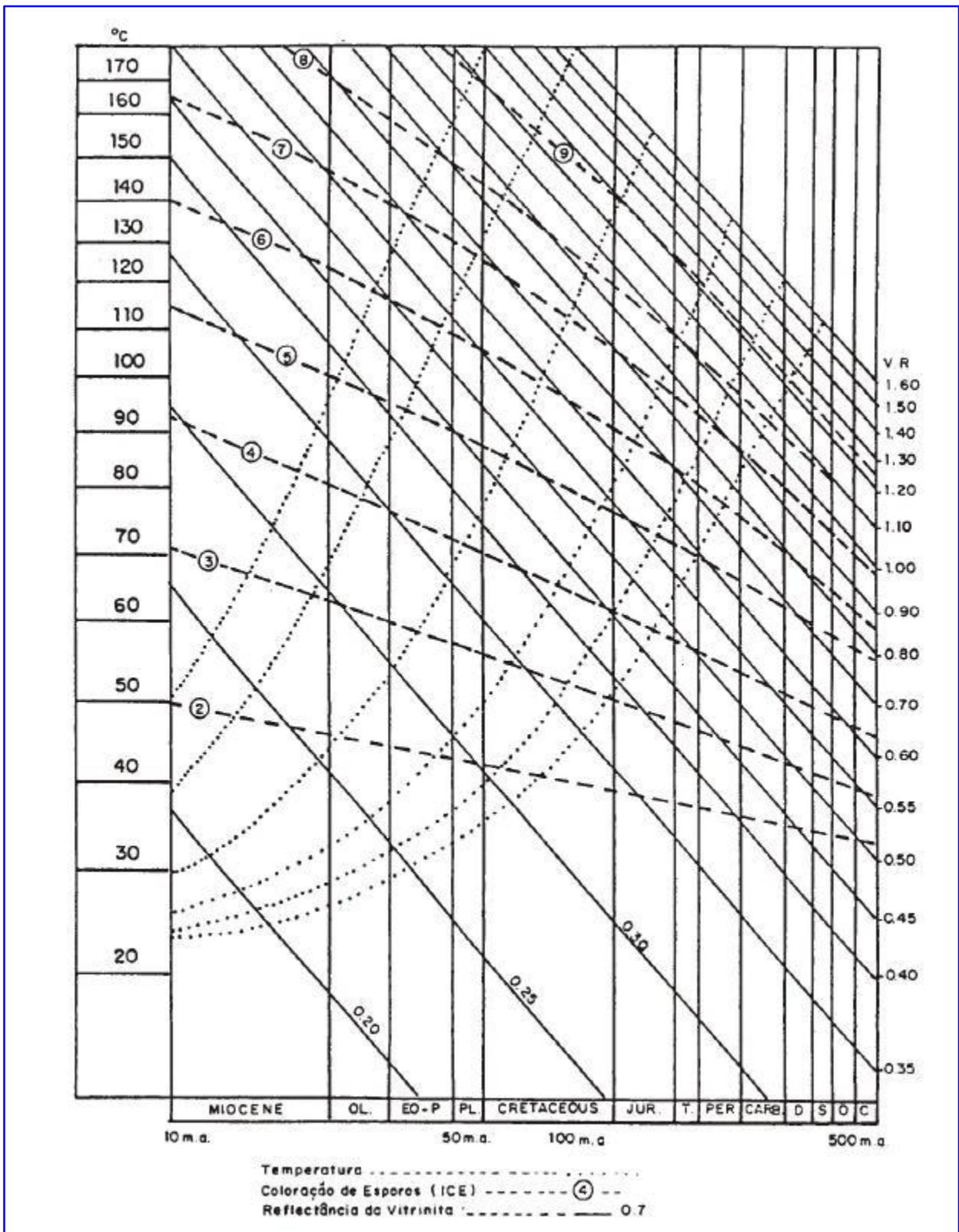


Figura 9: Relação entre o tempo (milhões de anos), Temperatura (°C) e Maturação (ICE e %Ro) (Barnard et al. 1981).

## 5.1.2 MICROSCOPIA EM LUZ BRANCA REFLETIDA

### 5.1.2.1 Poder refletor da vitrinita (%Ro)

De acordo com Stach *et al.* (1982), da mesma maneira que as rochas inorgânicas são constituídas por minerais, as rochas orgânicas são constituídas por macerais. O termo “maceral” foi usado primeiramente por Stopes (1935) para definir os constituintes orgânicos microscópicos do carvão, isolados pelo método da maceração. O sistema que define a classificação dos macerais do carvão é conhecido como Stopes-Heerlen, o qual inclui vitrinita como um grupo de macerais (Stach *et al.* 1982).

A vitrinita é o mais freqüente e, conseqüentemente, o mais importante grupo de macerais que ocorre em carvões betuminosos e outras rochas com matéria orgânica, e é subdividido em macerais e submacerais, sendo telinita e colinita os macerais mais comuns. Partículas orgânicas do grupo da vitrinita apresentam uma reflectância característica, o que permite diferenciá-las das partículas dos outros grupos de macerais constituintes do carvão e outras rochas orgânicas (Stach *et al.* 1982). A introdução de medidas fotométricas da reflectância das vitrinitas e a atribuição de valores numéricos a estas medidas tornaram este método objetivo e padronizado em escala internacional.

O poder refletor da vitrinita é um dos mais importantes parâmetros utilizados para estudo de evolução térmica da matéria orgânica contida nos sedimentos, partindo-se do princípio que a reflectância da vitrinita pode representar todos os possíveis intervalos de paleotemperaturas, ao contrário de todos os outros métodos, ópticos ou físico-químicos, que são restritos a determinados níveis de evolução térmica (Hunt, 1979). Teichmüller (1958) aplicou pela primeira vez o poder refletor da vitrinita para avaliar a evolução térmica dos sedimentos na Weaden *Basin*, Alemanha.

As medidas do poder refletor foram obtidas em software V.1.08 Leitz em microcomputador HP85B, utilizando fotomicroscópio Leitz MPV3 e objetiva de 32 x 10,65 de aumento em óleo de imersão com índice de refração de 1,518 a 23°C. A medida de reflectância da vitrinita foi efetuada em luz monocromática (546 nm). Para

controlar a exatidão nas medições, foi utilizado um padrão de calibração de safira sintética com reflectância nominal de 0,58 %Ro.

As análises realizadas nas amostras coletadas no Rio Grande do Sul e Paraná foram feitas pelo Prof. João Graciano Mendonça Filho no laboratório de Petrografia Orgânica e do Carvão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O restante das amostras foi analisado no Laboratório de Petrografia Orgânica da Gerência de Geoquímica do CENPES/PETROBRAS.

### 5.1.3 OBSERVAÇÃO EM LUZ ULTRAVIOLETA

#### 5.1.3.1 *Composição orgânica e evolução térmica*

A fluorescência de componentes orgânicos de rochas sedimentares é o resultado da emissão rápida de energia luminosa quando os elétrons excitados de um átomo ou molécula que têm sido estimulados (por absorção de energia) a ocupar órbitas de energia mais elevada retornaram ao seu estado fundamental (Lin, 1988).

Em 1936, a técnica de luz ultravioleta foi aplicada por Schochardt para estudos microscópicos em carvão, contudo somente nos últimos anos é que o método e os equipamentos foram desenvolvidos a fim de permitir que a técnica fosse utilizada para investigações tanto em carvões como em estudos de querogênio, com objetivo principal de determinar sua evolução térmica e identificar certos tipos de macerais (Stach et al, 1982).

O efeito da radiação de curto comprimento de onda, luz ultravioleta, provoca em certos tipos de matéria orgânica a emissão de um espectro, o qual é característico da matéria emitente (Robert, 1981).

As cores de fluorescência são dependentes da evolução térmica da matéria orgânica (Teichmüller, 1974). Segundo Ottenjahn (1975) as cores de fluorescência normalmente variam do verde ao vermelho e se correlacionam com a reflectância da vitrinita de aproximadamente 0,2%Ro para a cor verde (490nm) até cerca de 1,20%Ro para o vermelho (670nm).

De acordo com Tissot & Welte (1984), a fluorescência é uma técnica utilizada para identificação de material liptinítico. Esta técnica pode ser empregada para diagnosticar os macerais do grupo da liptinita, bem como identificar matéria liptinítica amorfa, se constituindo em um dos melhores métodos para a visualização de partículas de alga ou de degradação microbiana finamente dispersas nos sedimentos. Uma outra maneira de se utilizar a fluorescência é, segundo Tissot & Welte (1984) e Tyson (1995), na determinação do nível de evolução térmica do querogênio pela estimativa da intensidade e cor de fluorescência.

A fluorescência foi utilizada neste trabalho para a identificação de esporos, grãos de pólen, algas e outros componentes orgânicos inclusos na matéria orgânica amorfa, para determinação do grau de influência térmica que a amostra sofreu. Foram utilizadas, ainda, a escala de cores de fluorescência introduzida por Tyson (1995), mostrada na Tabela I, e a correlação entre cores de fluorescência em luz ultravioleta e reflectância da vitrinita (baseada em Tyson, 1995 e Jones, 1996), Tabela II.

Tabela I: *Escala de coloração de fluorescência (Tyson, 1995).*

Escala numérica	Características da matéria orgânica em fluorescência
1	querogênio se apresenta completamente sem coloração de fluorescência, exceto alguns raros palinomorfos fluorescentes, especialmente algas ou cutículas a) matéria orgânica muito rara (<5%)/ausente b) matéria orgânica amorfa presente (comum a abundante)
2	a maioria dos palinomorfos apresenta fluorescência, porém a matriz da matéria orgânica amorfa autóctone (derivada do plâncton) permanece predominante sem fluorescência a) palinomorfos exibem fluorescência amarelo-laranja fraca (esmaecida) b) palinomorfos exibem fluorescência verde-amarelada
3	a maioria dos palinomorfos apresenta fluorescência; a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência fraca
4	a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência moderada e heterogênea (visível, porém claramente de menor intensidade que os palinomorfos "in situ")
5	a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência forte e heterogênea (intensidade próxima aquela dos palinomorfos "insitu")
6	a matriz da matéria orgânica amorfa exibe uma coloração de fluorescência muito forte e mais heterogênea, brilho amarelo, como as telalginitas

Tabela II: *Correlação entre cores de fluorescência das esporinitas (esporos e grãos de pólen) em luz ultravioleta e reflectância da vitrinita (baseada em Tyson, 1995 e Jones, 1996).*

Cor de fluorescência	Ro%
verde/amarelo	0,30
amarelo	0,38
amarelo/laranja	0,48
laranja claro	0,65
laranja médio	0,85
laranja escuro	0,98
laranja/acastanhado	1,10

## 5.2 Análises organogeoquímicas

As análises de geoquímica orgânica foram realizadas nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvidos Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS.

### 5.2.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A quantidade de matéria orgânica presente em sedimentos é usualmente expressa através do conteúdo de carbono orgânico total, o qual inclui tanto matéria orgânica insolúvel (querogênio) como a matéria orgânica solúvel (betume), sendo esta última, aproximadamente, 0,1% a 0,2% do conteúdo de carbono orgânico total (Tissot & Welte, 1984).

A quantidade mínima de matéria orgânica necessária para que um sedimento possa ser considerado uma rocha potencialmente geradora, tem sido indicado, tentativamente, por diversos autores. Ronov (1958) estimou que o conteúdo mínimo de carbono orgânico para que folhelhos sejam considerados rochas geradoras teriam que alcançar os 0,5%. Gehman (1962) considerou o conteúdo mínimo de carbono orgânico para carbonatos como sendo de 0,3%. No entanto, existem diferentes requisitos, além da riqueza orgânica, para considerar uma rocha potencialmente geradora. Alguns pesquisadores têm concluído que algumas rochas contendo cerca de 0,5% de carbono orgânico poderiam produzir óleo ou gás, desde que tenham sido soterradas a uma

profundidade suficiente. De acordo com Tissot & Welte (1984), o limite mínimo do conteúdo orgânico freqüentemente utilizado alcança os 5%.

Estes valores mínimos de carbono orgânico para uma rocha potencialmente geradora, com 0,3% para carbonatos e 0,5% para folhelhos, deveria ser considerado somente como um *background* necessário, mais do que como uma indicação positiva para uma rocha geradora. Contudo, valores mínimos são importantes, não somente por causa da geração de hidrocarbonetos a partir do querogênio de rochas geradoras, mas também por causa de um nível crítico de hidrocarbonetos ter sido alcançado antes de uma possível expulsão da rocha geradora. Vale ressaltar que estes valores mínimos não são aplicados a rochas geradoras em estágio avançado de maturidade térmica, pois o conteúdo de carbono orgânico, neste caso, poderia indicar uma quantidade residual.

Uma rocha geradora deve conter um teor médio a elevado de matéria orgânica (1%). Trata-se, portanto, de rocha formada sob condições excepcionais. No caso de folhelhos, somente pacotes com teores iguais ou superiores a 1% de carbono orgânico são considerados geradores potenciais de hidrocarboneto em quantidades comerciais. No caso dos calcários, o limite inferior é geralmente estabelecido entre 0,2% a 0,4%.

A abundância de matéria orgânica em sedimentos é usualmente expressa como a percentagem em peso relativo de carbono orgânico (Jarvie, 1991). Contudo, o querogênio inclui também quantidades significativas de outros elementos, especialmente Hidrogênio (3-10%), Oxigênio (3-20%), Nitrogênio (0-4%) e Enxofre (0-4%). A proporção desses elementos não é constante, mas depende da origem, estado de preservação, idade e do estágio de evolução térmica da matéria orgânica.

O conteúdo de matéria orgânica sedimentar pode ser derivado da seguinte equação, se o conteúdo de carbono orgânico do querogênio for conhecido (Littke, 1993):

$$\text{M.O.}\%_{\text{peso}} = \text{COT} \times 100 / \% \text{ carb. Contido no querogênio}$$

O conteúdo de COT fornece uma indicação do potencial geral de uma rocha para a geração de hidrocarbonetos. De acordo com Bordenave *et al.* (1993), as amostras com valores de COT entre 0,5 – 1,0% são geralmente consideradas conter um baixo ou nenhum potencial de geração.

Com o objetivo de avaliar a natureza da matéria orgânica presente, a análise de COT deve ser usada em conjunto com outros métodos, como por exemplo, a Pirólise Rock-Eval (Bustin, 1988; Tyson, 1989; 1995; Bordenave *et al.*, 1993) ou dados de estudos ópticos.

Em sedimentos imaturos (excetuando carvão) o conteúdo de querogênio, dependendo de seu tipo, é, de acordo com os estudos realizados por Tissot & Welte (1984), geralmente, equivalente ao COT multiplicado por um fator que varia de 1,25 a 1,48. Para sedimentos imaturos, o teor de carbono orgânico no querogênio Tipo I é cerca de 80%, no querogênio Tipo II é de aproximadamente 64-70% e o Tipo III imaturo lenhoso tem por volta de 56% de carbono (Bordenave & Espitalié, 1993). O alto conteúdo de carbono de querogênio tipo I tem 5 a 6 vezes menos oxigênio que o Tipo III, e assim, um conteúdo relativo mais elevado de carbono.

### 5.2.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL

Esta técnica consiste na simulação laboratorial do processo natural de geração de hidrocarbonetos, envolvendo temperaturas experimentais consideravelmente superiores àquelas normalmente registradas em subsuperfície, tornando possível, desta maneira, a ocorrência das reações termoquímicas num curto espaço de tempo.

Os resultados da pirólise Rock-Eval são registrados através de três picos característicos. O primeiro deles, P1, com área correspondente S1, está relacionado aos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos e que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos; o segundo pico P2, com área correspondente S2, corresponde aos hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio durante a pirólise e o terceiro pico P3, com área correspondente S3, se relaciona ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado durante a pirólise do querogênio (Figura 10).

## Parâmetros da Pirólise Rock-Eval

- S1 (P1) – hidrocarbonetos livres, óleo e gás originalmente presentes na matéria orgânica, expresso em mg Hc/g rocha, liberado no primeiro estágio de aquecimento (até 300°C), possuindo um erro analítico de aproximadamente 10% (Bordenave *et al.*, 1993).
- S2 (P2) – hidrocarbonetos derivados do craqueamento primário do querogênio (além de hidrocarbonetos pesados, resinas e asfaltenos), a quantidade total de óleo e gás produzido durante a completa alteração térmica em sistema aberto, expresso como mg Hc/g rocha, apresentando aproximadamente 10% de erro analítico (Bordenave *et al.*, 1993). Rochas que apresentam valores de S2 superiores a 5 e 10 mg Hc/g rocha são consideradas conter, respectivamente, um bom e muito bom potencial de geração (Peters, 1986).
- S3 (P3) – se relaciona ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) liberado durante a análise.
- Tmax. – temperatura correspondente ao máximo do pico P2, expresso em °C, apresenta um erro analítico de aproximadamente 1°C (Bordenave *et al.* 1993), reflete a maturidade de acordo com o tipo de matéria orgânica.
- IH – Índice de Hidrogênio (S2/%COT) X 100, expresso em mg Hc/g COT; usado para determinar o tipo, origem e estado de preservação do querogênio.
- IP – Índice de Produção (S1/(S1+S2) x 100). Aumenta devido ao craqueamento térmico do querogênio. Varia de 5% a um máximo de 60%, quando quase todos hidrocarbonetos tiveram sido transformados (Bordenave *et al.* 1993).

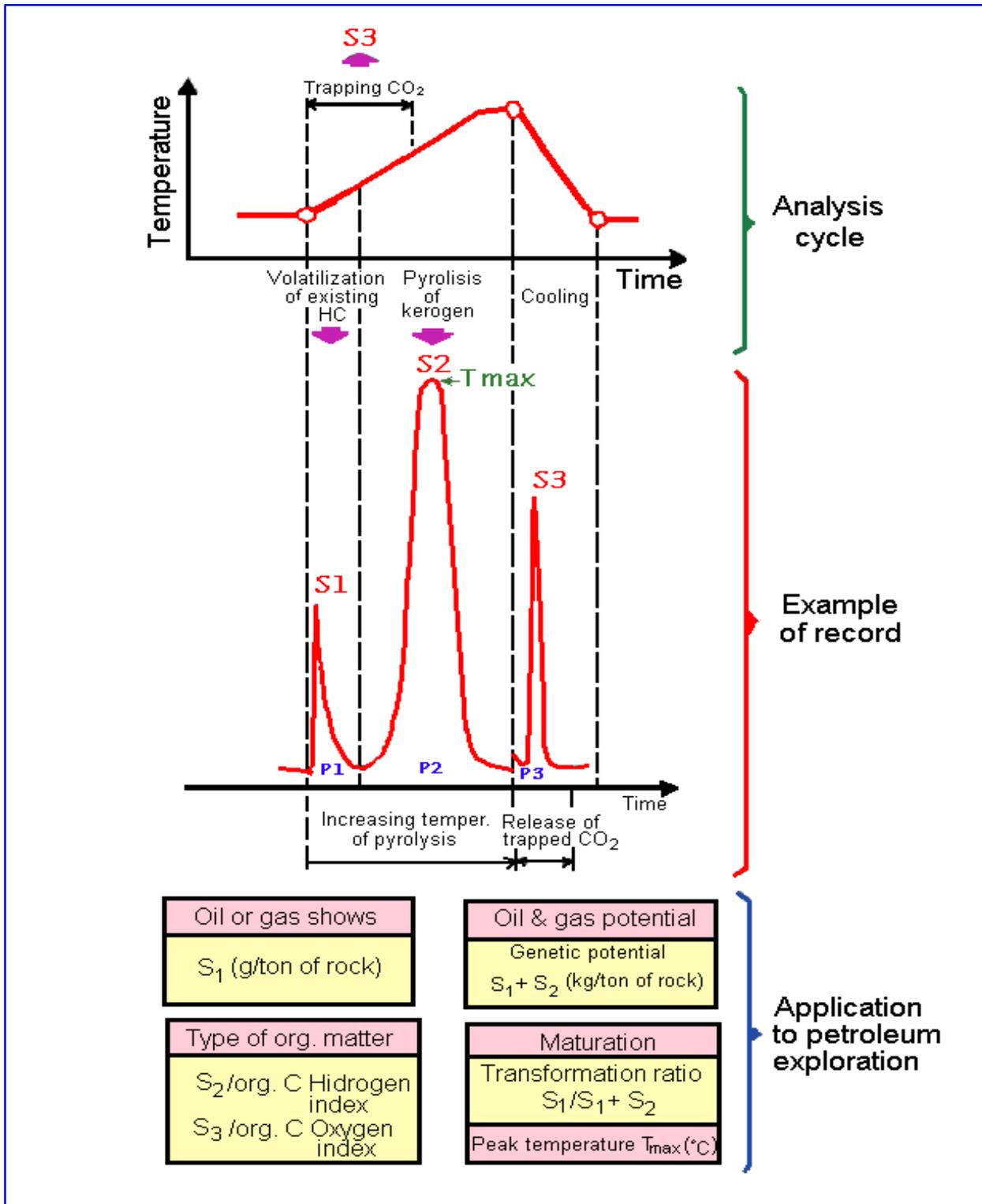


Figura 10: Ciclo de análise e exemplo do registro obtido pelo método da Pirólise Rock-Eval, Espitalié et al. (1977), Tissot & Welte (1984).

### 5.2.3 *EXTRATO ORGÂNICO*

A matéria orgânica que é extraída de um sedimento é usualmente expressa como a quantidade de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) + compostos N, S, O (moléculas de alto peso molecular com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio), em ppm ou em miligramas de extrato por grama de carbono orgânico (mg/g.C.org.). Os hidrocarbonetos que são avaliados são usualmente a fração C<sub>15</sub><sup>+</sup>, uma vez que os componentes de pesos moleculares inferiores são freqüentemente perdidos durante o procedimento analítico.

De acordo com Tissot & Welte (1984), geralmente a proporção de extrato orgânico em um sedimento antigo está entre 20 e 200 mg/g de carbono orgânico total e são dependentes da riqueza de uma rocha geradora e da presença ou não de hidrocarbonetos migrados nos sedimentos.

### 5.2.4 *CROMATOGRAFIA LÍQUIDA*

O extrato obtido pelo processo de extração por solventes orgânicos foi analisado por cromatografia em fase líquida, a qual objetiva a separação das frações de parafinas (hidrocarbonetos alifáticos), aromáticos (Hidrocarbonetos aromáticos) e compostos NSO (moléculas policíclicas de alto peso molecular com átomos de N, S e O).

O fracionamento por cromatografia líquida do extrato orgânico oferece parâmetros que podem auxiliar na interpretação da evolução térmica e do tipo de matéria orgânica que a rocha contém (Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984).

A razão de hidrocarbonetos saturados (alifáticos) para os hidrocarbonetos aromáticos e o potencial em hidrocarbonetos são uma função do tipo de matéria orgânica e estágio de evolução térmica do sedimento (Tissot & Welte, 1984). O potencial em hidrocarbonetos é normalmente expresso em miligramas por grama de carbono orgânico (mg/g C. org.) e, de acordo com Tissot & Welte (1984), os valores típicos de concentração de hidrocarbonetos em uma rocha geradora no pico de geração de óleo, estão entre 50 e 120 mg/g C. org.

### 5.2.5 INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES (BIOMARCADORES)

Em 1934, Alfred Treibs descobriu pigmentos de porfirina em folhelhos e a ligação destes compostos orgânicos com o precursor clorofila.

O termo “fósseis químicos” foi usado primeiramente por Eglinton & Calvin (1967) para descrever compostos orgânicos na geosfera cujo esqueleto carbônico sugeriria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Em 1969, Speers & Whitehead introduziram o termo “marcadores biológicos” e Calvin (1969) chamou tais compostos de “fósseis moleculares”. O termo “biomarcadores” (Seifert & Moldowan, 1981) é, atualmente, o mais usado.

A matéria orgânica sedimentar contém assembléias complexas de marcadores biológicos, os quais são compostos que têm preservado, no total ou em parte, seu esqueleto básico durante e após a diagênese, sendo um reflexo do composto precursor do organismo que contribui com a matéria orgânica ao tempo de deposição do sedimento (Eglinton, 1973).

Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Seifert, 1975).

Neste trabalho, as famílias de biomarcadores que foram estudadas são os compostos *n*-alcanos, isoprenóides, esteranos e triterpanos. Os *n*-alcanos e os compostos isoprenóides foram analisados por cromatografia gasosa (CG) e os resultados foram obtidos através de cromatogramas gasosos. Os esteranos e triterpanos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), sendo os resultados obtidos através de cromatogramas de massas. Em seguida serão descritas as principais classes de biomarcadores analisados.

### 5.2.5.1 Marcadores Biológicos acíclicos

São descritos os dois principais grupos; Alcanos normais e Isoprenóides acíclicos.

#### **Alcanos normais (*n*-alcanos)**

Alcanos normais são hidrocarbonetos acíclicos que formam uma série homóloga conforme a fórmula geral  $C_n H_{2n+2}$ , com o metano ( $CH_4$ ) sendo o primeiro da série.

A distribuição dos *n*-alcanos pode ser importante como um parâmetro ambiental, uma vez que eles podem fornecer indícios sobre sua origem biológica, mostrando, geralmente, uma distribuição desde os componentes de baixo até os de alto peso molecular (Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984).

Os parâmetros que são usualmente obtidos nos cromatogramas dos *n*-alcanos incluem a determinação da evolução térmica de rochas geradoras, o tipo de matéria orgânica e o ambiente deposicional dos sedimentos.

Bray & Evans (1961) idealizaram o índice preferencial de carbono (IPC); Phillipi (1965) e Scalan & Smith (1970) sugeriram alguns refinamentos neste método e introduziram o parâmetro de predominância ímpar-par. Tanto o IPC, como o parâmetro de predominância ímpar-par (*odd-even predominance* – OEP) representam a razão dos *n*-alcanos com números ímpares de átomos de carbono sobre os *n*-alcanos com números pares de átomos de carbono (medido na faixa do  $C_{25}$  a  $C_{33}$ ) e que pode ser usada como uma estimativa da extensão da evolução térmica. Os resultados do IPC apresentados por Bray & Evans (1961 e 1965) variam de 2 a cerca de 10 para sedimentos recentes, 1 a 3 para sedimentos antigos e aproximadamente 1 para óleos. Estes autores reconhecem que esses valores do IPC diminuía até aproximarem-se da unidade com o aumento da evolução térmica no pico de geração de óleo.

De acordo com Tissot & Welte (1984), em sedimentos recentes, os *n*-alcanos na faixa do  $C_{25}$  a  $C_{33}$  são derivados, normalmente, de matéria orgânica terrestre, enquanto os de peso molecular intermediário ( $C_{15}$  a  $C_{17}$ ) são usualmente uma indicação de matéria orgânica marinha. No entanto, deve ser tomado cuidado quando na

determinação da fonte dos alcanos normais, uma vez que, com o aumento da evolução térmica, ocorreria o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando a abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa C<sub>15</sub> a C<sub>17</sub> (Trigüis, 1996; Mello, 1992). A presença de material terrestre nos sedimentos, mesmo em pequenas proporções (aproximadamente 10%), define a distribuição dos alcanos normais (Tissot & Welte, 1984), não sendo sempre conveniente classificar a dominância de matéria orgânica terrestre baseada unicamente na distribuição dos *n*-alcanos. Além disso, Mckirdy et al (1986) mostraram que os *n*-alcanos de alto peso molecular poderiam estar relacionados às algas *Botryococcus*.

### **Isoprenóides acíclicos**

Este grupo compreende os alcanos ramificados, formados de várias combinações decorrentes da ligação de unidades isoprenos C<sub>5</sub> (Tissot & Welte, 1984), resultando nos isoprenóides regulares, com combinação “head to tail” (Bendoraitis *et al.* 1962) e isoprenóides irregulares, com ligação tipo “head to head” (De rosa *et al.* 1977; Moldowan & Seifert, 1979).

De acordo com Tissot & Welte (1984), os isoprenóides regulares, com o número de carbono variando entre C<sub>9</sub> e C<sub>40</sub>, são as formas mais comuns de ocorrer em matéria orgânica sedimentar, sendo pristano (C<sub>19</sub>) e fitano (C<sub>20</sub>) os mais abundantes. Brooks *et al.* (1969) sugeriram que pristano e fitano são formados preferencialmente do fitol (cadeia lateral da molécula de clorofila) por processo de oxidação e redução, respectivamente.

A abundância relativa da razão pristano/fitano pode indicar o ambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica (Brooks *et al.* 1969; Powell & Mckirdy, 1973; Didyk *et al.* 1978). Brooks *et al.* (1969) sugeriram que variações na razão pristano/fitano poderiam indicar flutuações no processo de oxidação durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, com altas razões pristano/fitano indicando um ambiente terrestre oxidante e baixas razões podendo ser indicativa de matéria orgânica marinha de ambiente redutor. Didyk *et al.* (1978), em seus estudos de ambiente de sedimentação óxicos e anóxicos, correlacionam a razão pristano/fitano com o ambiente

deposicional de sedimentos recentes e antigos, identificando as baixas razões pristano/fitano para os ambientes deposicionais anóxicos e as altas razões pristano/fitano para o processo oposto. Estes mesmos autores demonstraram que a razão pristano/fitano varia com o aumento da evolução térmica, ou seja, os valores devem aumentar para a principal zona de geração de óleo e, em seguida, diminuir (Albrecht *et al.* 1976). Connan (1974) também indicou que a evolução térmica permite a preservação de pristano sobre o fitano, sugerindo que a razão pristano/fitano aumente com a maturação. Posteriormente, Ten Haven *et al.* (1987) e Mello *et al.* (1988) sugeriram que a razão pristano/fitano refletiria, provavelmente, a relação entre seus precursores e a química do ambiente (salinidade da água e alcalinidade), melhor que simplesmente as condições óxicas/anóxicas de sedimentação, como proposto por Brooks *et al.* (1969) e Didyk *et al.* (1978). Lijmbach (1975) introduziu a razão pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> em óleos brutos como um indicador do ambiente deposicional de uma rocha geradora, sugerindo que quando a razão é maior que 1, o ambiente deposicional da rocha geradora deveria ser relacionado a condições de turfeira e quando a razão é menor que 1, o ambiente de deposição estaria relacionado a uma alternância de condições pantanosas e de água exposta. Didyk *et al.* (1978) observaram que em paleoambientes deposicionais com uma alta contribuição de vegetais superiores, uma baixa quantidade de  $n$ -heptadecano deveria ser esperada, em contraste a um paleoambiente verdadeiramente marinho.

#### 5.2.5.2 Marcadores Biológicos Cíclicos

São descritos aqui os dois grupos de maior interesse neste trabalho: terpanos e esteranos.

#### **Terpanos**

Os terpanos podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Em seguida será feita uma discussão do grupo mais importante neste trabalho (terpanos pentacíclicos com estrutura hopanóide).

Os hopanos são os mais comuns e os mais bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e no petróleo, sendo encontrados em bactérias e cianobactérias (Ensminger *et al.* 1974; Van Dorsselaer *et al.* 1974; Ourisson *et al.* 1979). A estrutura básica e o sistema de numeração para a série dos hopanos são mostrados na figura 11. A cadeia lateral na posição C-21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos C<sub>30</sub>, os norhopanos (C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub>) e os hopanos estendidos ou homopanos que variam de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>, sendo o membro C<sub>28</sub> menos comum (Kimble *et al.* 1974; Grantham *et al.* 1980; Rullkotter *et al.* 1983; Volkman *et al.* 1983).

Os hopanóides apresentam dois importantes íons de fragmentação, facilitando a identificação desta classe. O primeiro é o íon  $m/z$  191 formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula e o segundo fragmento é o íon  $m/z$  148 + R baseado nos anéis D e E, onde R refere-se à massa da cadeia lateral R, de forma que a relação  $m/z$  do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R. A figura 11 mostra as principais rotas de fragmentação dos hopanóides.

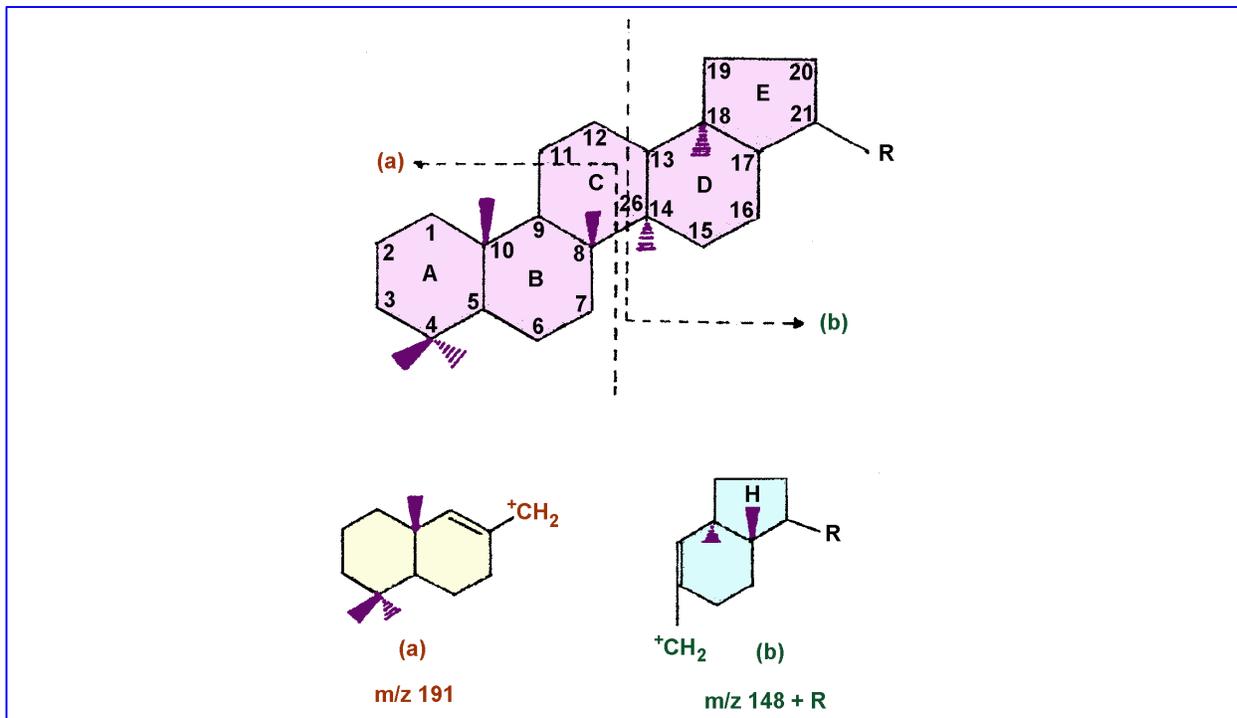


Figura 11: Esqueleto carbônico, sistema de numeração e principais rotas de fragmentação dos hopanóides.

Ensminger *et al.* (1974) tem mostrado as diferenças na distribuição dos triterpanos e terpanos pentacíclicos (hopanos) de sedimentos recentes ou antigos e aqueles dos sedimentos antigos maduros ou óleos brutos, sugerindo que tais diferenças estão relacionadas às mudanças estereoquímicas desses compostos durante a evolução térmica.

Os estereoisômeros dos hopanos e sua estabilidade durante a maturação são mostrados na figura 12. Hopanóides de organismos vivos e sedimentos imaturos geralmente exibem a estereoquímica  $17\beta(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  com somente a configuração  $22\text{R}$  estando presente nos homólogos superiores a  $\text{C}_{31}$ . Durante a diagênese, esta configuração isomeriza para as mais estáveis  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  (hopanos) e  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\alpha(\text{H})$  (moretanos), com o predomínio dos hopanos. Com o aumento da maturidade, os  $\beta\alpha$  moretanos isomerizam para os  $\alpha\beta$  hopanos como mostrado por Seifert & Moldowan (1980), em experimentos de pirólise de querogênio. Segundo Ensminger *et al.* (1974), em folhelhos maduros e óleos brutos, os hopanos com a configuração  $22\text{R}$  estão presentes com os componentes  $22\text{S}$ , em uma razão de 60/40 ( $22\text{S}/22\text{R}$ ).

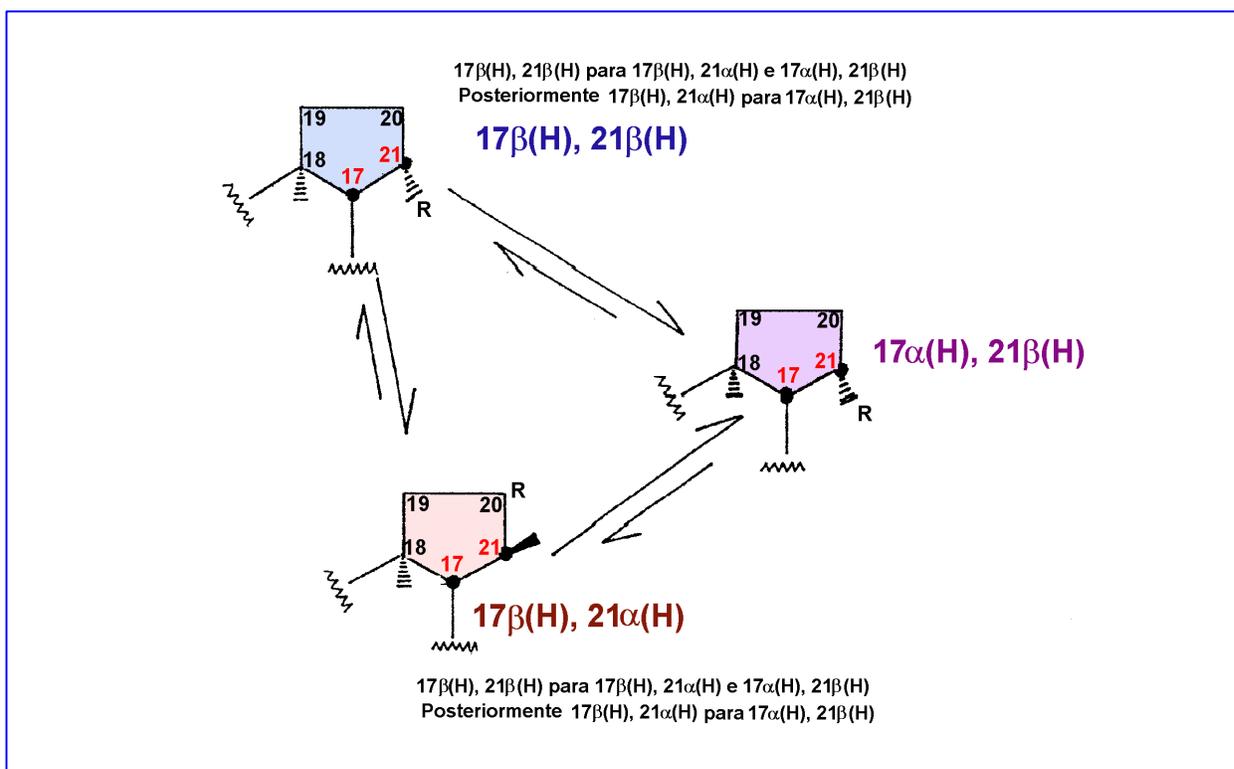


Figura 12: Principal isomerização dos hopanos (Seifert & Moldowan, 1980).

## Esteranos

Os esteranos, assim como os terpanos, são largamente usados em estudos de marcadores biológicos. Os esteranos mais comuns em rochas sedimentares e petróleos são os componentes  $C_{27} - C_{29}$ , embora componentes de menor peso molecular ( $C_{21}$  e  $C_{22}$ ) também ocorram (Huang & Meinchein, 1978; Connan *et al.* 1980; Seifert & Moldowan, 1986). Moldowan *et al.* (1985) reconheceram componentes  $C_{30}$  em alguns sedimentos e óleos de origem marinha. De Leeuw & Bass (1986) e Peakman *et al.* (1986, 1988) consideram que os esteranos são formados pela redução de esterenos. Geralmente, é assumido que os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariontes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Seifert & Moldowan, 1986; Volkman, 1986; De Leeuw & Bass, 1986). As estruturas dos esteranos compreendem os esteranos regulares, os esteranos rearranjados ou diasteranos e os 4-metil-esteranos.

A figura 13 mostra os esteranos regulares com 5 centros epiméricos, nos carbonos de número 5, 14, 17, 20 e 24, que podem sofrer rearranjos durante a maturação. Os esteranos apresentam íon  $m/z$  217 como principal fragmento, correspondendo à quebra do anel C, sendo que alguns apresentam também o íon  $m/z$  218, tais como os de configuração  $14\beta$ .

Em sedimentos imaturos, os esteranos regulares têm a mesma configuração dos precursores esteróis (Figura 14), ou seja,  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ ,  $20R$ . De acordo com Mulheirn & Ryback (1977), somente a configuração  $20R$  tem sido reconhecida em esteranos regulares imaturos. A estereoquímica  $14\beta(H)$  foi primeiramente reconhecida por Petrov *et al.* (1976) e Seifert & Moldowan (1979), os quais reconheceram que a estereoquímica  $14\beta(H)$  está presente somente para  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ ,  $20R$  e  $20S$ . Ela se encontra presente em baixa concentração em sedimentos imaturos. Uma vez que não se reconhece qualquer esteroide com aquela configuração, supõe-se que os esteranos  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$  são produtos de isomerização dos esteranos  $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  (Mackenzie *et al.* 1980), mas podem também ser derivados de precursores  $\Delta^7$ -esteroide presentes em ambientes hipersalinos (Peakman & Maxwell, 1988). Com o aumento do soterramento, existe uma elevação na abundância relativa

dos isômeros  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$  e  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\beta(\text{H})$ ,  $17\beta(\text{H})$ ,  $20\text{S}$  em relação a  $20\text{R}$ , que estabilizam com cerca de 60% da razão  $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ .

Os diasteranos são constituintes muito difundidos nos sedimentos e petróleos e ocorrem principalmente como componentes  $13\beta(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$   $20\text{R}$  e  $20\text{S}$ , ocorrendo na faixa  $\text{C}_{27}$  a  $\text{C}_{29}$ , podendo ser encontradas espécies de menor peso molecular (Ensminger *et al.* 1978).

Ensminger *et al.* (1978) reconheceram dois isômeros para os diasteranos em  $\text{C}_{27}$  à  $\text{C}_{29}$ :  $13\beta(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$  e  $13\alpha(\text{H})$ ,  $17\beta(\text{H})$ , com o primeiro sendo o constituinte principal dos diasteranos no petróleo e o último um componente de menor abundância. Sedimentos imaturos mostram um equilíbrio virtual entre  $20\text{R}$  e  $20\text{S}$  (em relação à epimerização na posição C-20), enquanto em sedimentos maduros os  $20\text{S}$  tornam-se predominantes (Mackenzie *et al.* 1980).

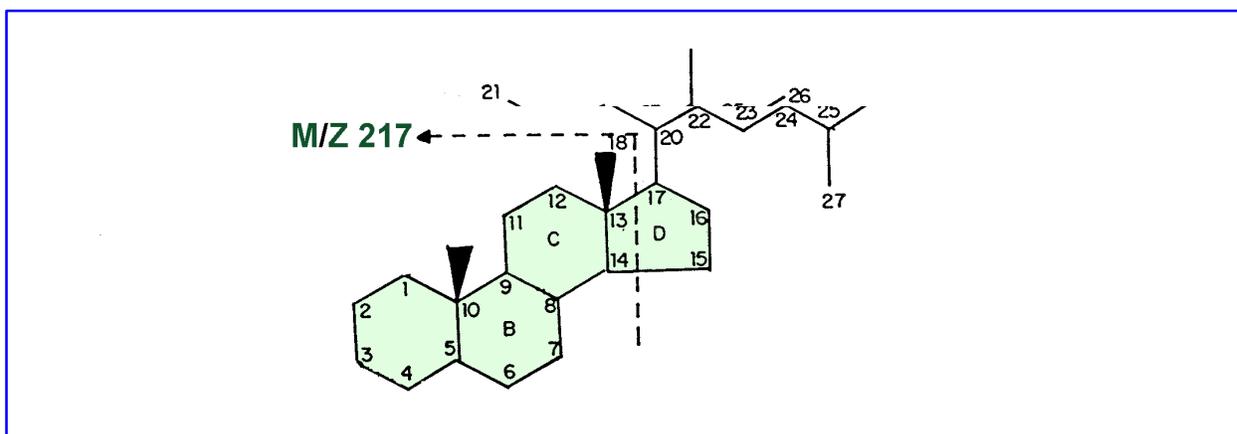


Figura 13: Esqueleto carbônico, sistema de numeração e modelo de fragmentação do íon  $m/z$  217 (Esteranos).

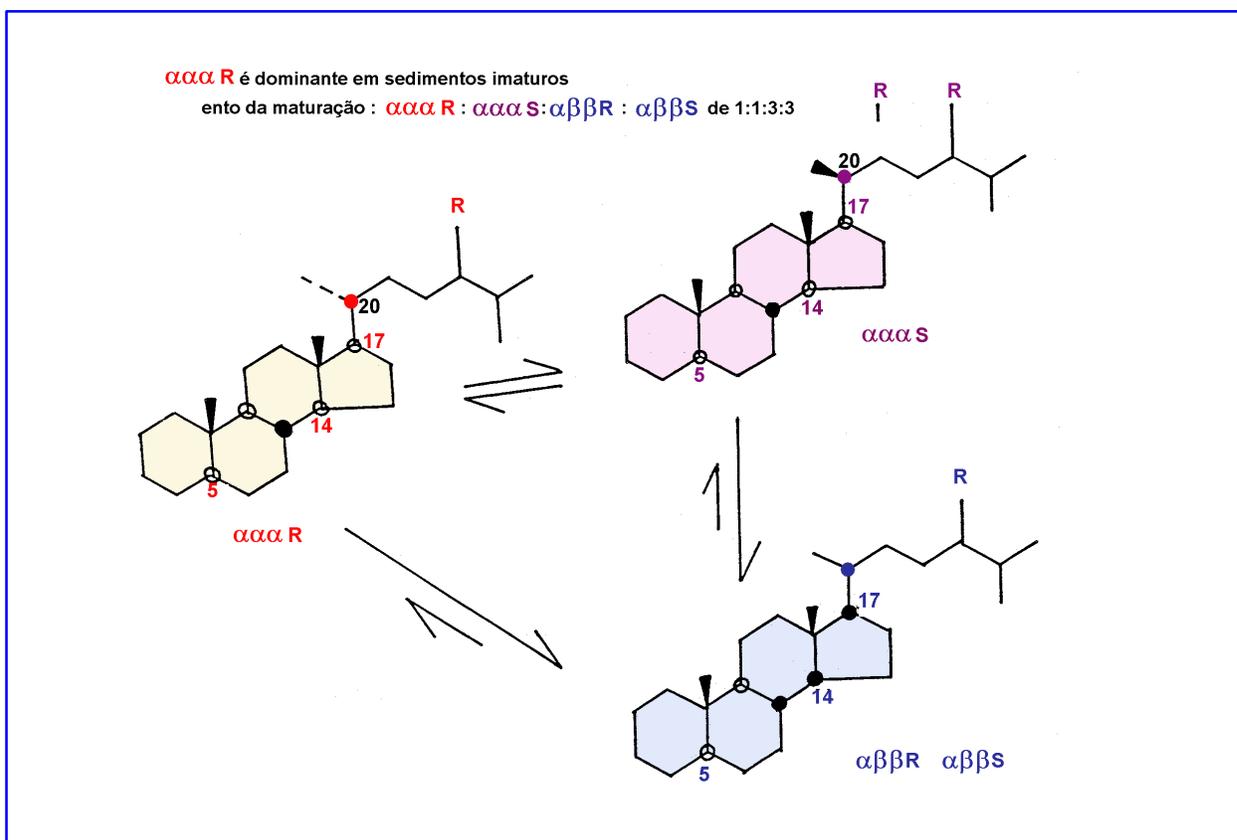


Figura 14: Principal isomerização dos 5a(H), 14a(H), 17a(H) (20R C29) esteranos (Mackenzie, 1984). A forma  $\alpha\alpha R$  é dominante na distribuição dos esteranos em sedimentos imaturos. O aumento da maturidade resulta na isomerização e aumento da quantidade dos outros isômeros em uma razão de equilíbrio para  $\alpha\alpha R : \alpha\alpha S : \alpha\beta\beta R : \alpha\beta\beta S$  de 1 : 1 : 3 : 3.

### 5.2.5.3 Parâmetros Moleculares de Maturidade

Têm sido propostas, nos últimos anos, várias medidas moleculares de maturação térmica. Mackenzie (1984) sumarizou os parâmetros moleculares orgânicos que têm sido aplicados na avaliação da evolução térmica. Anteriormente, as técnicas que foram usadas para identificar a extensão da evolução térmica em querogênios eram principalmente físicas. Medidas moleculares de maturação são baseadas no exame da matéria orgânica extraível, e na identificação de reagentes e produtos de reações químicas que são dependentes da temperatura (Mackenzie, 1984).

Os parâmetros moleculares obtidos pela análise por cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (biomarcadores), têm sido

utilizados como indicadores de maturidade por vários autores em diversos trabalhos (Seifert & Moldowan, 1978; Huang & Meinschein, 1979; Seifert *et al.* 1980; Mackenzie, 1980; Mackenzie *et al.* 1980; Seifert & Moldowan, 1981; Larcher *et al.* 1986; Brosse & Huc, 1986; Trigüis, 1986; Goossens *et al.* 1988; Mackenzie *et al.* 1988, Mendonça Filho, 1994).

### **Isomerização na posição C<sub>22</sub> em hopanos homólogos (17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) hopanos).**

A isomerização na posição C<sub>22</sub> (22R e 22S) nos hopanos (C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>) é modificada em função da evolução térmica (Ensminger *et al.* 1974, 1977). A razão 22S/22R+22S aumenta a valores superiores a 60% com a elevação da evolução térmica, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980). De acordo com Mackenzie *et al.* (1982), a isomerização na posição C<sub>22</sub> pode ser medida em cada número do carbono dos hopanos de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>. Contudo, o C<sub>31</sub> deveria ser evitado devido à possibilidade de coeluição do gamacerano com o hopano em C<sub>31</sub>, 22R sendo, provavelmente, o C<sub>32</sub>, o melhor para esta medida.

Seifert & Moldowan (1981) e Mackenzie *et al.* (1983) relatam a evolução térmica medida por parâmetros moleculares de folhelhos cretáceos do Overthrust Belt, USA, e concluem que existe uma boa concordância entre a maturidade mostrada pela reflectância da vitrinita e aquela determinada pelas razões de isomerização.

### **Isomerização nas posições C<sub>17</sub> e C<sub>21</sub> de hopanos e moretanos em C<sub>30</sub>**

De acordo com Ensminger *et al.* (1974), as estruturas dominantes de hopanóides em muitos sedimentos imaturos são normalmente 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H). Contudo, segundo Quirk *et al.* (1984), os  $\alpha\beta$  hopanos (22R) em C<sub>31</sub> e os hopanóides em C<sub>32</sub> têm sido reconhecidos nos estágios iniciais de diagênese. A estabilidade aumenta na seqüência 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H); 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H); sendo o 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) a forma mais estável no petróleo e em rochas geradoras maduras (Ensminger *et al.* 1974; Seifert & Moldowan, 1980). A razão de  $\alpha\beta$  hopanos para  $\beta\alpha$  moretanos mais  $\alpha\beta$  hopanos

( $\alpha\beta/\alpha\beta+\beta\alpha$ ) em  $C_{30}$  pode alcançar até 90 a 100% no início da geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980).

Seifert & Moldowan (1980) aplicaram a razão  $\beta\alpha$  moretanos em  $C_{30}$  em relação aos  $\alpha\beta$  hopanos em 6 amostras de uma rocha geradora não identificada que apresentava diferentes níveis de maturidade. Seus resultados indicaram que a rocha geradora madura mostrara um valor de zero e a imatura de 0,45 (45%) para a razão moretano/hopano ( $C_{29}$  e  $C_{30}$ ).

Mackenzie *et al.* (1980) apresentaram as razões de moretanos para hopanos para amostras do Folhelho Toarcian, Bacia de Paris. Os resultados mostraram um aumento na presença dos  $17\alpha(H)$  hopanos com o aumento da maturação.

Hoffmann *et al.* (1984) aplicaram as razões de isomerização nos sedimentos e óleos do Delta Mahakan, Indonésia. Os valores da razão para  $\alpha\beta$  hopanos/ $\alpha\beta$  hopanos +  $\beta\alpha$  moretanos mostraram um pequeno aumento com a profundidade, com a amostra mais madura dando um valor de 93% e os resultados da isomerização para as amostras de óleo variando entre 84 e 86%.

Trigüis (1986) aplica as razões de isomerização nas posições  $C_{17}$  e  $C_{21}$  de hopanos e moretanos em  $C_{30}$  em amostras das formações Irati, Palermo e Rio Bonito (Bacia do Paraná, Brasil). Os resultados indicaram que as rochas analisadas apresentaram valores, para essa razão de isomerização, variando de 81 a 100%, 63 a 91% e 66 a 88%, respectivamente para as amostras das formações citadas a cima.

### **Razão do $17\alpha(H)$ Trisnorhopano (Tm) para $18\alpha(H)$ trisnorneohopano (Ts) – Tm/Ts**

O trisnorneohopano (Ts) é mais resistente à degradação termal do que o trisnorhopano (Tm) (Seifert & Moldowan, 1978). Com isso, espera-se que os valores da razão Tm/Ts diminuam com a evolução térmica.

A razão Tm/Ts foi estabelecida como um parâmetro típico de maturidade por Seifert & Moldowan (1980). Posteriormente, Palacas *et al.* (1984), Trigüis (1986) e Mello (1988) observaram a influência do tipo de material orgânico nessa razão e Seifert & Moldowan (1986) atentaram para o cuidado que deve ser tomado quando da aplicação

desta razão como parâmetro de maturidade, uma vez que a razão  $T_m/T_s$  também é controlada pelo material fonte e matriz mineral.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Petrografia Orgânica

#### 6.1.1 COMPOSIÇÃO ORGÂNICA

A qualidade da matéria orgânica foi determinada através de observações em lâminas organopalinológicas utilizando microscópio de luz branca transmitida (Zeiss e Hund) e ultravioleta/azul incidente (Zeiss).

#### **Paraná – Sondagem RN 16/96**

O resultado da composição orgânica das amostras coletadas no testemunho RN 16/96 está expresso na tabela III, no diagrama ternário (Figura 15) e no gráfico mostrando a variação da composição orgânica com a profundidade (Figura 16). As amostras apresentaram, no geral, um predomínio de matéria orgânica amorfa (com valores percentuais variando de 5 a 100%, com média aritmética de 64,8% e desvio padrão de 36,4%) em relação à matéria orgânica lenhosa (com valores variando de 0 a 70%, com média percentual de 26,3% e desvio padrão de 25%) e ao material liptinítico (com valores percentuais entre 0 e 45%, com média aritmética de 8,9% e desvio padrão de 13,4%).

Nas amostras coletadas no intervalo 47,50 m – 52,98 m (amostras IR-PR-03, IR-PR-07, IR-PR-10, IR-PR-13 e IR-PR-16) verificou-se um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 50 a 95%, com média aritmética de 83,6% e desvio padrão de 19,2%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 5 a 50%, com média aritmética de 15% e desvio padrão de 19,7%) e ao material liptinítico (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 1,4% e desvio padrão de 2,1%).

As amostras coletadas no intervalo 52,98 m – 56,61 m (amostras IR-PR-20, IR-PR-24, IR-PR-27 e IR-PR-30) apresentaram um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 85 a 100%, com média aritmética de 92,5% e desvio padrão de 6,4%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 0 a 15%, com média aritmética de

7,5% e desvio padrão de 6,4%). Neste intervalo não foi constatada a presença de material liptinítico.

Nas amostras coletadas no intervalo 56,61 m – 59,53 m (amostras IR-PR-33 e IR-PR-39) foi constatado um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 79 a 99%, com média aritmética de 89% e desvio padrão de 14,1%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 1 a 20%, com média aritmética de 10,5% e desvio padrão de 13,4%) e ao material liptinítico (variando de 0 a 1%, com média aritmética de 0,5% e desvio padrão de 0,7%).

As amostras coletadas no intervalo 59,53 m – 63,96 m (amostras IR-PR-44, IR-PR-46, IR-PR-50 e IR-PR-52) apresentaram um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 60 a 95%, com média aritmética de 80% e desvio padrão de 18%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 5 a 35%, com média aritmética de 16,7% e desvio padrão de 16,1%) e ao material liptinítico (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 3,3% e desvio padrão de 2,9%) com exceção da amostra IR-PR-50 (40% de matéria orgânica amorfa, 5% de matéria orgânica liptinítica e 55% de material lenhoso).

Na amostra IR-PR-55 ocorreu um predomínio de matéria orgânica lenhosa (70%) em relação à matéria orgânica liptinítica (25%) e a matéria orgânica amorfa (5%). Já na amostra IR-PR-59 ocorre o predomínio de matéria orgânica liptinítica (Estampa 3.a e 3.b) (45%) em relação à matéria orgânica lenhosa (30%) e a matéria orgânica amorfa (25%). Essas duas amostras foram coletadas no intervalo 63,96 m – 74,53 m.

Já nas amostras coletadas no intervalo 74,53 m – 88,19 m (amostras IR-PR-60, IR-PR-61 e IR-PR-62) verificou-se um predomínio de matéria orgânica lenhosa (Estampa 2.c, 2.d e 6) (variando de 60 a 70%, com média aritmética de 65% e desvio padrão de 5%), em relação à matéria orgânica liptinítica (variando de 25 a 30%, com média aritmética de 28,3% e desvio padrão de 2,9%) e a matéria orgânica amorfa (variando de 5 a 10%, com média aritmética de 6,7% e desvio padrão de 2,9%).

Em todas as lâminas analisadas foi observada matéria orgânica amorfa em forma de grumos, por vezes muito densos, com coloração variando do amarelo claro a preto (Estampa 2.e, 2.f, 4.a e 4.b). A matéria orgânica liptinítica está representada por esporomorfos (Estampa 4.a e 4.b) (esporos e grãos de pólen mono e bissacados), por vezes muito degradada, algas do gênero *Botryococcus* (Estampa 2.a, 2.b, 5.a e 5.b)

(exibindo colônias e estruturas internas) e Acritarcha (Estampa 5.c, 5.d, 5.e e 5.f). Já a matéria orgânica lenhosa está representada por fragmentos irregulares, com contornos bem nítidos angulares a subangulares e apresentando, em alguns casos, estruturação interna (Estampa 6).

Tabela III: *Composição Orgânica das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).*

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	Lenhosa(%)	Lipitínica(%)	Amorfa(%)
IR-PR-01	47,50	Folh. Oleí.	2,04			
IR-PR-02	47,90	Folh. Oleí.	8,41			
IR-PR-03	48,50	Folh. Oleí.	8,66*	5	1	94
IR-PR-04	48,60	Folh. Oleí.	10,13			
IR-PR-05	49,00	Folh. Oleí.	9,22			
IR-PR-06	49,40	Folh. Oleí.	10			
IR-PR-07	49,50	Folh. Oleí.	8,12*	5	0	95
IR-PR-08	49,70	Folh. Oleí.	8,89			
IR-PR-09	50,25	Folh. Oleí.	9,43			
IR-PR-10	50,50	Folh. Oleí.	5,86*	50	0	50
IR-PR-11	50,75	Folh. Oleí.	5,28			
IR-PR-12	51,20	Folh. Oleí.	3,24			
IR-PR-13	51,50	Folh. Oleí.	5,39*	5	1	94
IR-PR-14	51,75	Folh. Oleí.	3,3			
IR-PR-15	52,15	Folh. Oleí.	4,29			
IR-PR-16	52,50	Folh. Oleí.	5,12*	10	5	85
IR-PR-17	52,55	Folh. Oleí.	4,84			
IR-PR-18	52,95	Folh. Oleí.	3,71			
IR-PR-19	53,35	Marga	1,77			
IR-PR-20	53,50	Marga	1,74*	0	0	100
IR-PR-21	53,75	Marga	3,24			
IR-PR-22	54,15	Marga	1,93			
IR-PR-23	54,50	Marga	2,12			
IR-PR-24	54,55	Marga	5,43*	5	0	95
IR-PR-25	54,95	Marga	3,17			
IR-PR-26	55,35	Marga	3,34			
IR-PR-27	55,50	Marga	6,16*	15	0	85
IR-PR-28	55,75	Marga	4,1			
IR-PR-29	56,15	Marga	6,35			
IR-PR-30	56,50	Marga	6,93*	10	0	90
IR-PR-31	56,55	Marga	2,75			
IR-PR-32	56,95	Siltito	1,92			
IR-PR-33	57,35	Siltito	1,76*	20	1	79
IR-PR-34	57,75	Siltito	1,13			
IR-PR-35	58,10	Siltito	0,98			
IR-PR-36	58,50	Siltito	2,30			
IR-PR-37	58,90	Siltito	9,74			
IR-PR-38	59,40	Siltito	8,72			
IR-PR-39	59,50	Siltito	5,57*	1	0	99

IR-PR-40	59,80	Folh. Oleí.	17,34			
IR-PR-41	60,00	Folh. Oleí.	13,44			
IR-PR-42	60,20	Folh. Oleí.	2,12			
IR-PR-43	60,50	Folh. Oleí.	17,33			
IR-PR-44	60,60	Folh. Oleí.	1,30*	5	0	95
IR-PR-45	61,00	Folh. Oleí.	6,51			
IR-PR-46	61,40	Folh. Oleí.	3,17*	10	5	85
IR-PR-47	61,80	Folh. Oleí.	2,82			
IR-PR-48	62,00	Folh. Oleí.	3,14			
IR-PR-49	62,20	Folh. Oleí.	2,77			
IR-PR-50	62,60	Folh. Oleí.	2,66*	55	5	40
IR-PR-51	63,00	Folh. Oleí.	2,76			
IR-PR-52	63,40	Marga	2,40*	35	5	60
IR-PR-53	63,80	Folh. Oleí.	3,76			
IR-PR-54	64,20	Marga	1,29			
IR-PR-55	64,60	Marga	3,48*	70	25	5
IR-PR-56	64,80	Marga	2,06			
IR-PR-57	65,20	Marga	2,20			
IR-PR-58	65,60	Marga	1,19			
IR-PR-59	67,30	Marga	3,24*	30	45	25
IR-PR-60	78,90	Siltito	0,75*	60	30	10
IR-PR-61	83,50	Siltito	0,61*	65	30	5
IR-PR-62	87,30	Siltito	0,54*	70	25	5

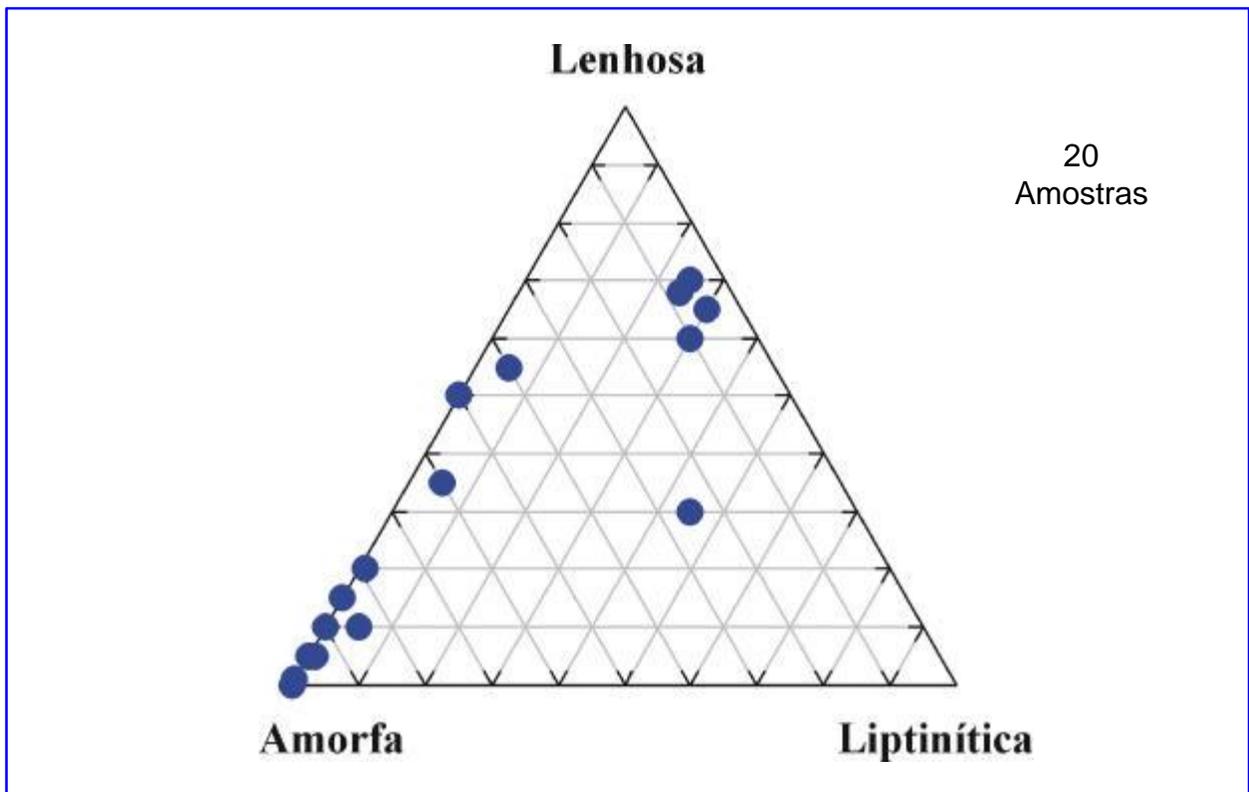


Figura 15: Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

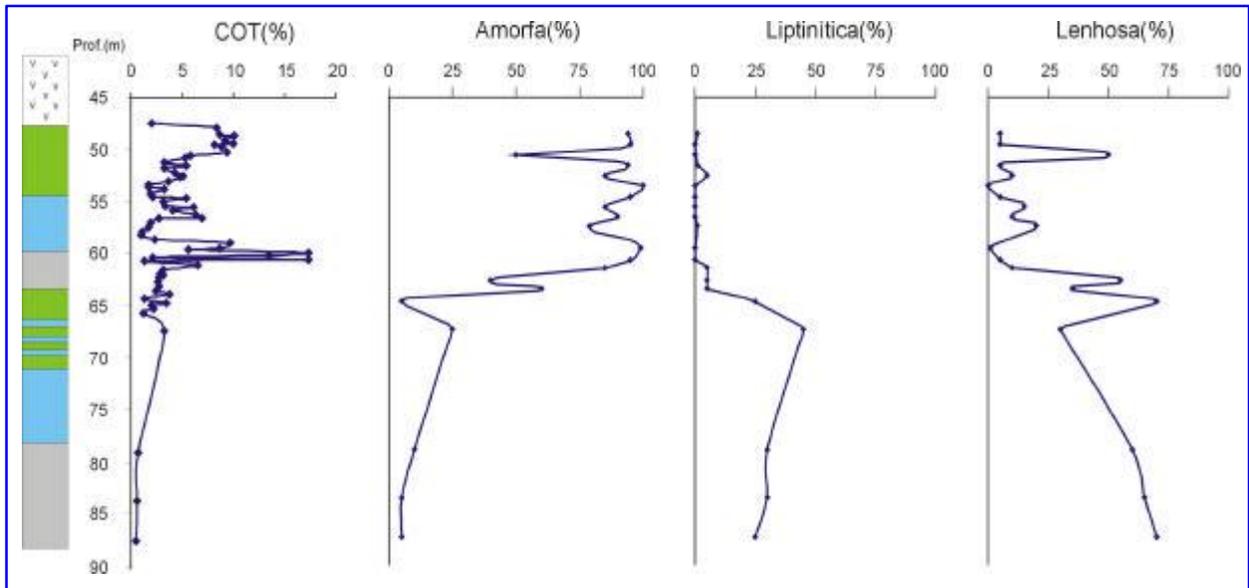


Figura 16: Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica e o teor de Carbono Orgânico Total, das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96), com a profundidade.

### Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19

O resultado da composição orgânica, das amostras coletadas no testemunho 5-CA-73-RS-19, está expresso na tabela IV, no gráfico ternário (Figura 17) e no gráfico que mostra a variação da composição orgânica com a profundidade (Figura 18). Nessas amostras constatou-se um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 70 a 80%, com média aritmética de 78% e desvio padrão de 4,5%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 15 a 25%, com média aritmética de 17% e desvio padrão de 4,5%) e a liptínica (5%), exceto na amostra IR-RS-06, onde se observou um predomínio de material lenhoso (50%) sobre o material amorfo (45%) e liptínico (5%).

A matéria orgânica amorfa apresenta-se de forma granular, em grumos densos, queimados, com colorações escurecidas. O material liptínico está representado por esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e cutinitas (cutículas) bastante fragmentados e escurecidos. A matéria orgânica lenhosa aparece em fragmentos irregulares, angulosos a subarredondados. Foi observada a presença de betume sólido, sendo comum em quase todas as lâminas.

Tabela IV: Composição Orgânica das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	Lenhosa(%)	Liptinítica(%)	Amorfa(%)
IR-RS-01	206,59	Fol.Oleig	25	5	70
IR-RS-02	207,3	Fol.Oleig	15	5	80
IR-RS-03	207,53	Siltito	15	5	80
IR-RS-04	207,8	Fol.Oleig	15	5	80
IR-RS-05	208,11	Fol.Oleig	15	5	80
IR-RS-06	208,39	Fol.Oleig	50	5	45

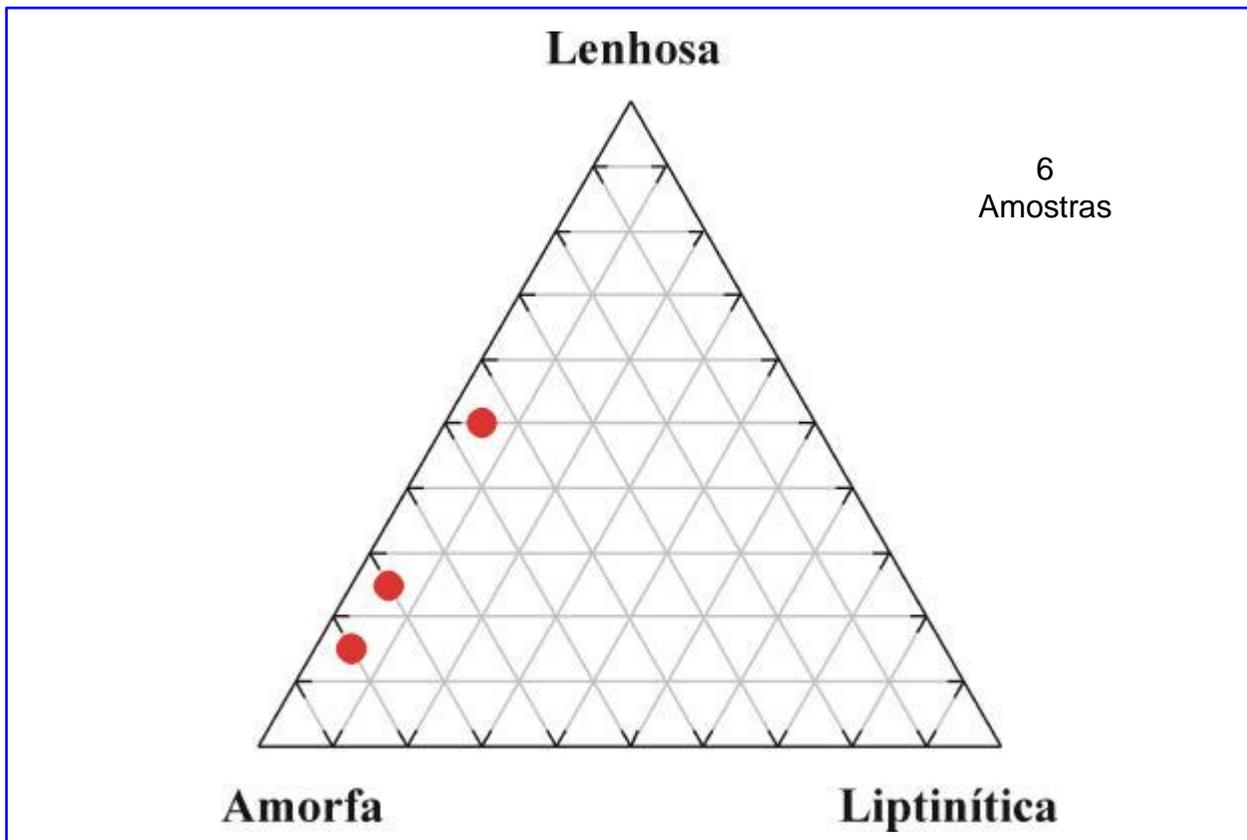


Figura 17: Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

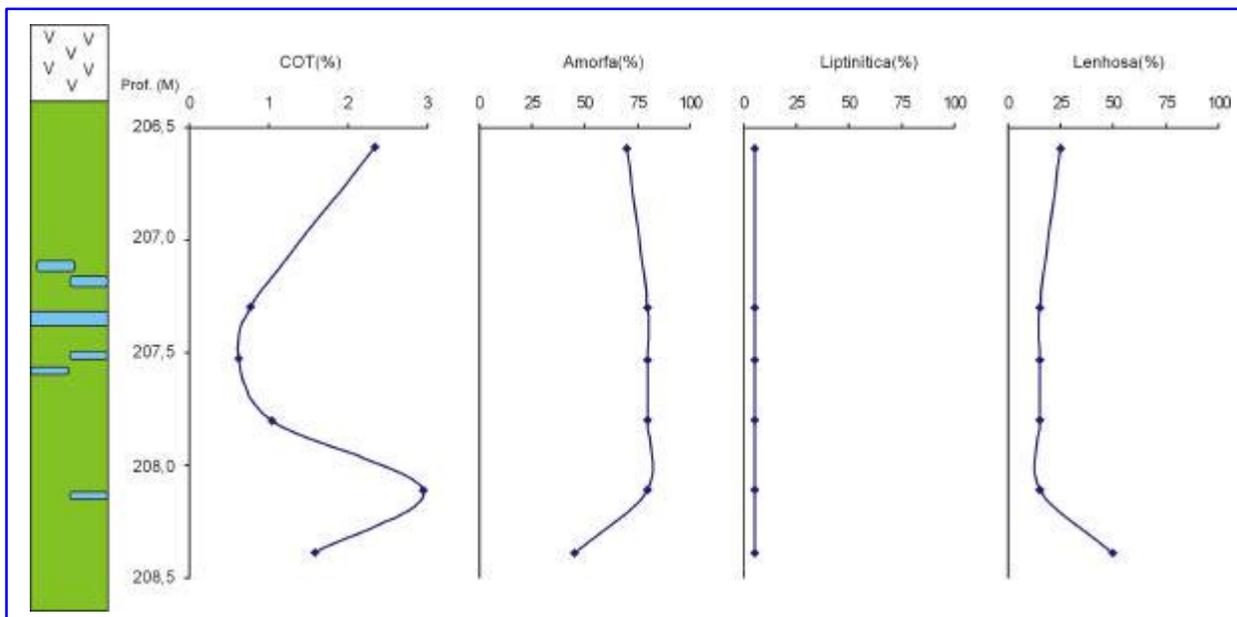


Figura 18: Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica e do teor de COT, das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19), com a profundidade.

### Goiás – Afloramento SUC

O resultado da composição orgânica das amostras coletadas no afloramento da Pedreira Sugal está expresso na tabela V, no gráfico ternário (Figura 19) e no gráfico que mostra a variação da composição orgânica com a profundidade (Figura 20). As amostras apresentaram, no geral, um predomínio de matéria orgânica amorfa (com valores percentuais entre 0 e 100%, valor médio percentual de 75,3% e desvio padrão de 24,6%) em relação à matéria orgânica lenhosa (com valores percentuais entre 0 e 50%, valor médio percentual de 12,1% e desvio padrão de 10,9%) e ao material liptínico (com valores percentuais entre 0 e 90%, valor médio percentual de 12,6% e desvio padrão de 22,4%).

Nas amostras coletadas no intervalo 0 m – 0,45 m (amostras IR-GO-01 e IR-GO-03) verificou-se um predomínio da matéria orgânica amorfa (variando de 55 a 95%, com média aritmética de 80% e desvio padrão de 21,8%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 5 a 40%, com média aritmética de 16,7% e desvio padrão de 20,2%) e ao material liptínico (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 3,3% e desvio padrão de 2,9%).

As amostras coletadas no intervalo 0,45 m – 0,70 m (amostras IR-GO-04 e IR-GO-05) apresentaram um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 85 a 90%, com média aritmética de 87,5% e desvio padrão de 3,5%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 5 a 10%, com média aritmética de 7,5% e desvio padrão de 3,5%) e ao material liptinítico (5%)

Nas amostras coletadas no intervalo 0,70 m – 1,45 m (amostras IR-GO-06 a IR-GO-12) foi constatado um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 50 a 90%, com média aritmética de 76,3% e desvio padrão de 15,8%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 1 a 50%, com média aritmética de 20,1% e desvio padrão de 16,1%) e ao material liptinítico (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 3,6% e desvio padrão de 2,4%).

No intervalo 1,45 m – 1,85 m (amostras IR-GO-13 a IR-GO-17) as amostras apresentaram um predomínio de matéria orgânica amorfa (variando de 80 a 100%) em relação à matéria orgânica liptinítica (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 4% e desvio padrão de 2,2%) e ao material lenhoso (variando de 0 a 15%, com média aritmética de 6% e desvio padrão de 5,5%).

No intervalo 1,85 m – 1,95 m foi coletada somente uma amostra (amostra IR-GO-18), apresentando um predomínio da matéria orgânica amorfa (90%) em relação à matéria orgânica lenhosa (5%) e ao material liptinítico (5%).

No intervalo 1,95 m – 2,30 m foi coletada somente uma amostra (amostra IR-GO-19), apresentando um predomínio da matéria orgânica amorfa (80%) em relação à matéria orgânica lenhosa (15%) e ao material liptinítico (5%).

No intervalo 2,30 m – 2,55 m foi coletada somente uma amostra (amostra IR-GO-20), apresentando um predomínio de matéria orgânica amorfa (90%) em relação à matéria orgânica lenhosa (5%) e ao material liptinítico (5%).

Nas amostras coletadas no intervalo 2,55 m – 3,05 m (amostras IR-GO-21 e IR-GO-22) foi observado um predomínio da matéria orgânica amorfa (variando de 80 a 85%, com média aritmética de 82,5% e desvio padrão de 3,5%) em relação ao material lenhoso (variando de 10 a 15%, com média aritmética de 12,5% e desvio padrão de 3,5%) e ao material liptinítico (5%).

Nas amostras coletadas no intervalo 3,05 m – 4,05 m (amostras IR-GO-23 a IR-GO-25) foi constatado um predomínio da matéria orgânica amorfa (variando de 70 a

90%, com média aritmética de 80% e desvio padrão de 10%) em relação ao material lenhoso (variando de 5 a 25%, com média aritmética de 15% e desvio padrão de 10%) e ao material liptinítico (5%).

No intervalo 4,45 m – 4,75 m foi coletada somente a amostra IR-GO-26, que apresentou um predomínio da matéria orgânica amorfa (65%) em relação ao material lenhoso (25%) e ao material liptinítico (10%).

No intervalo 5,05 m - 5,40 m foi coletada a amostra IR-GO-27, que apresentou um predomínio da matéria orgânica amorfa (85%) em relação ao material liptinítico (10%) e ao material lenhoso (5%).

No intervalo 5,55 m – 6,20 m foi coletada somente a amostra IR-GO-28, que demonstrou um predomínio da matéria orgânica amorfa (85%) em relação ao material liptinítico (10%) e ao material lenhoso (5%).

Na amostra IR-GO-29, que foi coletada no intervalo 6,20 m – 6,70 m, foi observado um predomínio da matéria orgânica amorfa (90%) em relação ao material lenhoso (5%) e ao material liptinítico (5%).

No intervalo 6,70 m - 7,80 m foi coletada a amostra IR-GO-30, que apresentou um predomínio do material liptinítico (Estampa 3.c e 3.d) (85%) em relação à matéria orgânica amorfa (10%) em e ao material lenhoso (5%).

No intervalo 7,80 m – 8,05 m foi coletada somente a amostra IR-GO-31, que demonstrou um predomínio da matéria orgânica amorfa (50%) em relação ao material liptinítico (35%) e ao material lenhoso (15%).

Nas amostras coletadas no intervalo 8,05 m – 12,80 m (amostras IR-GO-32 a IR-GO-36) verificou-se um predomínio da matéria orgânica amorfa (85%) em relação à matéria orgânica liptinítica (10%) e ao material lenhoso (5%), exceto as amostras IR-GO-32 e IR-GO-36, que apresentam um predomínio de matéria orgânica liptinítica (variando de 75 a 90%, com média aritmética de 82,5% e desvio padrão de 10,6%) em relação à matéria orgânica lenhosa (variando de 10 a 20%, com média aritmética de 15% e desvio padrão de 7,1%) e a matéria orgânica amorfa (variando de 0 a 5%, com média aritmética de 2,5% e desvio padrão de 3,5%).

Em todas as lâminas analisadas foi observada matéria orgânica amorfa em forma de grumos, por vezes muito densos, com coloração variando do amarelo claro a preto (Estampa 3.f). A matéria orgânica liptinítica está representada por esporomorfos

(Estampa 3.e) (esporos e grãos de pólen mono e bissacados), por vezes muito degradada, algas do gênero *Botryococcus* (exibindo colônias e estruturas internas). Já a matéria orgânica lenhosa está representada por fragmentos irregulares, com contornos bem nítidos angulares a subangulares e apresentando, em alguns casos, estruturação interna.

Foi constatada a presença de betume sólido nas amostras IR-GO-26, IR-GO-27, IR-GO-28, IR-GO-29, IR-GO-30, IR-GO-31, IR-GO-32, IR-GO-33, IR-GO-34, IR-GO-35 e IR-GO-36 (Estampa 1).

Tabela V: *Composição Orgânica das amostras de Goiás (afloramento da Pedreira Socal).*

Amostra	Prof.(m)	Litologia	Lenhosa(%)	Lipitínica(%)	Amorfa(%)
IR-GO-01	0,08	Folhelho	40	5	55
IR-GO-02	0,22	Calcário	5	0	95
IR-GO-03	0,28	Folhelho	5	5	90
IR-GO-04	0,48	Calcário	10	5	85
IR-GO-05	0,68	Calcário	5	5	90
IR-GO-06	0,72	Folhelho	20	5	75
IR-GO-07	0,75	Calcário	25	5	70
IR-GO-08	0,95	Calcário	25	5	70
IR-GO-09	1,09	Folhelho	15	5	80
IR-GO-10	1,18	Calcário	5	5	90
IR-GO-11	1,32	Calcário	50	0	50
IR-GO-12	1,37	Folhelho	1	0	99
IR-GO-13	1,47	Calcário	0	0	100
IR-GO-14	1,53	Folhelho	5	5	90
IR-GO-15	1,65	Calcário	5	5	90
IR-GO-16	1,75	Calcário	15	5	80
IR-GO-17	1,82	Folhelho	5	5	90
IR-GO-18	1,92	Calcário	5	5	90
IR-GO-19	2,02	Folhelho	15	5	80
IR-GO-20	2,42	Calcário	5	5	90
IR-GO-21	2,75	Folhelho	10	5	85
IR-GO-22	2,85	Folhelho	15	5	80
IR-GO-23	3,10	Dolomito	25	5	70
IR-GO-24	3,40	Dolomito	15	5	80
IR-GO-25	3,85	Dolomito	5	5	90
IR-GO-26	4,50	Dolomito	25	10	65
IR-GO-27	5,30	Dolomito	5	10	85
IR-GO-28	5,85	Dolomito	5	10	85
IR-GO-29	6,40	Dolomito	5	5	90
IR-GO-30	6,85	Dolomito	5	85	10
IR-GO-31	7,85	Dolomito	15	35	50
IR-GO-32	8,85	Dolomito	20	75	5

IR-PR-33	9,85	Dolomito	5	10	85
IR-GO-34	10,85	Dolomito	5	10	85
IR-GO-35	11,85	Dolomito	5	10	85
IR-GO-36	12,70	Dolomito	10	90	0

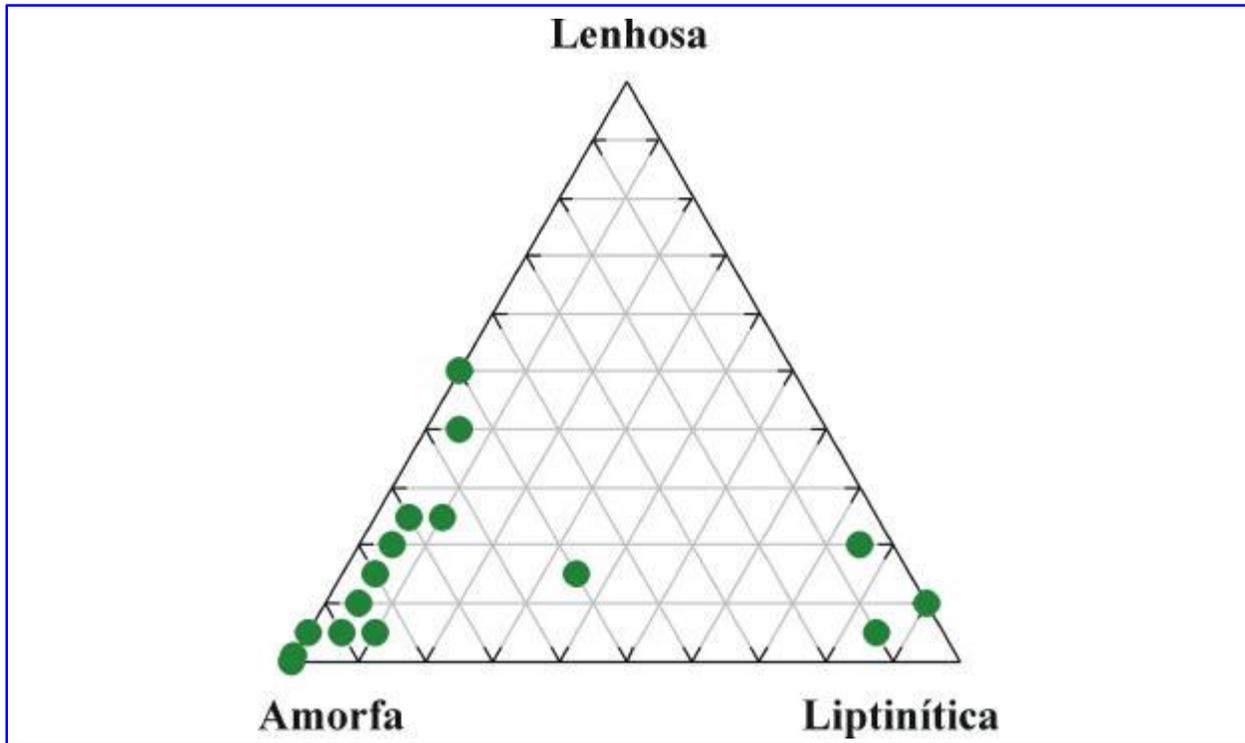


Figura 19: *Diagrama ternário mostrando a Composição Orgânica das amostras de Goiás (Afloramento Suc).*

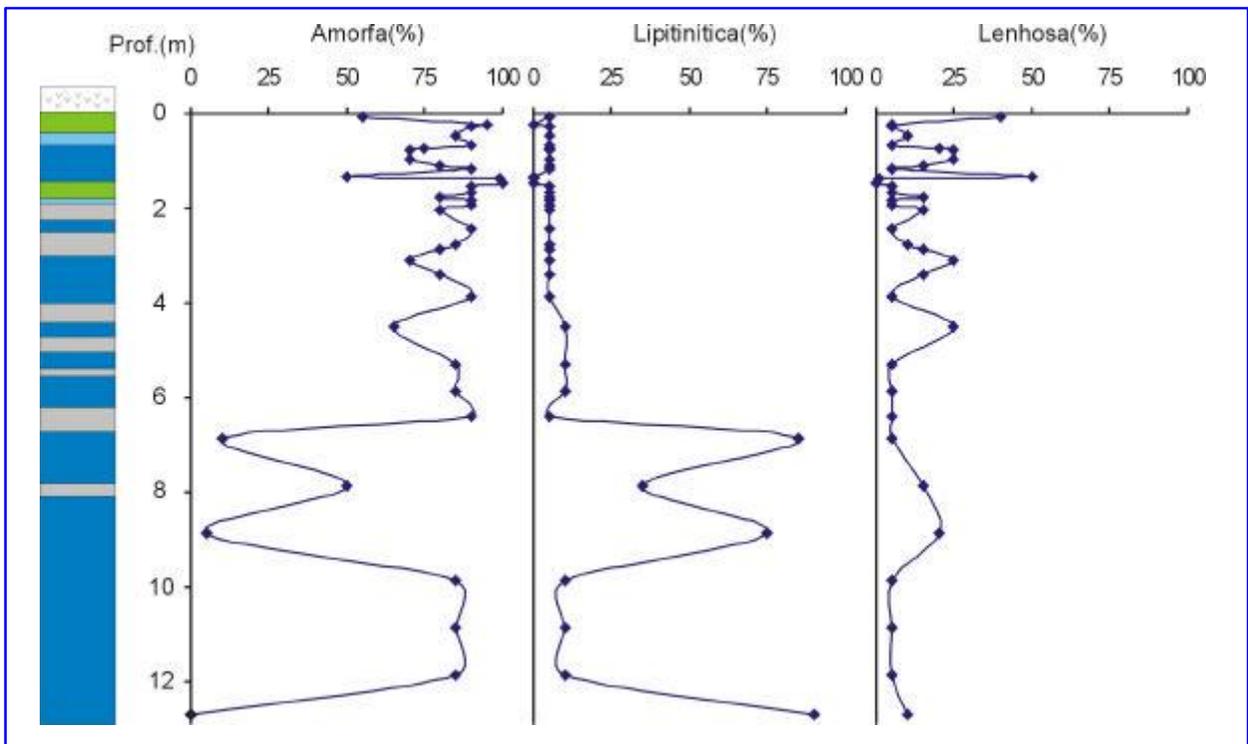


Figura 20: Gráfico mostrando a variação da Composição Orgânica, das amostras de Goiás (Afloramento Suc), com a profundidade.

### 6.1.2 MATURIDADE TÉRMICA

O grau de evolução térmica das amostras pode ser obtido pelo Índice de Coloração de Esporos (ICE) e pelo Poder Refletor da Vitrinita (%Ro).

O ICE foi aplicado em esporos e grãos de pólen. Para cada amostra procurou-se determinar a cor de maior número de indivíduos possível, estabelecendo de um modo geral, como índice da amostra, a cor predominante. Foi utilizado o padrão de ICE da Robertson Research International Group.

Os resultados de %Ro representam a análise reflectométrica em vitrinitas, realizadas em “plugs” de concentrado de querogênio.

## Paraná – Sondagem RN 16/96

Os resultados de ICE apresentaram uma grande variação de coloração, desde amarelo (índice 3 a 3,5) até o preto (índice 10), a qual está expressa na tabela VI e no gráfico mostrando a variação do ICE com a profundidade (Figura 21).

Na tabela da Figura 9, que correlaciona os valores dos parâmetros ópticos de maturação (ICE e %Ro) para razões de aquecimento constante, a janela de geração de óleo (zona madura), no Permiano Superior, encontra-se entre os valores de ICE de 4,0 a 8,0, no processo natural de aumento de temperatura, em consequência do aumento da profundidade de soterramento. O valor de ICE de 4,0 corresponde razoavelmente bem com o valor calculado para o início da geração de óleo por Connan (1974), Philippi (1965) e Hunt (1979).

Levando-se em consideração esses valores, foi constatada a ocorrência das zonas imatura, madura e supermatura no testemunho RN 16/96. As amostras IR-PR-03, IR-PR-07, IR-PR-10, IR-PR-13, IR-PR-16, IR-PR-20, IR-PR-24, IR-PR-27, IR-PR-30, IR-PR-33, IR-PR-39, IR-PR-44 e IR-PR-46 estão situadas na zona supermatura (Estampa 4.c) (ICE maior que 8), as amostras IR-PR-50, IR-PR-52 e IR-PR-55 encontram-se na zona madura (Estampa 4.d e 4.e) (ICE entre 4 e 8), já as amostras IR-PR-59, IR-PR-60, IR-PR-61 e IR-PR-62 situam-se na zona imatura (Estampa 4.f) (ICE menor que 4).

Já os resultados de Ro(%) apresentaram valores variando entre 0,44% a 1,29%, expressos na tabela VI e no gráfico que mostra a variação do Ro (%) com a profundidade (Figura 21), indicando a presença de três zonas de maturação térmica. As amostras IR-PR-03, IR-PR-10 e IR-PR-24 encontram-se na zona supermatura ( $> 1,0$  %Ro), as amostras IR-PR-44, IR-PR-50 e IR-PR-55 situam-se na zona madura (0,5 a 1,0 %Ro), o restante das amostras encontra-se na zona imatura ( $< 0,5$  %Ro), com exceção da amostra IR-PR-61 (0,55 %Ro). A figura 21 mostra a correlação entre os valores de ICE e %Ro, mostrando que os dois parâmetros de maturidade apresentam uma certa coerência (Figura 21).

Tabela VI: Resultado do Índice de Coloração de Esporos, Poder Refletor da Vitrinita e COT (Carbono Orgânico Total) das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	ICE	Ro(%)
IR-PR-01	47,50	Folh. Oleí.	2,04		
IR-PR-02	47,90	Folh. Oleí.	8,41		
IR-PR-03	48,50	Folh. Oleí.	8,66*	10	1,06
IR-PR-04	48,60	Folh. Oleí.	10,13		
IR-PR-05	49,00	Folh. Oleí.	9,22		
IR-PR-06	49,40	Folh. Oleí.	10		
IR-PR-07	49,50	Folh. Oleí.	8,12*	10	
IR-PR-08	49,70	Folh. Oleí.	8,89		
IR-PR-09	50,25	Folh. Oleí.	9,43		
IR-PR-10	50,50	Folh. Oleí.	5,86*	10	1,29
IR-PR-11	50,75	Folh. Oleí.	5,28		
IR-PR-12	51,20	Folh. Oleí.	3,24		
IR-PR-13	51,50	Folh. Oleí.	5,39*	10	
IR-PR-14	51,75	Folh. Oleí.	3,3		
IR-PR-15	52,15	Folh. Oleí.	4,29		
IR-PR-16	52,50	Folh. Oleí.	5,12*	10	
IR-PR-17	52,55	Folh. Oleí.	4,84		
IR-PR-18	52,95	Folh. Oleí.	3,71		
IR-PR-19	53,35	Marga	1,77		
IR-PR-20	53,50	Marga	1,74*	10	
IR-PR-21	53,75	Marga	3,24		
IR-PR-22	54,15	Marga	1,93		
IR-PR-23	54,50	Marga	2,12		
IR-PR-24	54,55	Marga	5,43*	9,5	1,01
IR-PR-25	54,95	Marga	3,17		
IR-PR-26	55,35	Marga	3,34		
IR-PR-27	55,50	Marga	6,16*	10	
IR-PR-28	55,75	Marga	4,1		
IR-PR-29	56,15	Marga	6,35		
IR-PR-30	56,50	Marga	6,93*	10	
IR-PR-31	56,55	Marga	2,75		
IR-PR-32	56,95	Siltito	1,92		
IR-PR-33	57,35	Siltito	1,76*	9,5	
IR-PR-34	57,75	Siltito	1,13		
IR-PR-35	58,10	Siltito	0,98		
IR-PR-36	58,50	Siltito	2,30		
IR-PR-37	58,90	Siltito	9,74		
IR-PR-38	59,40	Siltito	8,72		
IR-PR-39	59,50	Siltito	5,57*	8,5	
IR-PR-40	59,80	Folh. Oleí.	17,34		
IR-PR-41	60,00	Folh. Oleí.	13,44		
IR-PR-42	60,20	Folh. Oleí.	2,12		
IR-PR-43	60,50	Folh. Oleí.	17,33		
IR-PR-44	60,60	Folh. Oleí.	1,30*	10	0,75
IR-PR-45	61,00	Folh. Oleí.	6,51		
IR-PR-46	61,40	Folh. Oleí.	3,17*	8,5	
IR-PR-47	61,80	Folh. Oleí.	2,82		

IR-PR-48	62,00	Folh. Oleí.	3,14		
IR-PR-49	62,20	Folh. Oleí.	2,77		
IR-PR-50	62,60	Folh. Oleí.	2,66*	7,5	0,59
IR-PR-51	63,00	Folh. Oleí.	2,76		
IR-PR-52	63,40	Marga	2,40*	7	
IR-PR-53	63,80	Folh. Oleí.	3,76		
IR-PR-54	64,20	Marga	1,29		
IR-PR-55	64,60	Marga	3,48*	6,5	0,58
IR-PR-56	64,80	Marga	2,06		
IR-PR-57	65,20	Marga	2,20		
IR-PR-58	65,60	Marga	1,19		
IR-PR-59	67,30	Marga	3,24*	3,5	
IR-PR-60	78,90	Siltito	0,75*	3	0,44
IR-PR-61	83,50	Siltito	0,61*	3,5	0,55
IR-PR-62	87,30	Siltito	0,54*	3,5	

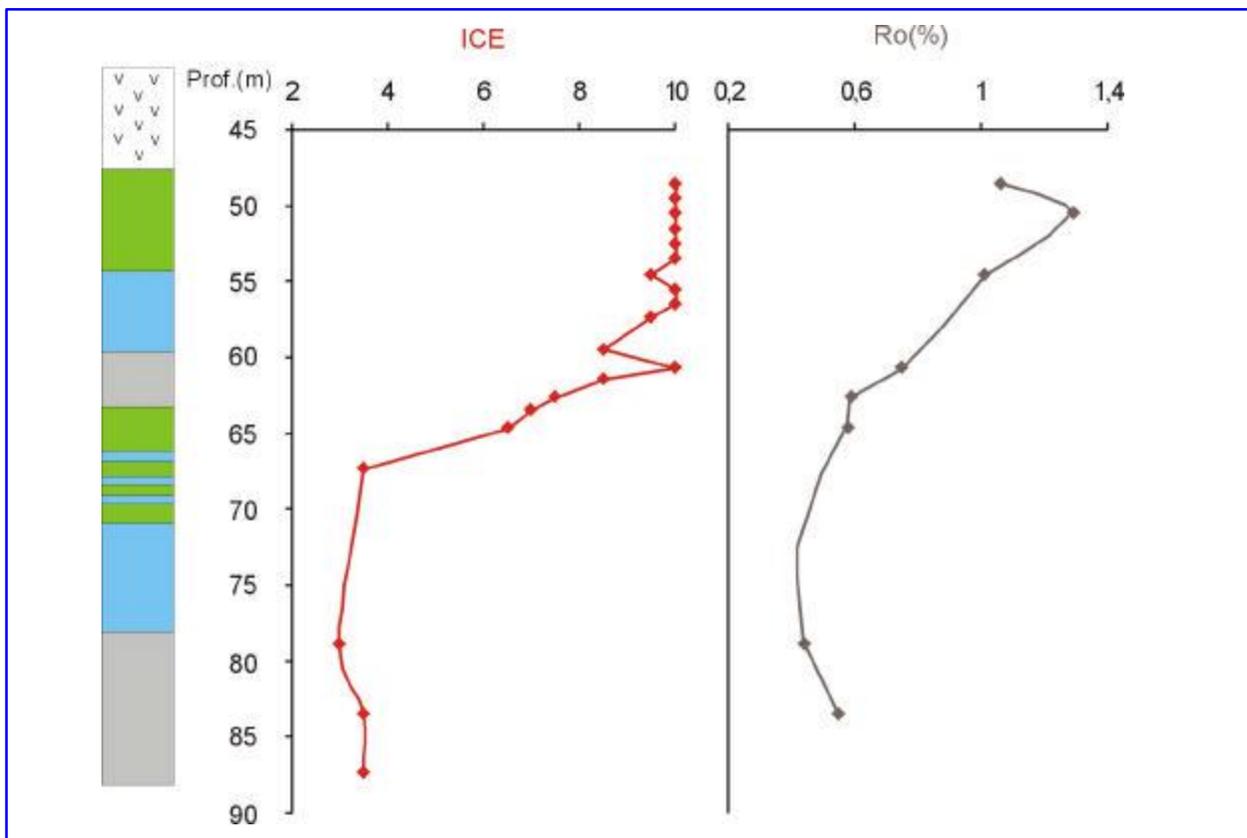


Figura 21: Gráfico mostrando a variação do ICE e do %Ro, das amostras do Paraná (Testemunho de sondagem RN 16/96), com a profundidade e a correlação entre eles.

## Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19

Para as amostras coletadas nesse testemunho de sondagem, os valores do Índice de Coloração de Esporos variam de 9 a 9,5, expressos na tabela VII e no gráfico que mostra a variação de ICE com a profundidade (Figura 22), com cores entre o marrom escurecido e preto, onde somente a forma destes palinórfos é distinguível, o que demonstra o estágio mais evoluído de maturidade térmica (zona supermatura) dessas amostras.

Já os resultados do Ro(%) dessas amostras, expressos na tabela VII e no gráfico que mostra a variação Ro(%) com a profundidade (Figura 22), variam de 1,3 a 1,5%, evidenciando um nível mais elevado de maturação térmica (zona supermatura). A figura 22 mostra a correlação entre o ICE e %Ro, mostrando que os dois parâmetros de maturidade estão coerentes (Figura 22).

Tabela VII: *Resultados do Índice de Coloração de Esporos, Poder Refletor da Vitrinita e COT (Carbono Orgânico Total) das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).*

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	ICE	Ro(%)
IR-RS-01	206,59	Fol.Oleíg	2,34	9	
IR-RS-02	207,30	Fol.Oleíg	0,77	9	1,3
IR-RS-03	207,53	Siltito	0,62	9	1,3
IR-RS-04	207,80	Fol.Oleíg	1,04	9,5	1,5
IR-RS-05	208,11	Fol.Oleíg	2,95	9,5	1,5
IR-RS-06	208,39	Fol.Oleíg	1,58	9,5	1,5

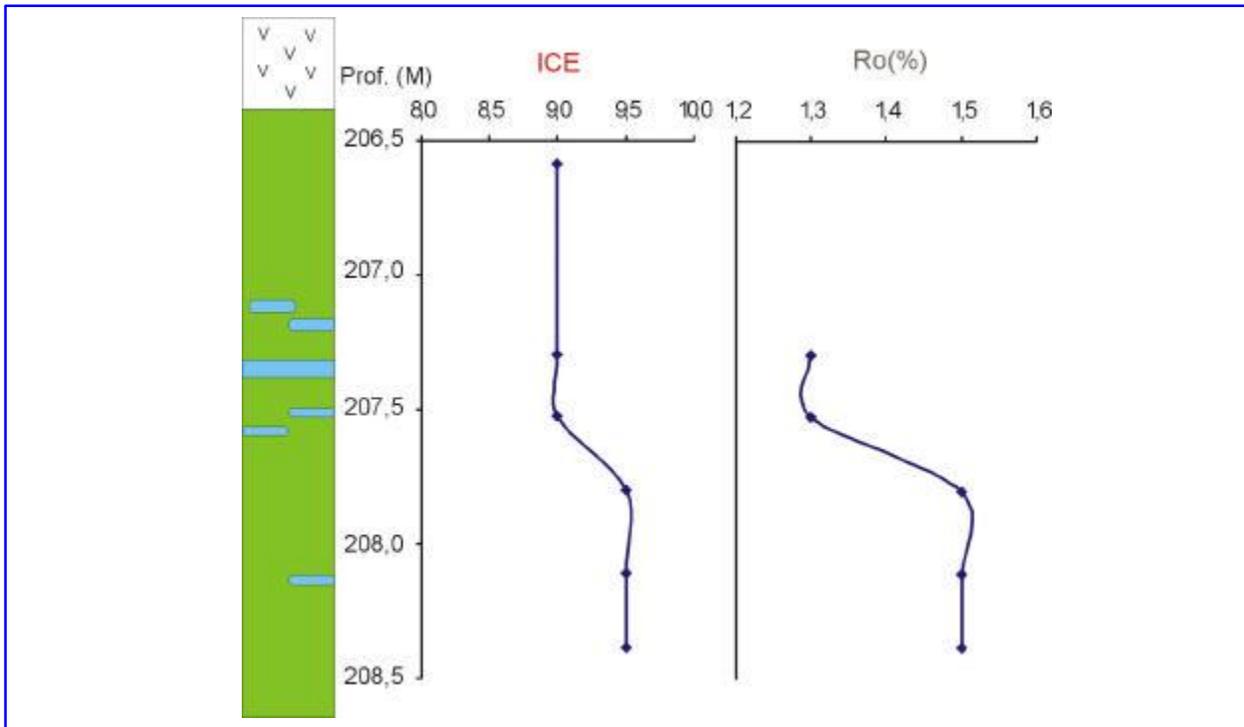


Figura 22: Gráfico mostrando a variação do ICE e do %Ro, das amostras do Rio Grande do Sul (Testemunho de sondagem 5-CA-73-RS-19), com a profundidade e a correlação entre eles.

### Goiás – Afloramento SUC

As amostras apresentam uma grande variação de coloração para o ICE, desde marrom claro (índice 4 a 4,5) a preto (índice 10), a qual está expressa na tabela VIII e no gráfico que mostra a variação de ICE com a profundidade (Figura 23).

Foi possível identificar duas zonas, a zona supermatura e a zona madura (janela de geração). As amostras IR-GO-01, IR-GO-02, IR-GO-03, IR-GO-04, IR-GO-05, IR-GO-06, IR-GO-07, IR-GO-08, IR-GO-09, IR-GO-10, IR-GO-11, IR-GO-12, IR-GO-13, IR-GO-14, IR-GO-15, IR-GO-16, IR-GO-17, IR-GO-18 e IR-GO-19 encontram-se na zona supermatura, o restante das amostras encontra-se na zona madura.

A análise de Poder Refletor da Vitrinita não foi realizada nessas amostras.

Tabela VIII: Resultados do Índice de Coloração de Esporos das amostras de Goiás (afloramento da Pedreira Sucal).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	ICE
IR-GO-01	0,08	Folhelho	10
IR-GO-02	0,22	Calcário	10
IR-GO-03	0,28	Folhelho	10
IR-GO-04	0,48	Calcário	10
IR-GO-05	0,68	Calcário	10
IR-GO-06	0,72	Folhelho	10
IR-GO-07	0,75	Calcário	10
IR-GO-08	0,95	Calcário	10
IR-GO-09	1,09	Folhelho	10
IR-GO-10	1,18	Calcário	10
IR-GO-11	1,32	Calcário	10
IR-GO-12	1,37	Folhelho	10
IR-GO-13	1,47	Calcário	10
IR-GO-14	1,53	Folhelho	10
IR-GO-15	1,65	Calcário	10
IR-GO-16	1,75	Calcário	9,5
IR-GO-17	1,82	Folhelho	9
IR-GO-18	1,92	Calcário	9
IR-GO-19	2,02	Folhelho	8,5
IR-GO-20	2,42	Calcário	8
IR-GO-21	2,75	Folhelho	8
IR-GO-22	2,85	Folhelho	8
IR-GO-23	3,10	Dolomito	7,5
IR-GO-24	3,40	Dolomito	7,5
IR-GO-25	3,85	Dolomito	7,5
IR-GO-26	4,50	Dolomito	7
IR-GO-27	5,30	Dolomito	6,5
IR-GO-28	5,85	Dolomito	6,5
IR-GO-29	6,40	Dolomito	6,5
IR-GO-30	6,85	Dolomito	5
IR-GO-31	7,85	Dolomito	4,5
IR-GO-32	8,85	Dolomito	4,5
IR-PR-33	9,85	Dolomito	4
IR-GO-34	10,85	Dolomito	4,5
IR-GO-35	11,85	Dolomito	4,5
IR-GO-36	12,70	Dolomito	4,5

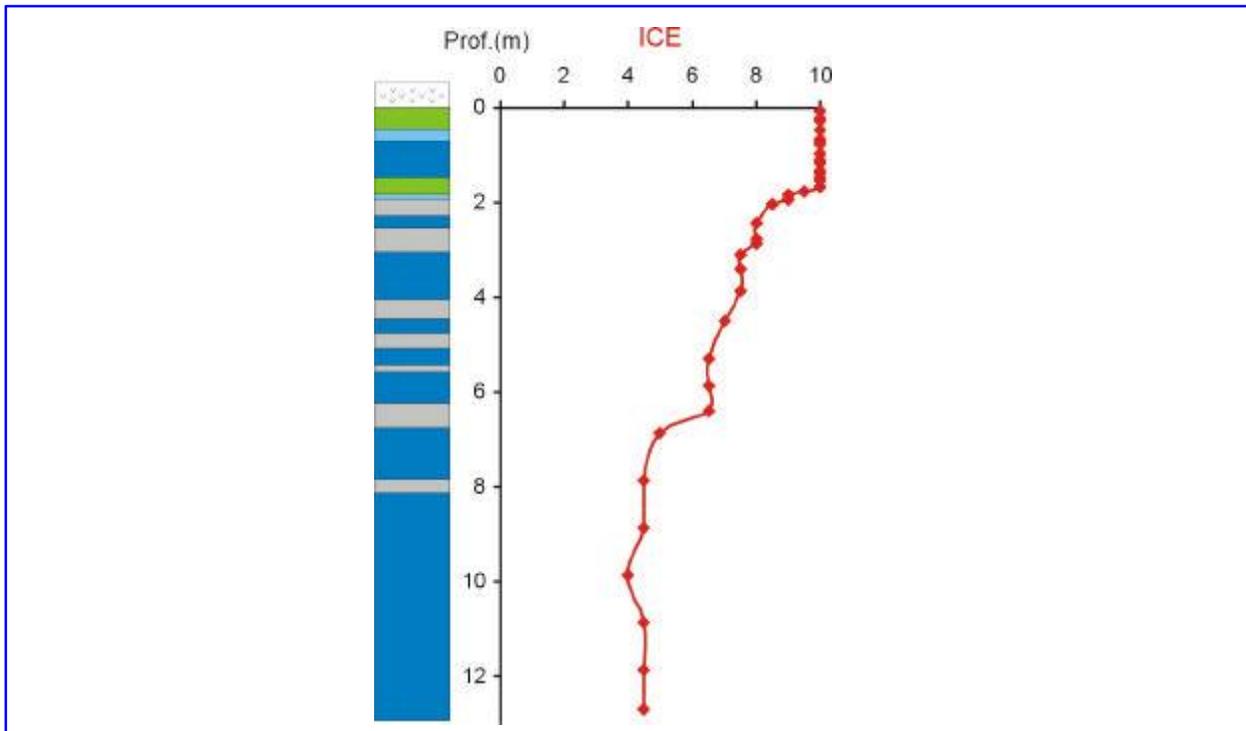


Figura 23: Gráfico mostrando a variação do ICE, das amostras de Goiás (Afloramento Suc), com a profundidade.

### 6.1.3 FLUORESCÊNCIA DOS ESPOROMORFOS E OUTROS CONSTITUINTES ORGÂNICOS

A técnica de excitação por luz ultravioleta oferece um alto poder de resolução e permite a caracterização da matéria orgânica em relação às colorações de fluorescência por elas emitidas.

#### Paraná – Sondagem RN 16/96

Nas amostras não alteradas termicamente, a matéria orgânica amorfa apresenta colorações de fluorescência variando de laranja claro a laranja escuro, os esporomorfos apresentam colorações que variam do amarelo claro ao amarelo alaranjado e as alginitas (*Botryococcus*) apresentam coloração de fluorescência amarelo intenso.

Nas amostras termicamente alteradas, a matéria orgânica apresenta coloração de fluorescência variando de laranja escuro a nenhuma coloração de fluorescência, os

esporomorfos apresentam colorações que variam de laranja claro a nenhuma coloração de fluorescência.

### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Não foi observada qualquer fluorescência para os constituintes orgânicos, em decorrência do estágio mais evoluído de maturidade térmica em que se encontram tais amostras. Teoricamente pode-se observar a fluorescência até um limite de  $R_o\%$  equivalente a 1,2 (Ottenjann *et al.*, 1974), reafirmando os resultados de coloração de fluorescência obtidos, pois todas as amostras analisadas neste testemunho apresentam  $\%R_o$  acima de 1,3 $\%R_o$ .

### **Goiás – Afloramento SUC**

Todas as amostras encontram-se alteradas termicamente. A matéria orgânica amorfa apresenta coloração de fluorescência variando de laranja médio a nenhuma coloração de fluorescência, os esporomorfos apresentam colorações que variam de amarelo alaranjado a nenhuma coloração de fluorescência.

## **6.2 Geoquímica Orgânica**

O estudo organo-geoquímico baseou-se nas análises de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval, extração por solvente orgânico, cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

### **6.2.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)**

O conteúdo de carbono orgânico total, como discutido no item 5.2.1, está relacionado à quantidade, qualidade e evolução térmica da matéria orgânica contida nessas amostras.

### **Paraná - RN 16/96**

Os resultados das amostras, expressos na tabela 6 e no gráfico que mostra a variação do COT com a profundidade (Figura 21), apresentam valores entre 0,54 e 17,34% (valor médio de COT de 5,1% com desvio padrão de 4,2). Os intervalos foram individualizados de acordo com o estágio de evolução térmica.

As amostras IR-PR-02 a IR-PR-47, que se encontram na zona supermatura, possuem valores de COT variando de 0,98 a 17,34%, com média aritmética de 5,76% e desvio padrão de 4,38.

As amostras IR-PR-48 a IR-PR-58, que se encontram na zona madura, possuem valores de COT variando de 1,19 a 3,24%, com média aritmética de 2,4% e desvio padrão de 0,89.

Já as amostras IR-PR-59 a IR-PR-62, que se encontram na zona imatura, possuem valores variando de 0,54 a 3,24%, com média aritmética de 1,29% e desvio padrão de 1,31.

### **Rio Grande do Sul - Sondagem - 5-CA-73-RS-19**

Os resultados das amostras, expressos na tabela 7 e no gráfico que mostra a variação de COT com a profundidade (Figura 22), possuem valores de COT variando de 0,62 a 2,95%, com média aritmética de 1,6% e desvio padrão de 0,9.

### **Goiás – Afloramento SUC**

As análises de Carbono Orgânico Total não foram realizadas nessas amostras.

#### **6.2.2 PIRÓLISE ROCK-EVAL**

Os resultados da Pirólise Rock-Eval estão expressos pelos picos S1 (quantidade de hidrocarboneto livre presente na amostra), S2 (quantidade de hidrocarboneto que a amostra poderia gerar) e os parâmetros IH (Índice de Hidrogênio) e IP (Índice de Produção). O parâmetro Tmax não foi utilizado nesse trabalho, pois as amostras afetadas termicamente não podem ser correlacionadas com o estágio de maturidade mostrado pelos parâmetros ópticos, já que em tais amostras o estágio mais evoluído de maturidade térmica ocasionaria resultados pouco confiáveis para a Tmax.

## Paraná – Sondagem RN 16/96

Os resultados da análise por Pirólise Rock Eval estão expressos na tabela IX e no gráfico que mostra a variação desses resultados com a profundidade (Figura 24). Os intervalos foram individualizados de acordo com o estágio de evolução térmica.

Na zona supermatura (amostras IR-PR-01 a IR-PR-47), os resultados do pico S1 variam de 0,02 a 10,69 mg Hc/gR, os resultados do pico S2 variam de 0,02 a 21,67 mg Hc/gR, os resultados do IH variam de 0 a 1022 mg Hc/g de COT, já os resultados de IP variam de 0,2 a 1 (com média aritmética de 0,5).

Na zona madura (amostras IR-PR-48 a IR-PR-58), os resultados do pico S1 variam de 1,22 a 3,46 mg Hc/gR, os resultados do pico S2 variam de 2,1 a 12,7 mg Hc/gR, os resultados de IH variam de 84 a 410 mg Hc/g de COT, já os resultados de IP variam de 0,18 a 0,44.

Já nas amostras imaturas (amostras IR-PR-59 a IR-PR-62), os resultados do pico S1 variam de 0,04 a 1,42 mg Hc/gR, os resultados de S2 variam de 0,17 a 7,5 mg Hc/gR, os resultados do IH variam de 31 a 231 mg Hc/g de COT, já os resultados de IP variam de 0,05 a 0,32.

Tabela IX: Resultados de Pirólise Rock-Eval e COT das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	S1(mgHC/gR)	S2(mgHC/gR)	Tmax(°C)	IH	S1/S1+S2
IR-PR-01	47,50	Folh. Oleí.	2,04	0,02				1,00
IR-PR-02	47,90	Folh. Oleí.	8,41	0,13				1,00
IR-PR-03	48,50	Folh. Oleí.	8,66*	0,15	0,15		2,00	0,50
IR-PR-04	48,60	Folh. Oleí.	10,13	0,10				1,00
IR-PR-05	49,00	Folh. Oleí.	9,22	0,20	0,06	348,00	1,00	0,77
IR-PR-06	49,40	Folh. Oleí.	10	0,13	0,36	422,00	4,00	0,27
IR-PR-07	49,50	Folh. Oleí.	8,12*	0,17	0,03	391,00	0,00	0,85
IR-PR-08	49,70	Folh. Oleí.	8,89	0,46				1,00
IR-PR-09	50,25	Folh. Oleí.	9,43	0,13	0,36		4,00	0,27
IR-PR-10	50,50	Folh. Oleí.	5,86*	0,16	0,14	338,00	2,00	0,53
IR-PR-11	50,75	Folh. Oleí.	5,28	0,18	0,58	304,00	11,00	0,24
IR-PR-12	51,20	Folh. Oleí.	3,24	0,22	0,28		9,00	0,44
IR-PR-13	51,50	Folh. Oleí.	5,39*	0,27	0,35		6,00	0,44
IR-PR-14	51,75	Folh. Oleí.	3,3	0,21	0,25		8,00	0,46
IR-PR-15	52,15	Folh. Oleí.	4,29	0,27	0,30	388,00	7,00	0,47
IR-PR-16	52,50	Folh. Oleí.	5,12*	0,32	0,06	377,00	1,00	0,84
IR-PR-17	52,55	Folh. Oleí.	4,84	0,39	0,36		7,00	0,52

IR-PR-18	52,95	Folh. Oleí.	3,71	0,21	0,34		9,00	0,38
IR-PR-19	53,35	Marga	1,77	0,14	0,02	419,00	1,00	0,88
IR-PR-20	53,50	Marga	1,74*	0,15	0,05		3,00	0,75
IR-PR-21	53,75	Marga	3,24	0,27	0,35		11,00	0,44
IR-PR-22	54,15	Marga	1,93	0,16	0,05		3,00	0,76
IR-PR-23	54,50	Marga	2,12	0,33	0,20		9,00	0,62
IR-PR-24	54,55	Marga	5,43*	0,30	0,28	437,00	5,00	0,52
IR-PR-25	54,95	Marga	3,17	0,53	0,65	310,00	21,00	0,45
IR-PR-26	55,35	Marga	3,34	1,19	1,65	311,00	49,00	0,42
IR-PR-27	55,50	Marga	6,16*	1,43	1,37	310,00	22,00	0,51
IR-PR-28	55,75	Marga	4,1	2,76	4,00	313,00	98,00	0,41
IR-PR-29	56,15	Marga	6,35	2,87	7,74	410,00	122,00	0,27
IR-PR-30	56,50	Marga	6,93*	3,92	13,76	420,00	199,00	0,22
IR-PR-31	56,55	Marga	2,75	0,12	0,48	417,00	17,00	0,20
IR-PR-32	56,95	Siltito	1,92	0,17	0,02		1,00	0,89
IR-PR-33	57,35	Siltito	1,76*	0,17	0,14		8,00	0,55
IR-PR-34	57,75	Siltito	1,13	0,10				1,00
IR-PR-35	58,10	Siltito	0,98	0,15	0,04		4,00	0,79
IR-PR-36	58,50	Siltito	2,30	0,65	0,40	309,00	17,00	0,62
IR-PR-37	58,90	Siltito	9,74	3,34	12,61	422,00	129,00	0,21
IR-PR-38	59,40	Siltito	8,72	6,36	16,43	421,00	188,00	0,28
IR-PR-39	59,50	Siltito	5,57*	9,40	13,02	405,00	234,00	0,42
IR-PR-40	59,80	Folh. Oleí.	17,34	4,55	8,61	424,00	50,00	0,35
IR-PR-41	60,00	Folh. Oleí.	13,44	7,66	10,09	422,00	75,00	0,43
IR-PR-42	60,20	Folh. Oleí.	2,12	10,69	21,67	424,00	1022,00	0,33
IR-PR-43	60,50	Folh. Oleí.	17,33	8,73	12,71	436,00	73,00	0,41
IR-PR-44	60,60	Folh. Oleí.	1,30*	6,09	10,51	417,00	808,00	0,37
IR-PR-45	61,00	Folh. Oleí.	6,51	3,26	7,98	417,00	123,00	0,29
IR-PR-46	61,40	Folh. Oleí.	3,17*	1,27	2,37	415,00	75,00	0,35
IR-PR-47	61,80	Folh. Oleí.	2,82	1,21	1,74	400,00	62,00	0,41
IR-PR-48	62,00	Folh. Oleí.	3,14	2,20	3,55	413,00	113,00	0,38
IR-PR-49	62,20	Folh. Oleí.	2,77	1,82	3,20	408,00	116,00	0,36
IR-PR-50	62,60	Folh. Oleí.	2,66*	1,43	4,46	417,00	168,00	0,24
IR-PR-51	63,00	Folh. Oleí.	2,76	2,39	5,53	415,00	200,00	0,30
IR-PR-52	63,40	Marga	2,40*	1,62	2,10	412,00	84,00	0,44
IR-PR-53	63,80	Folh. Oleí.	3,76	1,64	6,48	427,00	172,00	0,20
IR-PR-54	64,20	Marga	1,29	1,57	3,21	417,00	249,00	0,33
IR-PR-55	64,60	Marga	3,48*	2,80	12,74	428,00	366,00	0,18
IR-PR-56	64,80	Marga	2,06	2,50	8,45	418,00	410,00	0,23
IR-PR-57	65,20	Marga	2,20	3,46	8,96	420,00	407,00	0,28
IR-PR-58	65,60	Marga	1,19	1,22	4,08	419,00	343,00	0,23
IR-PR-59	67,30	Marga	3,24*	1,42	7,50	428,00	231,00	0,16
IR-PR-60	78,90	Siltito	0,75*	0,04	0,54	423,00	72,00	0,07
IR-PR-61	83,50	Siltito	0,61*	0,05	0,93	432,00	152,00	0,05
IR-PR-62	87,30	Siltito	0,54*	0,08	0,17	425,00	31,00	0,32

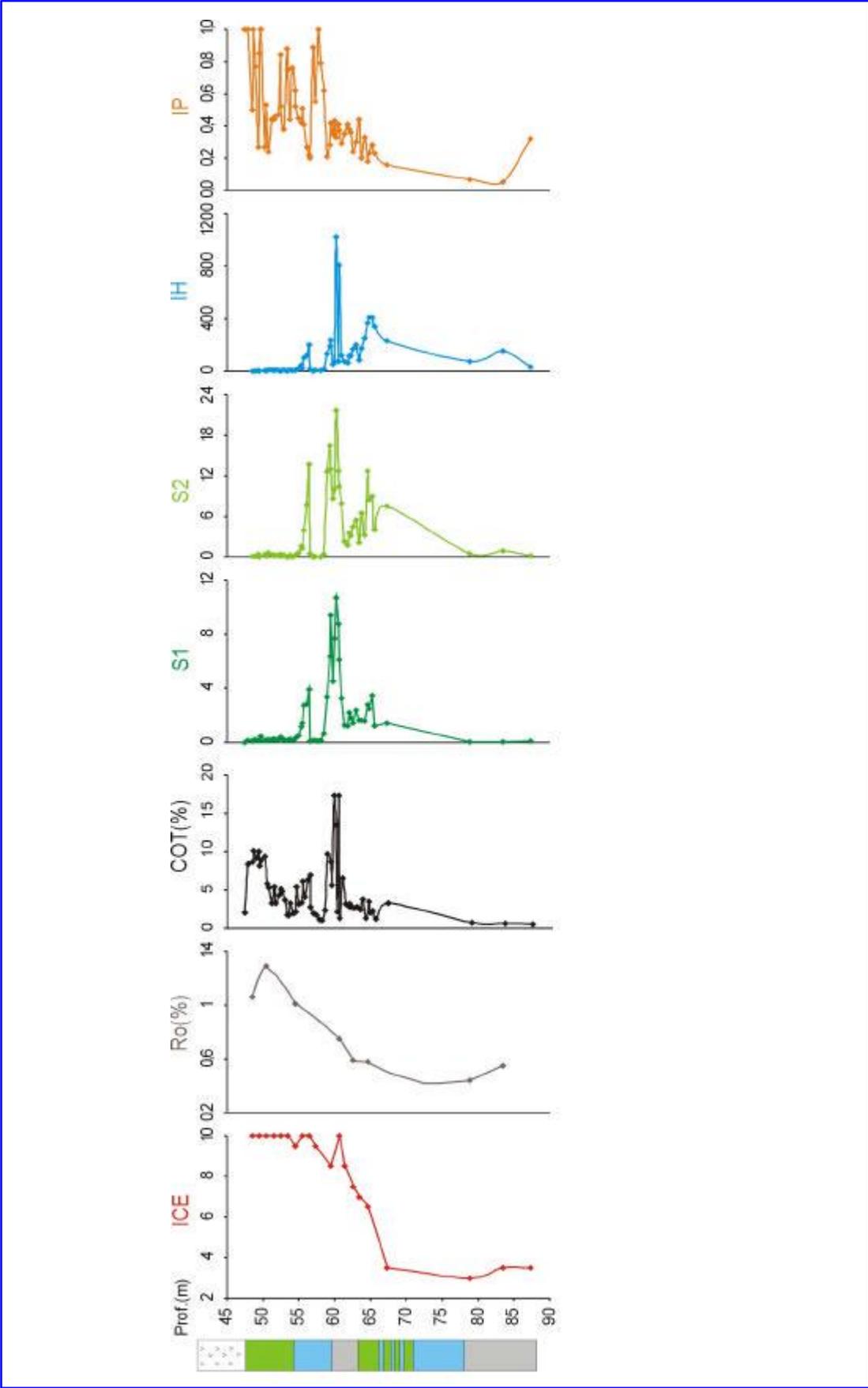


Figura 24: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e os parâmetros organogeoquímicos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

### Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19

Os resultados de todos os picos e parâmetros da Pirólise Rock-Eval estão expressos na tabela X e no gráfico que mostra a variação dos picos e das razões com a profundidade (Figura 25).

Os resultados do pico S1 variam de 0,02 a 0,1 mg Hc/gR, os resultados do pico S2 variam de 0,01 a 0,36 mg Hc/gR, os valores de IH variam de 0,4 a 21 mg Hc/g de COT, já os valores de IP variam de 0,2 a 0,8.

Tabela X: Resultados de Pirólise Rock-Eval e COT das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	S1(mgHC/gR)	S2(mgHC/gR)	Tmax(°C)	IH	S1/S1+S2
IR-RS-01	206,59	Fol.Oleíg	2,34	0,09	0,36		15	0,2
IR-RS-02	207,30	Fol.Oleíg	0,77	0,02	0,01		1,3	0,6
IR-RS-03	207,53	Siltito	0,62	0,02	0,01		1,6	0,6
IR-RS-04	207,80	Fol.Oleíg	1,04	0,04	0,01		1	0,8
IR-RS-05	208,11	Fol.Oleíg	2,95	0,07	0,01		0,4	0,8
IR-RS-06	208,39	Fol.Oleíg	1,58	0,1	0,34		21	0,2

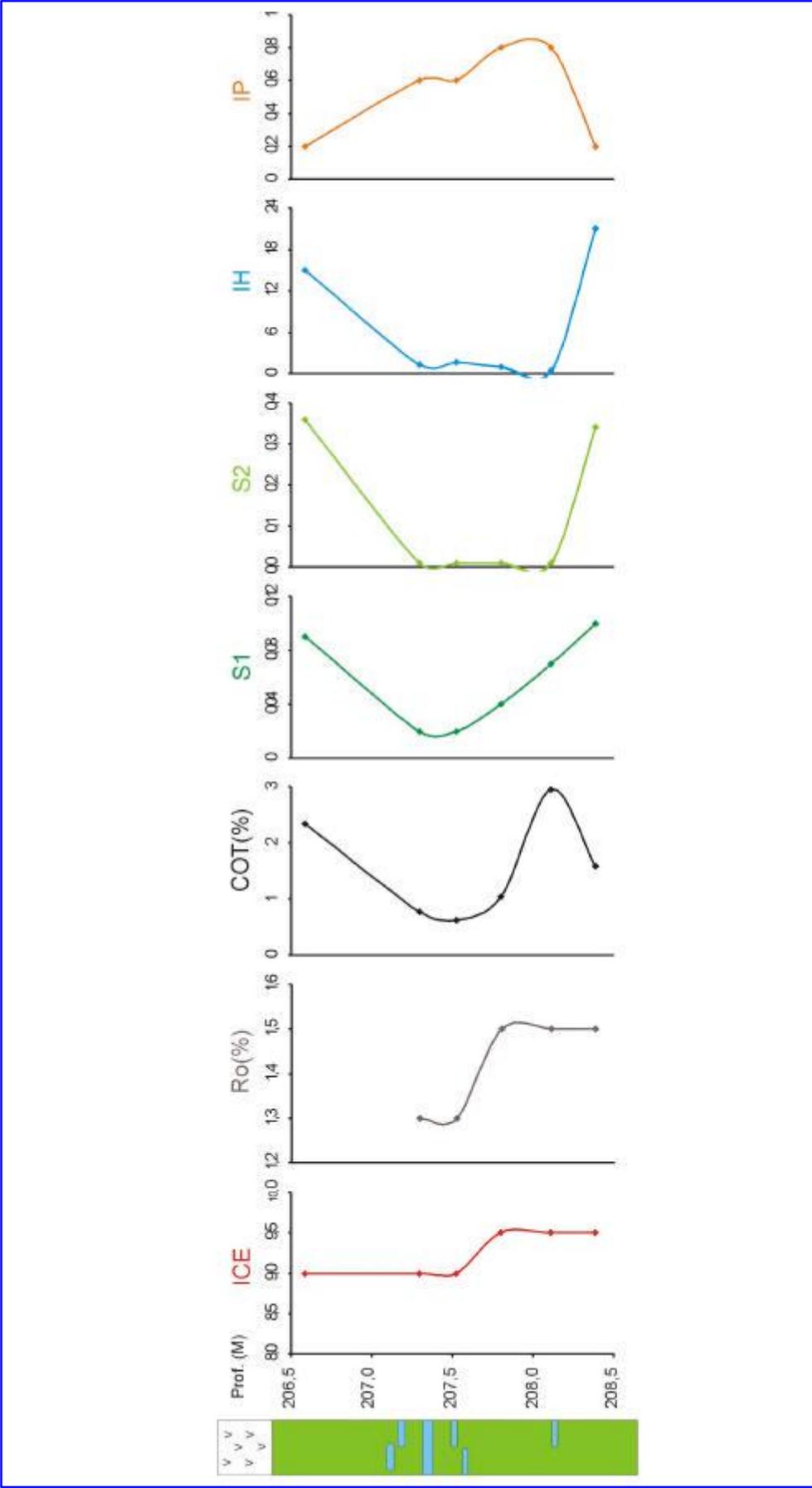


Figura 25: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e os parâmetros organoquímicos das amostras do Rio Grande do Sul testemunho 5-CA-73-RS-19).

## Goiás – Afloramento SUC

As análises de Pirólise Rock-Eval não foram realizadas nessas amostras.

### 6.2.3 EXTRATO ORGÂNICO TOTAL

#### Paraná – Sondagem RN16/96

Os resultados de extrato orgânico total das amostras, que estão expressos na tabela XI, variam de 0 a 24970 ppm. Os maiores valores estão presentes nas amostras IR-PR-39, IR-PR-41, IR-PR-43 e IR-PR-45, variando 18908,3 a 24970 ppm. Esses altos valores indicam a presença de hidrocarbonetos nesse intervalo.

Tabela XI: Resultados de Extrato Orgânico, COT e Cromatografia Líquida das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	Ext.(ppm)	Sat. (%)	Arom. (%)	Comp.NSO(%)	Sat./Arom.
IR-PR-01	47,50	Folh. Oleí.	2,04	0	0	0	0	0
IR-PR-02	47,90	Folh. Oleí.	8,41					
IR-PR-03	48,50	Folh. Oleí.	8,66*	0	0	0	0	0
IR-PR-04	48,60	Folh. Oleí.	10,13					
IR-PR-05	49,00	Folh. Oleí.	9,22					
IR-PR-06	49,40	Folh. Oleí.	10					
IR-PR-07	49,50	Folh. Oleí.	8,12*	0	0	0	0	0
IR-PR-08	49,70	Folh. Oleí.	8,89					
IR-PR-09	50,25	Folh. Oleí.	9,43					
IR-PR-10	50,50	Folh. Oleí.	5,86*	0	0	0	0	0
IR-PR-11	50,75	Folh. Oleí.	5,28					
IR-PR-12	51,20	Folh. Oleí.	3,24					
IR-PR-13	51,50	Folh. Oleí.	5,39*	0	0	0	0	0
IR-PR-14	51,75	Folh. Oleí.	3,3					
IR-PR-15	52,15	Folh. Oleí.	4,29					
IR-PR-16	52,50	Folh. Oleí.	5,12*	0	0	0	0	0
IR-PR-17	52,55	Folh. Oleí.	4,84					
IR-PR-18	52,95	Folh. Oleí.	3,71					
IR-PR-19	53,35	Marga	1,77					
IR-PR-20	53,50	Marga	1,74*	0	0	0	0	0
IR-PR-21	53,75	Marga	3,24					
IR-PR-22	54,15	Marga	1,93					
IR-PR-23	54,50	Marga	2,12	0	0	0	0	0
IR-PR-24	54,55	Marga	5,43*					
IR-PR-25	54,95	Marga	3,17					
IR-PR-26	55,35	Marga	3,34					
IR-PR-27	55,50	Marga	6,16*	1918	66,43	13,99	19,58	4,75

IR-PR-28	55,75	Marga	4,1					
IR-PR-29	56,15	Marga	6,35					
IR-PR-30	56,50	Marga	6,93*	12839,7	39,51	23,66	36,83	1,67
IR-PR-31	56,55	Marga	2,75					
IR-PR-32	56,95	Siltito	1,92					
IR-PR-33	57,35	Siltito	1,76*					
IR-PR-34	57,75	Siltito	1,13					
IR-PR-35	58,10	Siltito	0,98					
IR-PR-36	58,50	Siltito	2,30					
IR-PR-37	58,90	Siltito	9,74					
IR-PR-38	59,40	Siltito	8,72					
IR-PR-39	59,50	Siltito	5,57*	24970	32,01	21,03	46,96	1,52
IR-PR-40	59,80	Folh. Oleí.	17,34					
IR-PR-41	60,00	Folh. Oleí.	13,44	21965,6	32,97	23,8	43,23	1,39
IR-PR-42	60,20	Folh. Oleí.	2,12					
IR-PR-43	60,50	Folh. Oleí.	17,33	22364,1	31,49	27,86	40,65	1,13
IR-PR-44	60,60	Folh. Oleí.	1,30*					
IR-PR-45	61,00	Folh. Oleí.	6,51	18908,3	33,75	25,16	41,09	1,34
IR-PR-46	61,40	Folh. Oleí.	3,17*					
IR-PR-47	61,80	Folh. Oleí.	2,82					
IR-PR-48	62,00	Folh. Oleí.	3,14	7628,8	39,26	26,03	34,71	1,51
IR-PR-49	62,20	Folh. Oleí.	2,77					
IR-PR-50	62,60	Folh. Oleí.	2,66*					
IR-PR-51	63,00	Folh. Oleí.	2,76	7980,2	34,82	19,23	45,95	1,81
IR-PR-52	63,40	Marga	2,40*					
IR-PR-53	63,80	Folh. Oleí.	3,76					
IR-PR-54	64,20	Marga	1,29					
IR-PR-55	64,60	Marga	3,48*					
IR-PR-56	64,80	Marga	2,06					
IR-PR-57	65,20	Marga	2,20					
IR-PR-58	65,60	Marga	1,19					
IR-PR-59	67,30	Marga	3,24*					
IR-PR-60	78,90	Siltito	0,75*					
IR-PR-61	83,50	Siltito	0,61*					
IR-PR-62	87,30	Siltito	0,54*					

## Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19

Os resultados de extrato orgânico total das amostras, que estão expressos na tabela XII, variam de 231 a 524 ppm. Esses valores indicam a presença de hidrocarboneto nesse intervalo.

Tabela XII: *Resultados de Extrato Orgânico, COT e Cromatografia Líquida das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).*

Amostra	Prof.(m)	Litologia	COT(%)	Ext.(ppm)	Sat. (%)	Arom. (%)	Comp.NSO(%)	Sat./Arom.
IR-RS-01	206,59	Fol.Oleíg	2,34					
IR-RS-02	207,30	Fol.Oleíg	0,77	231	Parafinas	Parafinas	Parafinas	Parafinas
IR-RS-03	207,53	Siltito	0,62	290,8	29,37	4,9	65,73	5,99
IR-RS-04	207,80	Fol.Oleíg	1,04	237,4	40,52	18,1	41,38	2,24
IR-RS-05	208,11	Fol.Oleíg	2,95	524	Parafinas	Parafinas	Parafinas	Parafinas
IR-RS-06	208,39	Fol.Oleíg	1,58	364,7	40,2	7,04	52,76	5,71

## Goiás – Afloramento SUC

A análise de Extrato Orgânico não foi realizada nessas amostras.

### 6.2.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A cromatografia líquida foi realizada a partir do extrato orgânico obtido, sendo separadas as frações de hidrocarbonetos alifáticos (parafinas), hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO.

As razões de concentrações de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos aromáticos podem, de acordo com Tissot & Welte (1984), indicar o estágio de evolução térmica dos sedimentos, ocorrendo o aumento dessa razão com o aumento da maturação. Porém, Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994) atentam para a possibilidade de não existir uma conexão entre os resultados de maturidade térmica obtidos pelos parâmetros ópticos e a razão de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos da Formação Irati, mostrando que as amostras imaturas exibiam altos valores para esta razão. Estes mesmos autores acrescentam, ainda, a possibilidade de esses resultados estarem melhor relacionados à riqueza orgânica das amostras do que ao seus estágios de evolução térmica.

O diagrama ternário relacionando as porcentagens de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO foi proposto por Tissot & Welte (1978), os quais utilizariam tais diagramas como indicativo da composição total de óleos brutos, posicionando aproximadamente a área correspondente a extratos maduros. Posteriormente, Rohrback (1983) viria sugerir este diagrama como um indicador de maturidade.

### Paraná – Sondagem RN 16/96

Os resultados de fracionamento do extrato orgânico estão representados na tabela XI. As razões de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos aromáticos variam de 1,13 a 4,75, evidenciando a evolução térmica que as amostras sofreram, constatada pelos métodos ópticos.

De acordo com o diagrama mostrado na figura 26, os valores plotados para as amostras estão concentrados em uma área restrita, com exceção da amostra IR-PR-27, pois se encontra no estágio mais desenvolvido de evolução térmica.

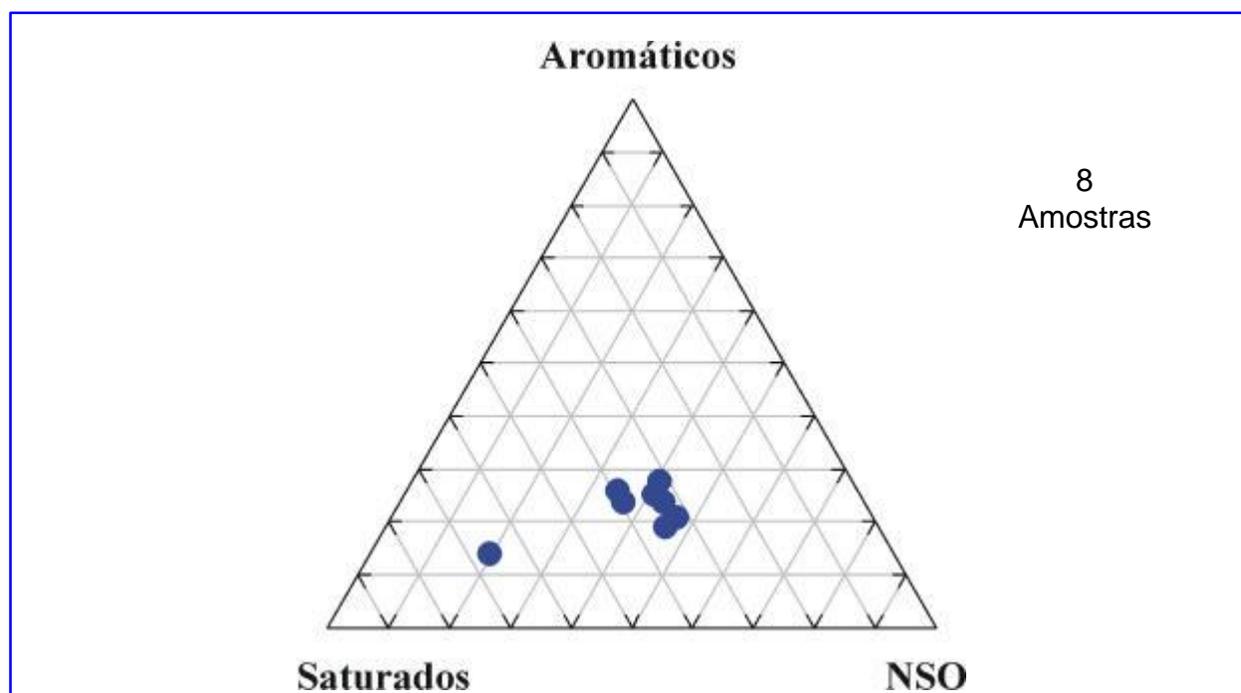


Figura 26: Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

### Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19

Os resultados de fracionamento do extrato orgânico estão representados na tabela XII. As razões de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos aromáticos variam de 2,24 a 5,99, com exceção das amostras que apresentaram 100% de hidrocarbonetos parafínicos (IR-RS-02 e IR-RS-05), evidenciando o alto grau de maturação térmica dessas amostras.

De acordo com o diagrama mostrado na figura 27, os valores plotados para as amostras estão espalhados por uma grande área e representam um *trend* de maturação, onde as amostras IR-RS-02 e IR-RS-05 se encontram no estágio mais desenvolvido de evolução térmica.

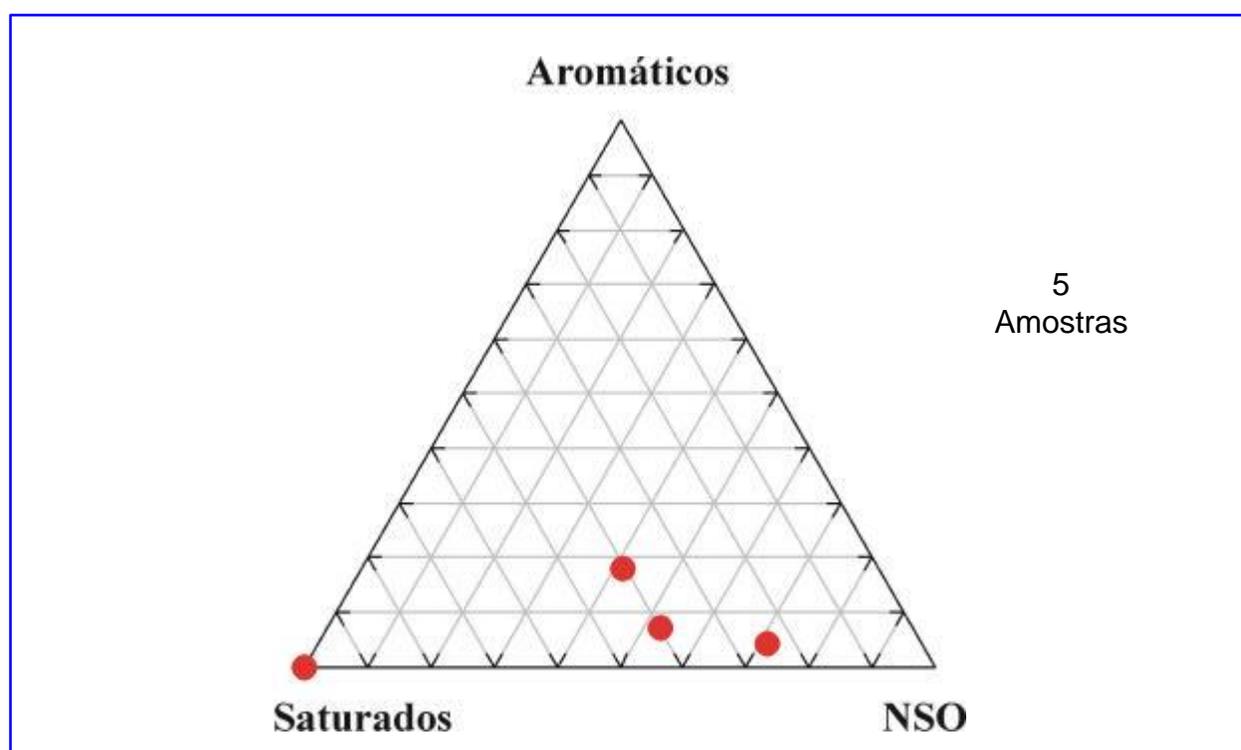


Figura 27: Diagrama ternário mostrando a composição da fração de hidrocarbonetos das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

## **Goiás – Afloramento SUC**

A análise de cromatografia líquida não foi realizada nessas amostras.

### **6.2.5 BIOMARCADORES**

De acordo com Philp (1982), a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) se constitui na melhor técnica para detecção e identificação dos Biomarcadores (Seifert & Moldowan, 1981), devido à complexidade típica que existe na distribuição desses componentes.

As análises de Biomarcadores só foram realizadas nas amostras onde foi possível a obtenção do extrato orgânico.

## **Paraná – Sondagem RN 16/96**

Os fragmentogramas m/z 191 exibem alta abundância relativa do 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) hopano e do 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – 30 homohopano (22S), com este último componente sendo predominante sobre o 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – 30 homohopano (22R), além da presença de gamacerano e da configuração biológica dos 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) hopanos em C<sub>30</sub> e C<sub>31</sub>. Os alcanos derivados diretamente da diagênese de baixa temperatura têm a configuração 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H). Com o aumento da maturação, ocorre o processo de isomerização, conduzindo primeiramente à formação dos componentes mais estáveis 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) e 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H), com o conseqüente desaparecimento dos 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) hopanos (Ensminger *et al.*, 1974). Estes resultados são representativos de amostras que sofreram algum tipo de influência térmica, apresentando estágios moderados de evolução da maturidade, contradizendo a caracterização do grau de evolução térmica obtido pelos parâmetros ópticos. Este fato indica a presença de hidrocarbonetos migrados nessas amostras, conforme observado por Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994).

## **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Os fragmentogramas m/z 191 dessas amostras evidenciam a abundância do 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) hopano e do 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – 30 homohopano (22R), com este último

componente sendo predominante sobre o  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  – 30 homohopano (22S), além da presença de gamacerano e da configuração biológica dos  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$  hopanos em  $C_{30}$  e  $C_{31}$ . Estes resultados mostram o estágio pouco evoluído de maturidade das amostras analisadas, o que contraria os dados obtidos pelos parâmetros ópticos. Como já foi constatado, este último resultado evidencia a presença de hidrocarbonetos, provavelmente migrados de posições estratigraficamente inferiores.

### Goiás – Afloramento SUC

A análise de Biomarcadores não foi realizada nessas amostras.

Tabela XIII: Resultado das isomerizações dos Biomarcadores das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	C32(22S/22S+22R)	C30(Hop/Hop+Moret)	Tm/Ts
IR-PR-30	56,50	Marga	0,59	0,85	3,26
IR-PR-39	59,50	Siltito	0,58	0,85	3,41
IR-PR-41	60,00	Folh. Oleí.	0,58	0,86	3,58
IR-PR-45	61,00	Folh. Oleí.	0,58	0,86	3,97
IR-PR-48	62,00	Folh. Oleí.	0,49	0,86	4,24
IR-PR-51	63,00	Folh. Oleí.	0,58	0,85	3,61

Tabela XIV: Resultado das isomerizações dos biomarcadores das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

Amostra	Prof.(m)	Litologia	Tm/Ts	C32(22S/22S+22R)	C30(Hop/Hop+Moret)
IR-RS-01	206,59	Fol.Oleíg			
IR-RS-02	207,30	Fol.Oleíg	1,50	0,50	0,82
IR-RS-03	207,53	Siltito	1,40	0,49	0,78
IR-RS-04	207,80	Fol.Oleíg	3,60	0,40	0,75
IR-RS-05	208,11	Fol.Oleíg	3,80	0,36	0,70
IR-RS-06	208,39	Fol.Oleíg	2,60	0,33	0,73

### 6.2.5.1 Isomerização na Posição C-22 em Hopanos Homólogos (17a(H), 21b(H) Hopanos)

Segundo Seifert & Moldowan (1980), a proporção da razão 22S/22S+22R eleva-se a 60% (valor aproximado do equilíbrio) com o aumento do grau de evolução térmica, alcançando esta porcentagem antes do pico de geração de óleo.

As medidas de isomerização dessas amostras foram realizadas no hopano C<sub>32</sub>. De acordo com Mackenzie (1984) a medida de isomerização nos hopanos C<sub>32</sub> apresenta resultados mais confiáveis, uma vez que os homólogos superiores geralmente estão presentes em baixas concentrações relativas. No caso do C<sub>31</sub>, existe a possibilidade de coeluição do gamacerano com o 22R C<sub>31</sub> hopano, devendo sempre que possível ser evitado (Mackenzie *et al.*, 1982).

#### **Paraná – Sondagem RN 16/96**

Os valores desta razão de isomerização para os hopanos em C<sub>32</sub>, que se encontram expressos na tabela XIII e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 28), variam de 0,49 a 0,59 e não refletem o estágio de evolução térmica, obtido pelos parâmetros ópticos. Estes resultados sugerem a presença de hidrocarbonetos migrados nessas amostras.

#### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Os valores desta razão de isomerização para os hopanos C<sub>32</sub>, que se encontram expressos na tabela XIV e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 29), variam de 0,33 a 0,50 e não refletem o estágio de evolução térmica, caracterizados pelos parâmetros ópticos. Como já foi constatado, estes resultados indicam a presença de hidrocarbonetos migrados (Trigüis, 1986 e Mendonça Filho, 1994), provavelmente de uma seção inferior.

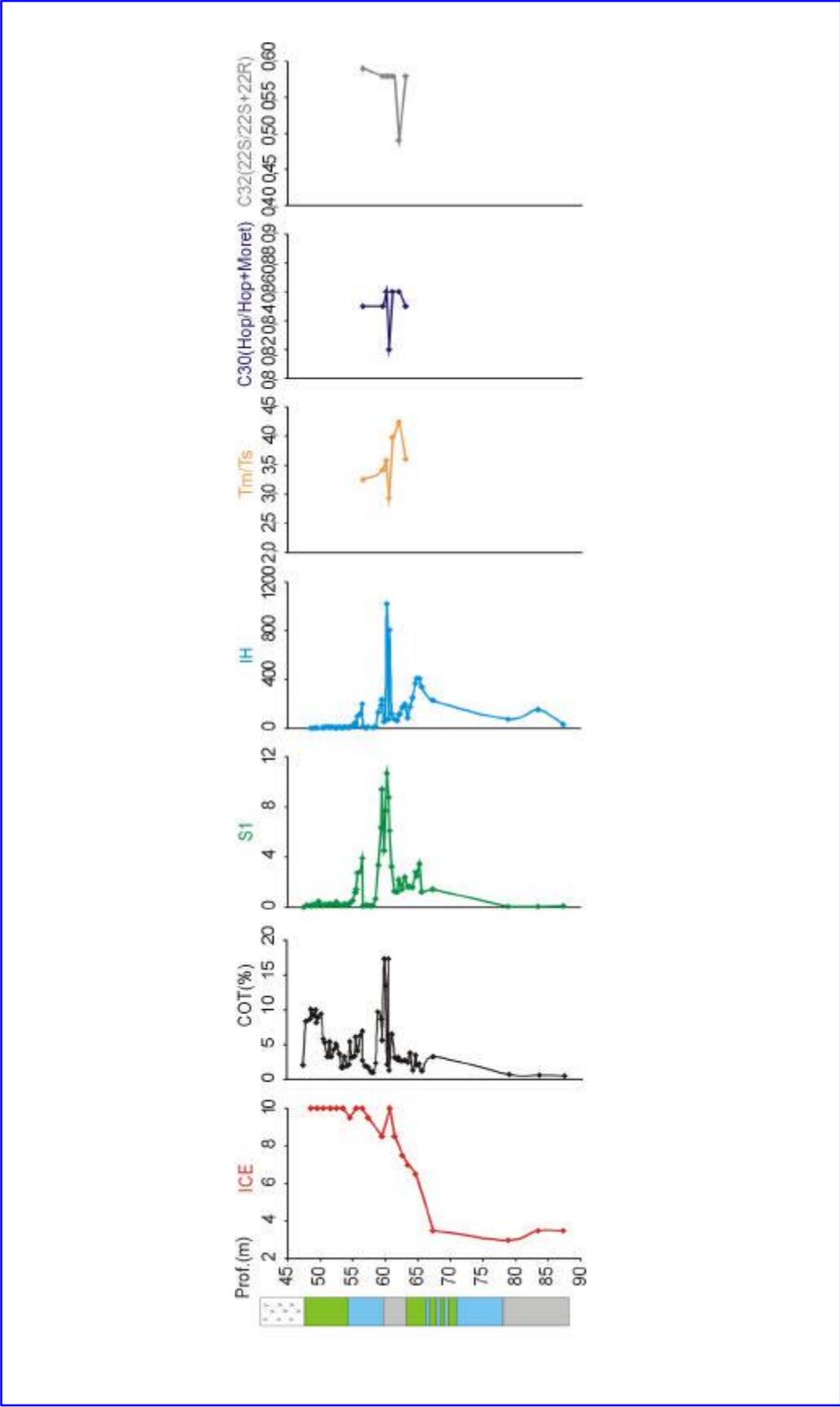


Figura 28: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos, organoquímicos e os moleculares das amostras do Paraná (testemunho RN16/96)

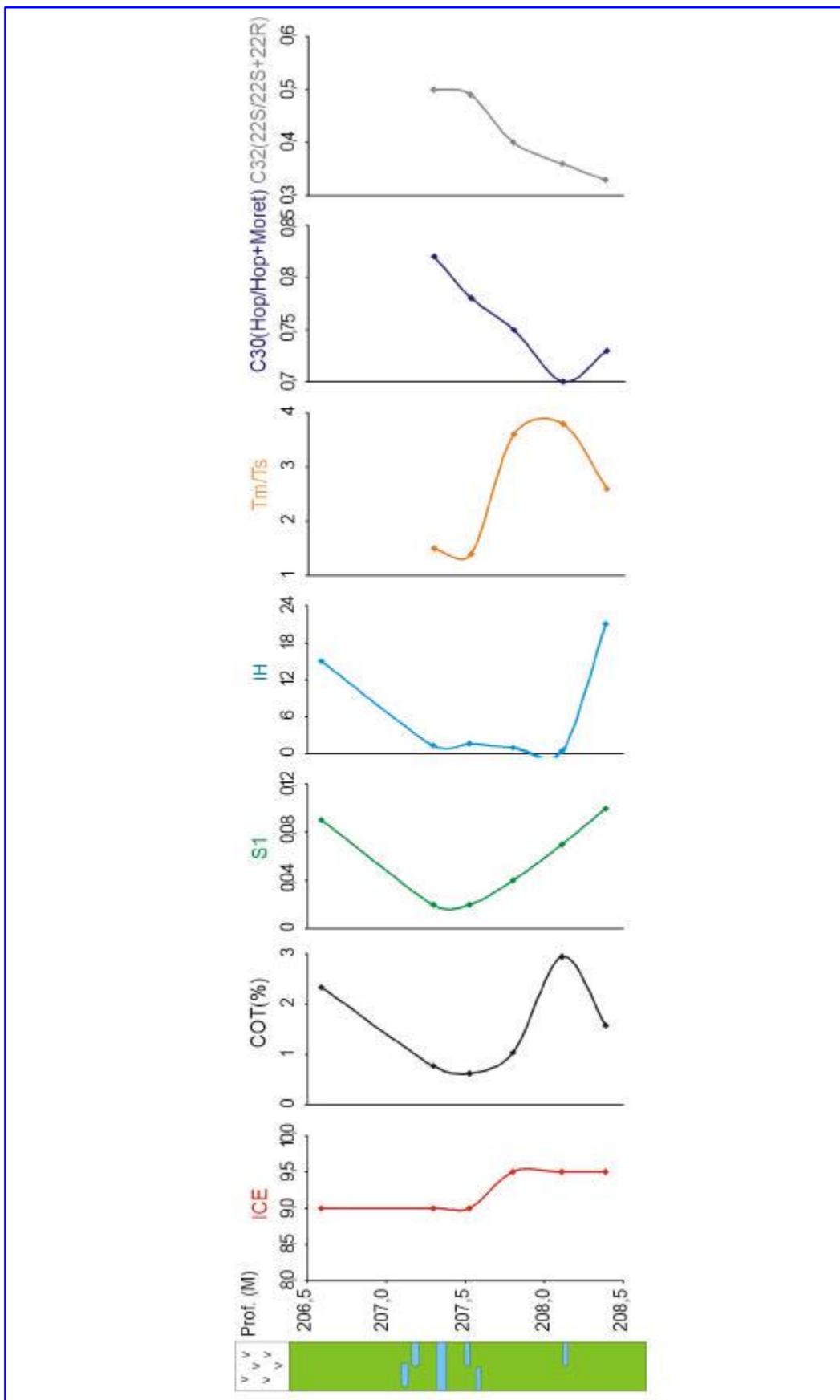


Figura 29: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos, organogeoquímicos e os moleculares das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19)

### 6.2.5.2 Isomerização nas Posições C-17 e C-22 de Hopanos e Moretanos em C<sub>30</sub>

Em amostras de sedimentos mais imaturos, as estruturas dominantes são normalmente os 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) hopanos, embora os componentes 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$  (H) e 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) estejam presentes em quantidades relativas variáveis (Mackenzie *et al.*, 1980).

A estabilidade dos hopanos e moretanos aumenta na seqüência  $\beta\beta$ - $\beta\alpha$ - $\alpha\beta$ , sendo os  $\alpha\beta$  mais estáveis em petróleo e rochas geradoras maduras. Segundo Seifert & Moldowan (1980), uma vez que essa conversão é completada, não resta qualquer componente 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H), e a razão dos componentes 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$  (H) para 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) permanece inalterada para um estágio intermediário de maturidade. 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 de  $\alpha\beta$  hopanos para  $\alpha\beta$  hopanos mais  $\beta\alpha$  moretanos em C<sub>30</sub> pode alcançar valores de até 0,9 a 1 no início da janela de geração de óleo (Seifert & Moldowan. 1980).

#### **Paraná – Sondagem RN 16/96**

Os valores desta razão, que se encontram expressos na tabela XIII e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 28), variam de 0,82 a 0,86, evidenciando a presença de hidrocarbonetos migrados nas amostras. Costa Neto *et al.* (1978) invocaram os efeitos de intrusões de diabásio para explicar irregularidades na maturidade quando controlada pelos parâmetros geoquímicos em amostras de folhelhos da Formação Irati. Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994) atentam para o cuidado que deve ser tomado em se tratando da utilização de parâmetros moleculares na estimativa de evolução térmica em sedimentos termalmente afetados por intrusivas ígneas e, principalmente, na possibilidade de ocorrência de hidrocarbonetos migrados nas amostras.

### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Nessas amostras, as quais apresentam estágios elevados de evolução térmica, era de se esperar valores de equilíbrio (Seifert & Moldowan, 1980). No entanto esses valores, que se encontram expressos na tabela XIV e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 29), não ultrapassam o valor de 0,8, o que contribui para a constatação da presença de hidrocarbonetos migrados, já indicada pelo parâmetro molecular anterior.

#### **6.2.5.3 Razão do 17a(H) Trisnorhopano (Tm) para 18a(H) Trisnorneohopano (Ts) – Tm/Ts**

O trisnorneohopano (Ts) é mais resistente à degradação termal do que o trisnorhopano (Tm) (Seifert & Moldowan, 1978). Com isso espera-se que os valores da razão Tm/Ts diminuam com a evolução térmica.

### **Paraná – Sondagem RN 16/96**

Os valores da razão Tm/Ts, que se encontram expressos na tabela 13 e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 28), variam de 2,94 a 4,24. Estes resultados estão de acordo com os outros parâmetros moleculares descritos, mas entra em contradição com os resultados obtidos com os parâmetros ópticos. Costa Neto *et al.* (1978) invocaram os efeitos de intrusões de diabásio para explicar irregularidades na maturidade quando controlada pelos parâmetros geoquímicos em amostras de folhelhos da Formação Irati. Trigüis (1986) e Mendonça Filho (1994) atentam para o cuidado que deve ser tomado, em se tratando da utilização de parâmetros moleculares na estimativa de evolução térmica em sedimentos termalmente afetados por intrusivas ígneas e, principalmente, na possibilidade de ocorrência de hidrocarbonetos migrados nas amostras.

### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Os valores da razão Tm/Ts, que se encontram expressos na tabela 14 e no gráfico que mostra a variação desta razão com a profundidade (Figura 29), variam de 1,4 a 3,8. Os valores de 3,6, 3,8 e 2,6, respectivamente, para as amostras IR-RS-04,

IR-RS-05 e IR-RS-06 estão de acordo com os resultados dos outros parâmetros moleculares descritos, porém entra em contradição com os parâmetros ópticos de maturidade. Como já foi constatado, estes resultados indicam a presença de hidrocarbonetos migrados (Trigüis, 1986 e Mendonça Filho, 1994), provavelmente de uma seção inferior.

## 7 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

### 7.1 Qualidade da Matéria Orgânica

#### Paraná – Sondagem RN 16/96

O exame microscópico de 20 amostras coletadas no Paraná (testemunho RN 16/96), evidenciou, no geral, um predomínio de matéria orgânica amorfa em relação à matéria orgânica lenhosa e ao material liptinítico, com exceção das amostras IR-PR-50, IR-PR-55, IR-PR-60, IR-PR-61 e IR-PR-62 (Estampa 6), que demonstraram um predomínio de material lenhoso, e da amostra IR-PR-59, que demonstrou um predomínio de material liptinítico.

Nas amostras imaturas, a matéria orgânica amorfa se apresenta granular, em forma de grumos, por vezes muito densos, com coloração amarela ou castanha, com colorações de fluorescência variando de laranja claro a laranja escuro. A matéria orgânica liptinítica está representada por esporomorfos (esporos e grãos de pólen mono e bissacados), por vezes muito degrada, algas do gênero *Botryococcus* (exibindo colônias e estruturas internas) e *Acritarcha* (Estampa 5.c, 5.d, 5.e e 5.f), apresentando colorações de fluorescência variando amarelo claro ao amarelo alaranjado, sendo que as colorações de fluorescência são mais intensas na alga do gênero *Botryococcus*. Já a matéria orgânica lenhosa está representada por fragmentos irregulares, com contornos bem nítidos angulares a subangulares e apresentando, em alguns casos, estruturação interna.

Nas amostras termalmente alteradas, o material liptinítico e o material lenhoso se tornam pouco distinguíveis (Estampa 4.c), exceto alguns componentes liptiníticos que ainda preservam a forma característica e alguma coloração de fluorescência. A matéria orgânica amorfa encontra-se escurecida, apresentando coloração de fluorescência variando laranja escuro a nenhuma coloração de fluorescência, devido ao estágio de evolução térmica alcançado por estas amostras.

A Pirólise de Rock-Eval demonstra, através do Índice de Hidrogênio, que as amostras imaturas apresentam querogênio Tipo II e Tipo III, condizente com o tipo de

matéria orgânica predominante. As amostras termalmente alteradas apresentam falsos valores de IH, o que impossibilitou a caracterização do tipo de querogênio no diagrama do Tipo Van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1977).

Através desses resultados, é possível afirmar que as amostras da Formação Irati, coletadas no estado do Paraná, apresentam uma excelente qualidade de matéria orgânica para geração de petróleo, tendo o predomínio do querogênio Tipo II/I, representado pela abundância da matéria orgânica amorfa e também, em menor parte, por esporomorfos.

### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

A análise microscópica de 6 amostras coletadas no Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19), demonstrou o predomínio da matéria orgânica amorfa em relação ao material lenhoso e ao material liptinítico, com exceção da amostra IR-RS-06, que apresentou um predomínio de material lenhoso.

O material liptinítico e o material lenhoso se tornam pouco distinguíveis, exceto alguns componentes liptiníticos que ainda preservam a sua forma característica. A matéria orgânica amorfa encontra-se escurecida e sem qualquer coloração de fluorescência, devido ao elevado estágio de evolução térmica.

A Pirólise Rock-Eval, nessas amostras termalmente alteradas, apresentam falsos valores de IH, o que impossibilitou a caracterização do tipo de querogênio no diagrama do tipo Van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1977).

Através desses resultados, é possível afirmar que as amostras da Formação Irati, coletadas no estado do Rio Grande do Sul, apresentam uma excelente qualidade de matéria orgânica para geração de petróleo, tendo o predomínio do querogênio Tipo II/I, representado pela abundância da matéria orgânica amorfa e também, em menor parte, por esporomorfos.

### **Goiás – Afloramento Suc**

O exame microscópico de 36 amostras coletadas em Goiás (afloramento Suc), evidenciou, no geral, um predomínio de matéria orgânica amorfa em relação à matéria

orgânica lenhosa e ao material liptinítico, com exceção das amostras IR-GO-30, IR-GO-32 e IR-GO-36, que demonstraram um predomínio de material liptinítico (Estampa 3.c e 3.d).

Nessas amostras, o material liptinítico e o material lenhoso se tornam pouco distinguíveis, exceto algumas amostras, onde o material liptinítico, representado por esporomorfos (esporos e grãos de pólen mono e bissacados), por vezes muito degradados e algas do gênero *Botryococcus* (exibindo colônias e estruturas internas), ainda preservam as formas características e algumas colorações de fluorescência, variando de amarelo alaranjado a nenhuma coloração de fluorescência. A matéria orgânica amorfa se apresenta granular, em forma de grumos, por vezes muito densos, com coloração escurecida, apresentando coloração de fluorescência variando de laranja médio a nenhuma coloração de fluorescência, devido ao estágio de evolução térmica alcançado por estas amostras.

Foi constatada a presença de betume (óleo) nas amostras IR-GO-26, IR-GO-27, IR-GO-28, IR-GO-29, IR-GO-30, IR-GO-31, IR-GO-32, IR-GO-33, IR-GO-34, IR-GO-35 e IR-GO-36, evidenciando a presença de hidrocarbonetos (Estampa 1).

Através desses resultados, é possível afirmar que as amostras da Formação Irati, coletadas no estado de Goiás, apresentam uma excelente qualidade de matéria orgânica para geração de petróleo, tendo o predomínio do querogênio Tipo II/I, representado pela abundância da matéria orgânica amorfa e também, em menor parte, por esporomorfos.

## **7.2 Evolução Térmica**

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas microscópicas (ICE, Ro% e fluorescência) são correlacionáveis entre si e diretamente proporcionais à ação térmica sofrida e, conseqüentemente, ao estágio de evolução térmica atingido pela matéria orgânica (Mendonça Filho, 1994).

As variações mostradas pelos parâmetros ópticos (ICE, Ro% e fluorescência) são derivadas, principalmente, do efeito térmico sofrido pelos sedimentos da Formação Irati que se encontram em contato ou próximos a corpos ígneos intrusivos.

As análises moleculares, realizadas nas amostras da Formação Irati, neste trabalho, foram realizadas somente em seções termicamente alteradas, onde ocorre uma discordância entre os parâmetros moleculares e os ópticos. Os parâmetros ópticos registram um estágio evoluído de maturidade térmica para o querogênio, enquanto os parâmetros moleculares acusam um baixo grau de maturidade para o extrato. Estes resultados sugerem a presença de hidrocarbonetos migrados nestas amostras.

### **Paraná – Sondagem RN16/96**

Nas amostras coletadas no estado do Paraná, foi possível constatar, através dos parâmetros ópticos (ICE, Ro% e fluorescência), a presença das zonas imatura, matura e supermatura (Figura 30). Já os resultados obtidos pelos parâmetros moleculares, indicam um baixo grau de evolução térmica para os extratos, contradizendo o resultado obtido pelos parâmetros ópticos para o querogênio, evidenciando a presença de hidrocarbonetos líquidos migrados, provavelmente oriundos da zona matura situada estratigraficamente abaixo da zona supermatura.

### **Rio Grande do Sul – Sondagem 5-CA-73-RS-19**

Todas as amostras coletadas no estado do Rio Grande do Sul foram classificadas como supermaturas (Figura 31), devido o alto grau de evolução térmica observado nas amostras, determinado pelos parâmetros ópticos. Já os resultados obtidos pelos parâmetros moleculares indicam um baixo grau de evolução térmica para o extrato, contradizendo o resultado obtido pelos parâmetros ópticos para o querogênio, evidenciando a presença de hidrocarbonetos líquidos migrados, provavelmente oriundos da zona matura situada estratigraficamente abaixo da zona supermatura.

### **Goiás – Afloramento Suc**

Nas amostras coletadas no estado de Goiás, foi possível constatar, através dos parâmetros ópticos (ICE e fluorescência), a presença das zonas imatura/matura e supermatura (Figura 32).

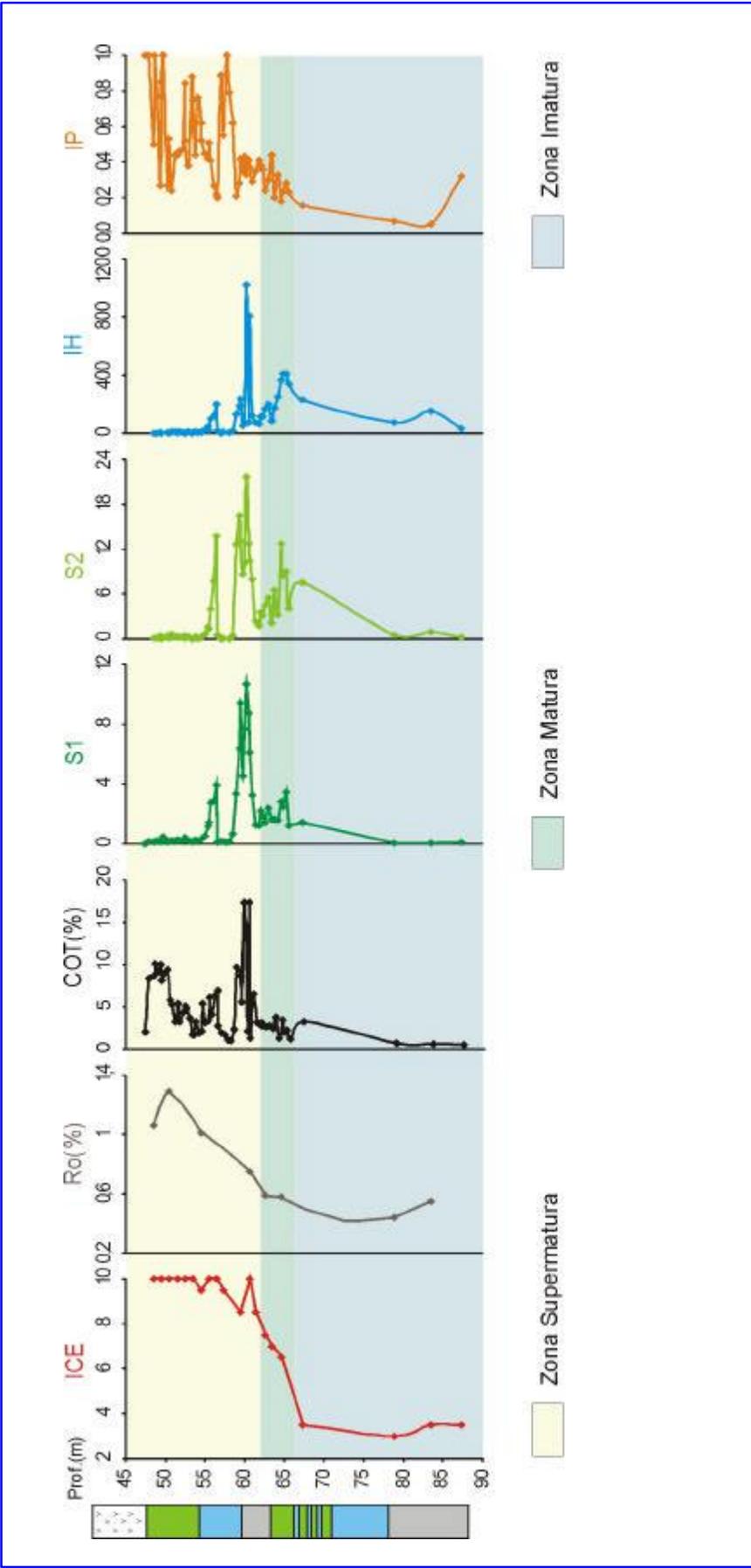


Figura 30: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e os parâmetros organogeoquímicos das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

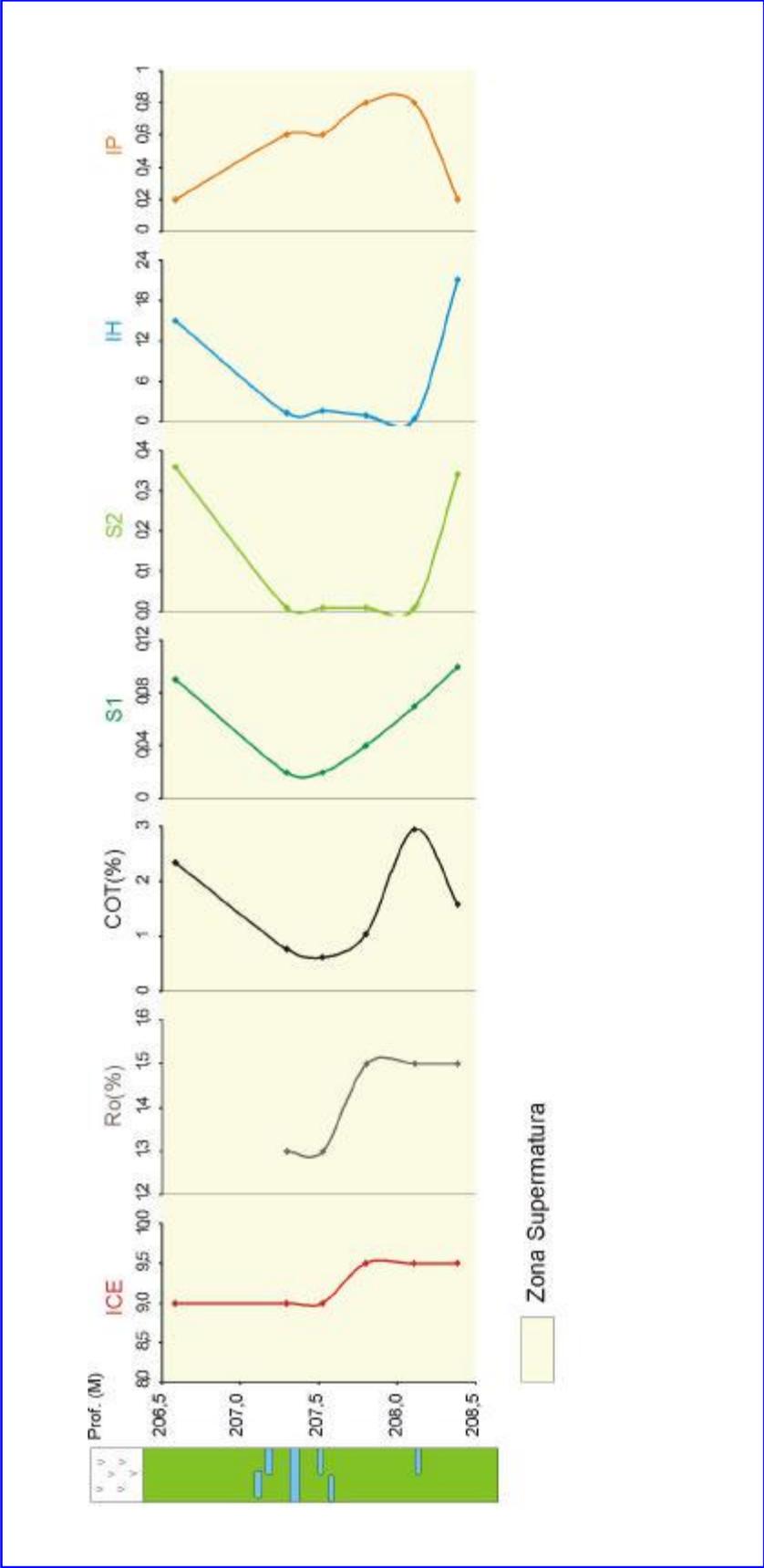


Figura 31: Correlação entre os parâmetros organopetrográficos e os parâmetros organogeoquímicos das amostras do Rio Grande do Sul (testemunho 5-CA-73-RS-19).

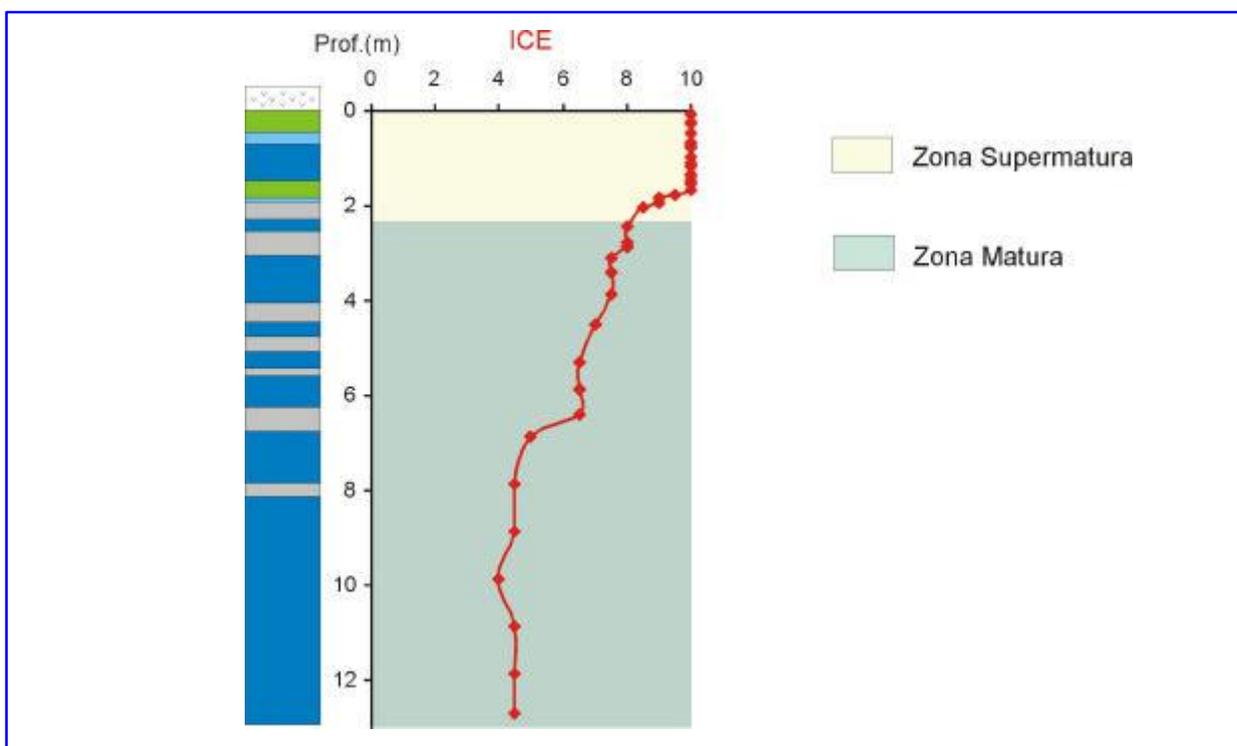


Figura 32: Perfil de evolução térmica do perfil realizado no estado de Goiás (Afloramento SUC).

### 7.3 Caracterização da Presença de Hidrocarbonetos

A caracterização da presença de hidrocarbonetos nas amostras da Formação Irati, foi realizada com base nos dados de extrato orgânico e na correlação dos resultados do Carbono Orgânico Total e da Pirólise Rock-Eval.

#### Paraná – Sondagem RN 16/96

Dentro da zona supermatura, foi possível diferenciar três seções, baseadas em suas características geoquímicas:

A seção denominada 1-A (amostras IR-PR-01 a IR-PR-25) é caracterizada por possuir valores muito altos de COT, baixos valores de S1, S2, IH e altos valores de IP, além da inexistência do extrato orgânico (Figura 33). Essa seção possui essas características geoquímicas devido à presença de carbono orgânico residual na forma de resíduo carbonoso pirolítico (Mendonça Filho, 1994), que estaria relacionado à riqueza orgânica original. Os altos valores de IP, para as amostras analisadas, podem

ser um reflexo do estágio mais elevado de evolução térmica em que se encontram tais amostras ou ser conseqüência dos valores pouco significativos dos picos S1 e S2.

A seção denominada 1-B (amostras IR-PR-26 a IR-PR-37) é caracterizada por possuir altos valores de COT (menores que na seção 1-A) e IP, baixos valores de IH e valores moderados a altos de S1 e S2, além da inexistência do extrato orgânico (Figura 33). Esses resultados geoquímicos evidenciam a conversão e eliminação do carbono orgânico, provavelmente na forma de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, ocorrida sob a influência local de intrusivas ígneas. Os altos valores de IP, para as amostras analisadas, já foram explicados anteriormente.

A seção denominada 1-C (amostras IR-PR-28 a IR-PR-46) é caracterizada por possuir valores muito elevados de COT, S1, S2, IH e IP, além dos altos valores de extrato orgânico (Figura 33). Esses resultados obtidos nesta seção evidenciam a concentração de hidrocarbonetos migrados, confirmada pelos parâmetros moleculares de maturidade térmica.

Dentro da zona matura, foi possível diferenciar duas seções, baseadas em suas características geoquímicas:

A seção denominada 2-B (amostras IR-PR-55 a IR-PR-58) é caracterizada por valores medianos de COT, valores moderados de S1 e altos valores de S2, IP e IH (Figura 34). Essa seção possui essas características geoquímicas por estar iniciando os processos de geração e migração primária do óleo (valores medianos de S1) e a elevada potencialidade da matéria orgânica para a geração de petróleo (altos valores de S2 e IH).

A seção denominada 2-A (restante das amostras situadas na zona matura) é caracterizada por valores medianos de COT, S1 (menores que na seção 2-B) e S2 (menores que na seção 2-B), baixos valores de IH e altos valores de IP (Figura 34). Esses resultados geoquímicos evidenciam a conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, a ocorrência dos processos de migração primária e secundária e um certo potencial ainda presente para a geração de hidrocarbonetos (valores altos a medianos de S2).

Dentro da zona imatura foi possível identificar duas seções, individualizadas de acordo com suas características geoquímicas:

A seção denominada 3-A (amostra IR-PR-59) é caracterizada por possuir valor mediano de COT, baixos valores de S1 e IP e alto valor de S2, demonstrando a qualidade da matéria orgânica para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, sendo o conteúdo orgânico desta amostra classificado como querogênio tipo II (Figura 35). Esta classificação do querogênio é concordante com a classificação obtida pela análise microscópica.

A seção denominada 3-B (restante das amostras situadas na zona imatura) é caracterizada por baixos valores de COT, S1, S2 e IH, evidenciando a baixa qualidade da matéria orgânica para a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, sendo a matéria orgânica destas amostras classificada como querogênio tipo III (Figura 35). Esta classificação do querogênio é concordante com a classificação obtida pela análise microscópica.

#### **Rio Grande do Sul - Sondagem - 5-CA-73-RS-19**

Essas amostras, que estão situadas na zona supermatura, estão na seção 1-C, sendo caracterizada por possuir valores medianos a baixos de COT, baixos valores de S1, S2 e IH e altos valores de IP, porém foram obtidas baixas quantidades de extrato orgânico (SOHXLET). Esses resultados geoquímicos evidenciam a conversão e eliminação do carbono orgânico, provavelmente na forma de hidrocarbonetos, ocorrida sob a influência local de intrusivas ígneas, mas possui uma baixa quantidade de hidrocarbonetos migrados, confirmados pelos parâmetros moleculares. Os altos valores de IP, para as amostras analisadas, podem ser um reflexo do estágio mais elevado de evolução térmica em que se encontram tais amostras ou ser consequência dos valores pouco significativos dos picos S1 e S2.

#### **Goiás – Afloramento SUC**

As análises de COT e Pirólise Rock-Eval não foram realizadas nas amostras coletadas no estado de Goiás, porém foi constatada a presença de hidrocarbonetos através da análise microscópica.

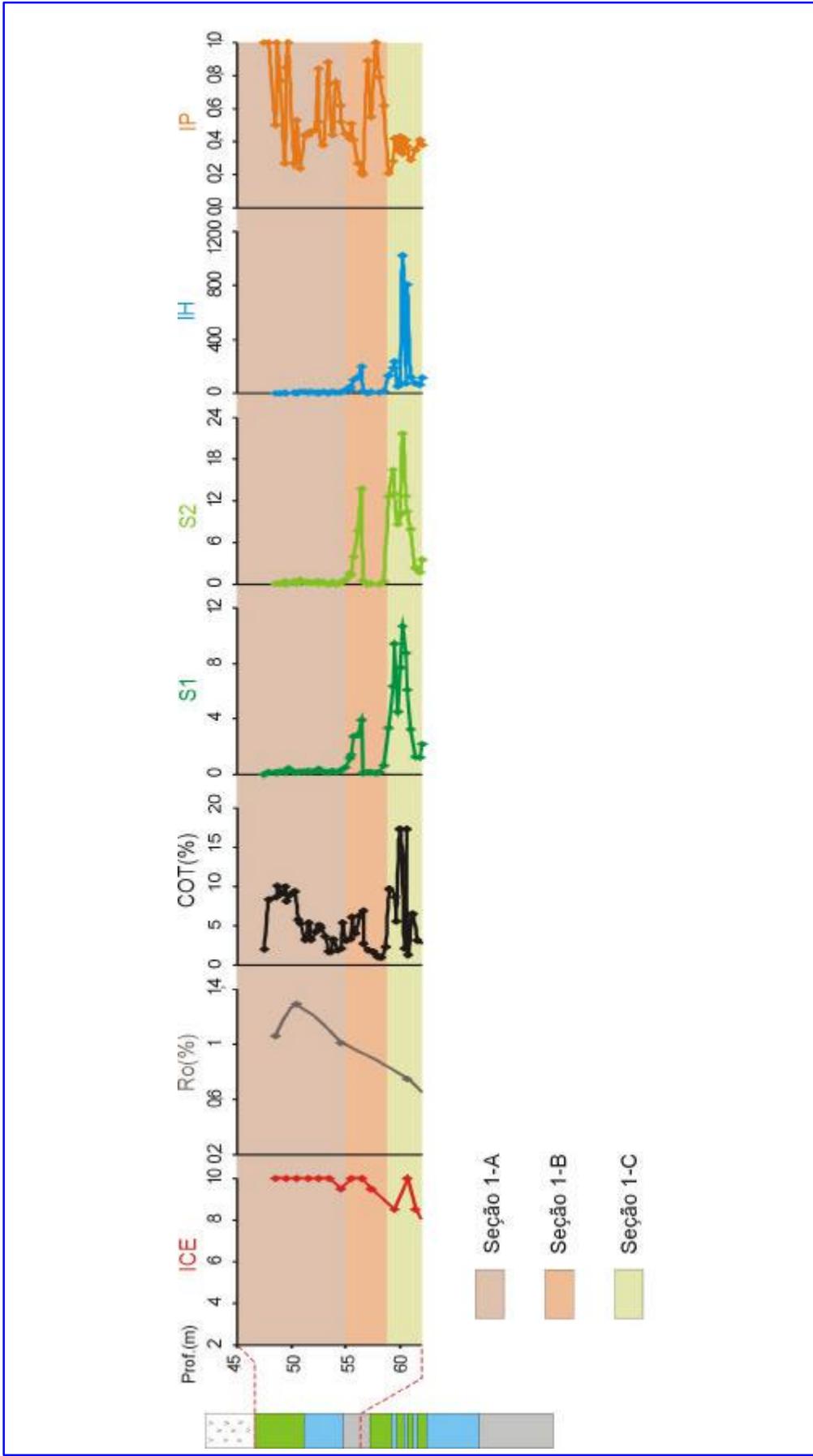


Figura 33: Caracterização das Seções através dos parâmetros organoquímicos da Zona Supermatura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

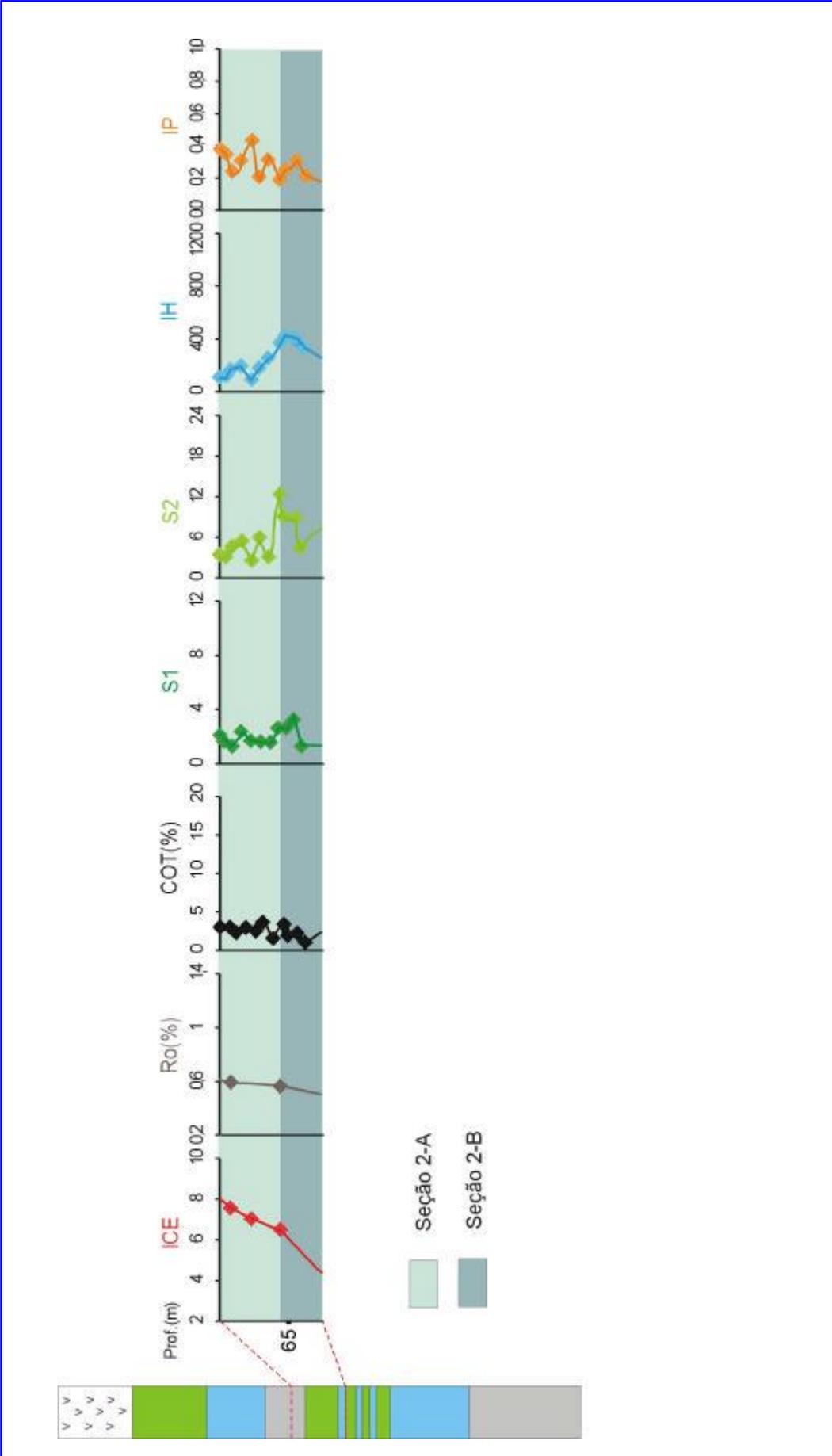


Figura 34: Caracterização das Seções através dos parâmetros organogeoquímicos da Zona Madura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

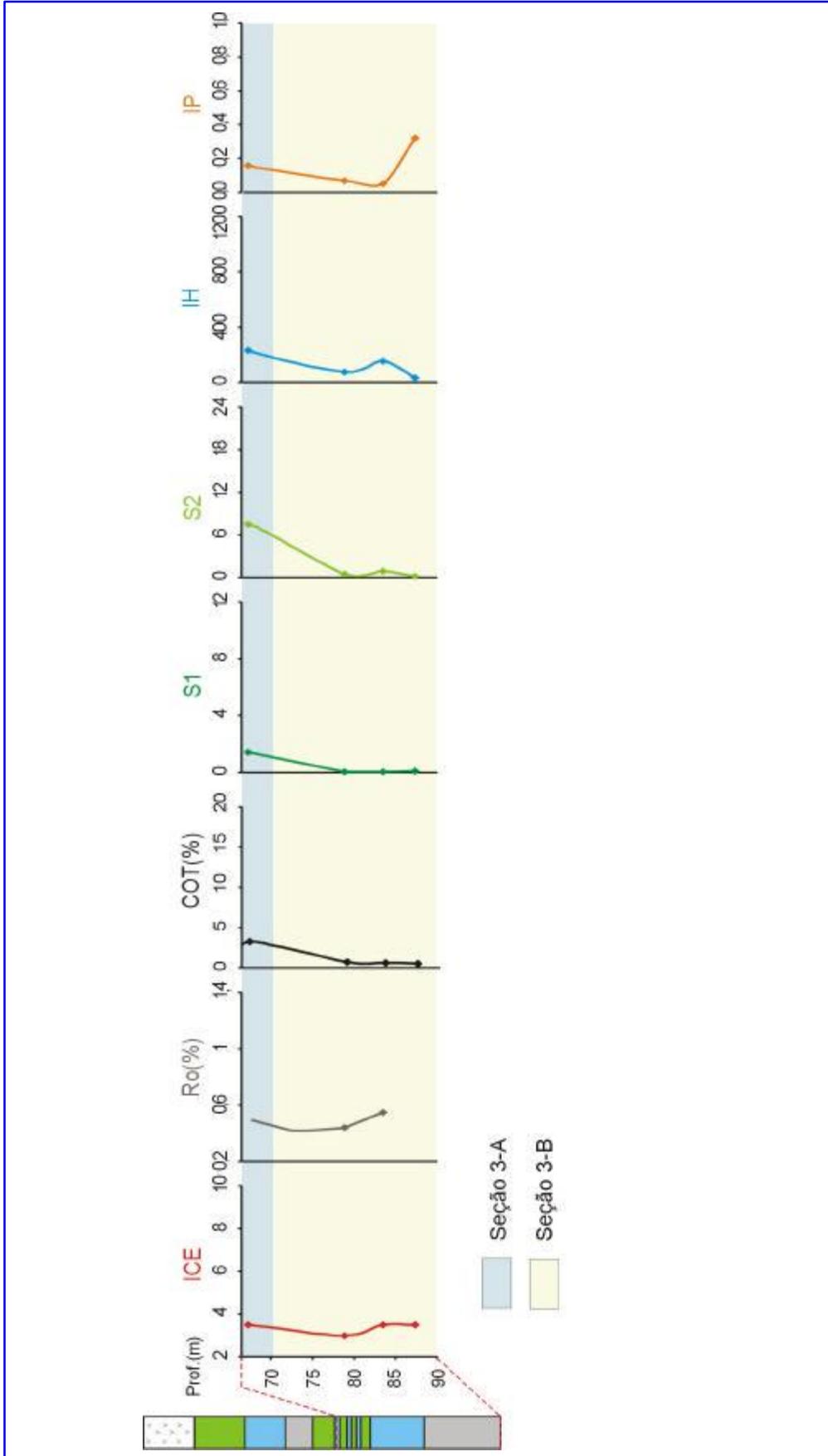


Figura 35: Caracterização das Seções através dos parâmetros parâmetros organogeoquímicos da Zona imatura das amostras do Paraná (testemunho RN 16/96).

## 7.4 Influência Térmica da Intrusiva Ígnea

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que ocorreu o processo de geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por influência local de intrusivas ígneas.

Analisando os dados que forneceram o grau de evolução térmica (ICE, Ro% e fluorescência) foi possível determinar a espessura da Formação Irati que foi afetada pelo efeito térmico da intrusiva ígnea. O testemunho proveniente do estado do Paraná (RN 16/96) apresenta uma intrusiva ígnea com espessura de 27,2 m, afetando termicamente 18,6 m de espessura da Formação Irati, dos quais 14,4 m foram caracterizados como zona supermatura e 4,2 m foram caracterizadas como zona matura. A razão espessura afetada termicamente por espessura da intrusiva ígnea é de 0,68, a razão espessura da zona matura por espessura da intrusiva ígnea é de 0,15 e a razão espessura da zona supermatura por espessura da intrusiva ígnea é de 0,53. Já no perfil realizado no estado de Goiás, a espessura da intrusiva ígnea é de 13 m e a espessura da zona supermatura é de 2,4 m. Com a amostragem, realizada neste perfil (Suc), não foi detectada a presença da zona imatura, devido à impossibilidade técnica. A razão zona supermatura por espessura da intrusiva ígnea é de 0,18.

Dos Anjos & Guimarães (2003), que estudaram o perfil realizado na pedreira Socal, constataram que o efeito térmico causado pela intrusiva ígnea modificou a mineralogia preexistente nas rochas da Formação Irati até cerca de 6,5 m. Esta constatação se deve à formação do talco e da calcita, através da reação da dolomita com quartzo ( $3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{CO}_2$ ). Segundo Slaughter *et al.* (1975) esta reação ocorre a temperaturas entre 380 e 440°C, para uma pressão de 2 Kbar. Devido a esses fatos, é possível interpretar que a influência térmica causada pela intrusiva na encaixante foi superior a 6,5 m.

Com os resultados obtidos nos dois estados, não é possível determinar uma relação direta entre a espessura da intrusiva ígnea e a espessura termicamente afetada, além de não ocorrer uma relação entre a espessura da intrusiva ígnea com a espessura das zonas matura e supermatura, pois a região supermatura, no testemunho realizado no Paraná, é bem maior que a matura, ocorrendo o oposto no perfil realizado no estado de Goiás.

Vasconcelos *et al.* (2003) estudaram sills que ocorrem intercalados as rochas da Formação Irati localizados no estado do Paraná e concluíram que as intrusões ígneas possuem diferentes litologias (microgabros, basaltos, microdioritos e andesitos) e determinaram, através da análise dos piroxênios, que os cristais foram formados em um intervalo de temperatura que varia predominantemente de 1000 a 1200°C. Temperaturas abaixo de 1000°C são registradas em piroxênios dos sills de Reserva, chegando a 700°C, e de Ortigueira, com temperaturas em torno de 750°C. Já no sill de Rebouças e no sill de Irati foram definidas temperaturas acima de 1200°C. Estes resultados evidenciam a ocorrência de intrusões de diversas temperaturas, que certamente influenciaram no tamanho da zona termicamente afetada por corpos ígneos.

Dos Anjos & Guimarães (2003) observaram na pedreira Sucal, nas rochas carbonáticas no contato com a intrusiva ígnea, a ocorrência de serpentina, que diminui com o aumento da distância, dando lugar ao aparecimento do talco. Tendo esses dois minerais uma composição química semelhante, a estabilidade pode estar relacionada com a disponibilidade de sílica no sistema, uma vez que ambos podem ser estáveis a temperaturas inferiores a 800°C (Deer *et al.*, 1966). Vasconcelos *et al.* (2003) observaram a presença de sanidina nas rochas encaixantes dos sills localizados no estado do Paraná, caracterizando a ocorrência da fácies sanidinito que representa temperaturas superiores a 900°C. Através destas constatações foi evidenciada a diferença de temperatura das intrusões ocorridas no estado do Paraná e no estado de Goiás, com uma diferença de no mínimo 100°C.

Com base em suposições razoáveis, que se aproximam de condições naturais, Jaeger (1957) calculou a temperatura em rochas adjacentes a uma intrusão que tem forma tabular infinita de espessura  $D$ , isto é, a forma de grandes diques e sapatas. Como primeira aproximação, intrusões plutônicas alongadas podem ser tratadas como diques verticais. Os cálculos de Jaeger consideram o calor liberado na cristalização do magma e se baseiam no pressuposto de que o aquecimento por transferência de constituintes voláteis pode ser desprezado. Alguns desses resultados estão expressos na tabela XV. Neste mesmo trabalho Jaeger ressaltou a importância da profundidade em que ocorreu a intrusão, pois este fator influencia no resfriamento do corpo ígneo e também fez uma aproximação do período no qual é mantida a temperatura (quase)

máxima da rocha regional, que é proporcional ao quadrado da espessura da intrusão. A ordem de grandeza da duração deste período em anos é dada pela expressão  $0,01D^2$ .

Através destas interpretações, foi possível constatar que a influência térmica não depende unicamente da espessura da intrusiva ígnea, mas depende, também, de outros fatores: temperatura de intrusão do corpo ígneo, profundidade em que ocorreu a intrusão e, provavelmente, a condutividade térmica (composição mineralógica, composição orgânica, permeabilidade, porosidade e fluidos presentes) que explicaria as diferenças que ocorreram nos dois estados, pois a região supermatura, no testemunho realizado no Paraná, é bem maior que a matura, ocorrendo o oposto no perfil realizado no estado de Goiás.

Os fatores que influenciam o tamanho da zona afetada termicamente também agem sob as razões de influência térmica (tabela XVI), por isso ocorreram discrepâncias entre as razões dos estados do Paraná e Goiás. Essas discrepâncias seriam explicadas devido às diferenças de temperatura de intrusão ígnea e a litologia da encaixante. No estado de Goiás a razão zona matura por tamanho da intrusiva ígnea é mais elevada, devido à ocorrência do predomínio de carbonatos e dolomitos.

Tabela XV: Temperatura no em função da distância da intrusiva (Jaeger, 1957)

Temperatura da intrusão; °C	Temperatura no contato; °C	Temperatura (°C) a várias distâncias do contato expressas em frações da espessura (D) da intrusão		
		1/10D	2/10D	1/2D
Magma gabróico 1200	725 T	625 T	550 T	410 T
Magma Sienítico 900	560 T	470 T	410 T	300 T
Magma granítico 800	510 T	420 T	365 T	270 T
700	460 T	370 T	320 T	235 T

T é a temperatura da rocha regional antes da intrusão

Tabela XVI: *Tamanho das zonas de maturação térmica e suas razões em função da espessura da intrusiva ígnea, além da provável temperatura de intrusão da rocha ígnea.*

	Paraná	Goiás
Seção Afetada	18,6 m	> 12,8 m
Zona Supermatura	14,4 m	2,4 m
Zona Madura	4,2 m	> 10,6 m
Espessura da intrusiva	27,2 m	13 m
<u>Seção Afetada</u> Espessura da intrusiva	0,68	> 0,98
<u>Zona Supermatura</u> Espessura da intrusiva	0,53	0,18
<u>Zona Madura</u> Espessura da intrusiva	0,15	> 0,81
<u>Temperatura de intrusão (inferida)</u>	$\geq 1200^{\circ}\text{C}$	$\leq 1100^{\circ}\text{C}$

## 7.5 Formação Irati: um possível sistema petrolífero atípico

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciaram a qualidade e a quantidade da matéria orgânica para a geração de petróleo, além da presença de um sistema petrolífero atípico, que, segundo Magoon & Dow (1994), ocorre quando rochas geradoras são termalmente maturadas por intrusivas ígneas. A Formação Irati apresenta grandes variações de espessura (variando de alguns centímetros a 240 m), onde ocorre um grande número de intrusões ígneas referentes ao magmatismo Serra Geral (128-127 Ma, Milani, 1997), devido à facilidade proporcionada pela foliação presente nesta formação. Devido a esses fatores e aos resultados apresentados neste trabalho, é possível afirmar que ocorreu a geração de quantidades significativas de petróleo na Bacia do Paraná.

Segundo Araújo *et al.* (2000), as zonas da Formação Irati termalmente alteradas possuem uma eficiente migração primária e secundária devido à presença de microfaturas, fraturas e a ocorrência de compartimentações tectônicas locais e regionais. Estes mesmos autores identificaram os possíveis reservatórios de petróleo

na bacia do Paraná, sendo eles as Formações Teresina, Rio do Rasto, Pirambóia e Botucatu.

## 8 CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados em amostras da Formação Irati, coletadas em testemunhos de sondagem realizados nos estados do Paraná (RN 16/96) e Rio Grande do Sul (5-CA-73-RS-19) e em afloramentos do estados de Goiás (Pedreira Sugal), foi possível concluir que:

- De um modo geral as análises organopetrográficas associadas aos dados de COT e Pirólise Rock-Eval mostraram que a Formação Irati apresenta qualidade e quantidade adequadas de matéria orgânica para geração de quantidades significativas de petróleo. O fator limitante, no processo natural de geração, foi o efeito térmico, que neste caso, foi em parte fornecido pelas intrusivas ígneas (diques e/ou sills).
- As amostras coletadas no estado do Paraná apresentam elevada quantidade de matéria orgânica, evidenciada pelos altos valores de COT, devidos a diversos fatores (maturidade térmica, presença de hidrocarbonetos e qualidade da matéria orgânica). Já no estado do Rio Grande do Sul, foram observados baixos valores de COT, que evidenciaram a conversão e eliminação do carbono orgânico, provavelmente na forma de hidrocarbonetos, ocorrida sob a influência local de intrusivas ígneas. A análise de COT não foi realizada nas amostras coletadas no estado de Goiás.
- As três porções da Formação Irati apresentam uma excelente qualidade de matéria orgânica para a geração de petróleo, constatada pelas análises microscópicas.
- O perfil de evolução térmica do estado do Paraná apresentou três zonas de maturação térmica, sendo a zona supermatura subdividida em três seções (1-A, 1-B e 1-C), a zona matura subdividida em duas seções (2-A e 2-B) e a zona imatura subdividida em duas seções (3-A e 3-B). Essas subdivisões foram efetuadas de acordo com suas características geoquímicas. No perfil de evolução térmica do estado do Rio Grande do Sul, foi constatada somente a zona supermatura, sendo classificada como uma seção 1-C. Já no perfil de

evolução térmica do estado de Goiás, foi observada a presença das zonas supermatura e matura. Não foi possível fazer uma subdivisão das zonas no perfil de evolução térmica do estado de Goiás, pois não foram realizadas análises organogeoquímicas.

- A influência térmica sofrida pelas amostras da Formação Irati em contato com corpos ígneos não depende unicamente da espessura da intrusiva ígnea, mas depende também de outros fatores: temperatura de intrusão do corpo ígneo, profundidade em que ocorreu a intrusão e, provavelmente, a condutividade térmica da encaixante, os quais explicariam as diferenças que ocorreram nos resultados das áreas estudadas, pois a região supermatura, no testemunho realizado no Paraná, é bem maior que a matura, ocorrendo o oposto no perfil realizado no estado de Goiás.
- A discordância entre os parâmetros petrográficos e moleculares, referentes a grau de evolução térmica e análises de Pirólise Rock-Eval, indicaram a presença de hidrocarbonetos migrados nas seções situadas nos estados do Paraná e do Rio Grande do Sul. Já no estado de Goiás, a evidência de hidrocarbonetos foi constatada pelas análises organopetrográficas.
- Dentro de alguns anos, com o amadurecimento dos campos de petróleo existentes nas bacias marginais, seria interessante para as empresas petrolíferas o aumento de pesquisas na bacia do Paraná, já que apresenta evidências de geração e migração de quantidades significativas de petróleo.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. F. (1964). *O Irati e suas Relações com o Problema do Petróleo*. In: MINERAÇÃO E METALURGIA. Rio de Janeiro. 10(60):267-279.
- ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. (1976). *Geochemical Studies on the Organic Matter from the Douala Basin (Cameroon) - I. Evolution of Extractable Organic Matter and the Formation of Petroleum*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40:791-799.
- ARAÚJO, L. M.; TRIGÜIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R.; FREITAS, C. S. (2000). *The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil*. In: MELLO, M. R. & KATS, B. J. (eds) Petroleum System of South Atlantic Margins: AAPG Memoir 73, p. 377-402.
- ASSIS JR. F. (2000). *New Organic Matter Isolation Procedure and Equipment*. In: LATIN AMERICAN CONGRESS ON ORGANIC GEOCHEMISTRY, 7<sup>th</sup>, Foz do Iguaçu, 2000 *Anais...ALAGO*, v.1, p. 355.
- BARBOSA, O.; ALMEIDA, F. F. M. (1949). *A Série Tubarão na Bacia do Rio Tietê, Estado de São Paulo*. Notas Preliminares e Estudos, DNPM, Rio de Janeiro, 48:1-16.
- BARBOSA, O.; GOMES, F. A. (1958). *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DNPM, Rio de Janeiro, 171:1-40.
- BARNARD, P. C.; COLLINS, A. G.; COOPER, B. S. (1981). *Identification of Kerogen Facies in a Source Rock Horizon. Examples from the North Sea Basin*. In: Brooks, J, (Ed.) Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration. Academic Press, London, 271-282.
- BENDORAITIS, J. G.; BROWN, B. L.; HEPNER, L. S. (1962). *Isoprenoid Hydrocarbons in Petroleum*. Analytical Chemistry, 34(1):49-53.
- BETEJEJTIN, A. (1977). *Curso de Mineralogia*. Moscou: Ed. Mir. 735p.
- BIGARELLA, J.J. (1972). *Geologia da Formação Irati*. In: Conferências do Simpósio sobre Ciência e Tecnologia do Xisto. Atas. Curitiba. 82p.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. (1961). *Distribution of N- paraffins as a Clue to Recognition of Source Beds*. Geochim. Cosmochim. Acta, 22:2-15.
- BROOKS, J. D.; GOULD, K.; SMITH, J. W. (1969) *Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum*. Nature, 222:257-259.
- BROSSE, E.; HUC, A. Y. (1986). *Organic Parameters as Indicators of Thermal Evolution in the Viking Graben*. Col. Seminaire, 44:517-530.
- BORDENAVE, M. L. & ESPITALIÉ, J. (1993). *Elemental composition of kerogens*, In: BORDENAVE, M. L. (eds) Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris, p. 334-9.

- BORDENAVE, M. L.; ESPITALIÉ, J.; LAPLAT, P.; OUDIN, J. L. & VANDENBROUKE, M. (1993). *Screening techniques for source rock evaluation*, In: BORDENAVE, M.L. (eds) Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris, p. 217-279.
- BURJACK, M. I. A. (1984). *Caracterização da Matéria Orgânica Dispersa nos Sedimentos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- BUSTIN, R. M. (1988). *Sedimentology and characteristics of dispersed organic matter in Tertiary Niger Delta: origin of source rocks in a deltaic environment*. American Association of Petroleum Geologists Bull., v. 72, p. 277-298.
- CALVIN, M. (1969). *Chemical Evolution*. London: Oxford University Press.
- CONNAN, J. (1974). *Time - temperature Relation in Oil Genesis*. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 58:2516-2521.
- CORRÊA DA SILVA, Z. C.; CORNFORD, C. (1985). *The Kerogen Type, Depositional Environment and Maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil*. Organic Geochemistry, 8(6): 399-411.
- CORRÊA DA SILVA, Z. C.; WOLF, M. (1991). *Organic Petrography and Geochemistry of some Upper Paleozoic Oil Shales*. In: XII Congress International de Stratigraphie et de Géologie de Carbonifere et Permian, 12, Buenos Aires, *Anais...* (no prelo)
- CORREIA, M. (1971). *Diagenesis of Sporopollenin and other Comparable Organic Substances: Application to Hydrocarbons Research*. In: BROOKS, J.; GRANT P. R.; MUIR, M.; VANGIJZEL, P.; SHAW, G. (Eds), Sporopollenin, London: Academic Press, p. 569-620.
- COSTA NETO, C.; COSTA NETO, A.; NAKAYAMA, H. T.; ALENCASTRO, R. B.; ANDRADE, J. M. V. (1969). *Estudo da Natureza dos Constituintes Orgânicos do Xisto*. Academia Brasileira de Ciências, *Anais*. 41(3):357-366.
- COSTA NETO, C.; FURTADO, E. G.; CONCHA, F. J. M.; CARDOSO, J. N.; QUADROS, L. P. (1978). *Anomalies in the Stratigraphic Distribution of Hydrocarbons in the Irati Oil Shale*. Chemical Geology, 23:181-192.
- COSTA NETO, C.; NAKAYAMA, H. T.; SCOFIELD A. L.; DE ALENCASTRO, R. B. (1977). *Perfil de Distribuição de Elementos Químicos e de Minerais ao Longo de uma Coluna Estratigráfica da Formação Irati*. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 49(1):127-138.
- DAEMON, R. F.; QUADROS, L. P. (1970). *Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 24, Brasília, DF. *Anais*., Brasília: Sociedade Brasileira de Geologia. p. 359-412.
- DAEMON, R. F.; CASALETTO, P. & CIGUEL, J. H. G. (1991). *Biopaleogeografia da Bacia do Paraná*. Curitiba, PETROBRAS. Rel. interno.
- DE GIOVANI, W. F.; SALOTI, E.; MARINI, O. J.; FRIEDMAN, I. (1974). *Unusual Isotopic Composition of Carbonates from the Irati Formation*. Brazil. Geol. Soc. of Am. Bull., 85:41-44.

- DE ROSA, M.; DE ROSA, S.; GAMBACORTA, A.; BU'LOCK, J. D. (1977). *Chemical Structure of the ether Lipids of the Thermophilic Acidophilic Bacteria of the Caldariella Group*. *Phytochem*, 16:1961-1965.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1966). *An introduction to the rock forming minerals*. London. Longmans, Green and Co., 559p.
- DIDYK, B. M. ; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. (1978). *Organic Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation*. *Nature*, 272:216-222.
- DOS ANJOS, C. W. D & GUIMARÃES, E. M (2003). *Evidências de Metamorfismo de Contato nas Rochas da Formação Irati, em Goiás*. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9, Belém, PA. *Anais...*, Pará: Sociedade Brasileira de Geoquímica. p. 587-589.
- DURAND, B. & MONIN, J. C. (1980). *Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe)*. In: DURAND, B. (ed) *Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks*, Editions Technic, Paris, p. 113-42.
- EGLINTON, G.; CALVIN, M. (1967). *Chemical Fossils*. *Am.*, 216:32-43.
- EGLINTON, G. M. (1973). *Chemical Fossils: a Combined Organic Geochemical and Environment Approach*. *Pure and Appl. Chem.*, 34:611-632.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. e OURISSON, G. (1974). *Pentacyclic Triterpanes of the Hopane Type as Ubiquitous Geochemical Markers: Origin and Significance*. In: TISSOT, B. and BIENNER, F. (Eds) *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: Editions Technip, p.245-260.
- ENSMINGER, A.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; TISSOT, B. (1977). *Evolution of Polycyclic Alkanes under the Effect of Burial (Early Toarcian Shales, Paris Basin)*. In: CAMPOS, R; GONI, J. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Madrid: Enadimsa, p. 45-52.
- ENSMINGER, A.; JOLLY, G.; ALBRECHT, P. (1978). *Rearranged Steranes in Immature Sediments and Crude Oils*. *Tetrahedron Lett.*, 18: 1575-1578.
- ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. (1977). *Methode Rapide de Caracterisation des Roches Meres de leur Potentiell Petrolier e de leur Degre d'Evolution*. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 32:23-42.
- ESPITALIÉ, J.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T. E. M.; TRIGÚIS, J. A. (1983). *Oil Migration Examples in Irati Formation, Paraná Basin*. AAPG Meeting, Dallas.
- FIGUEIREDO FILHO, P. M. (1971). *Contribuição a Estratigrafia do Grupo Passa Dois no Rio Grande do Sul*. São Paulo: USP. Dout.
- GEHMAN, H. M. Jr. (1962). *Organic Matter in Limestone*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26:885-897.
- GIBERT, J. M.; DE ANDRADE BRUNING, I. M. R.; NOORER, D. W. ; ORO, J. (1975). *Predominance of Isoprenoids among the Alkane in the Irati Oil Shale, Permian of Brazil*. *Chemical Geology*, 15: 209-215.

- GORDON JR., M. (1947). *Classification of the Gondwanic Rocks of Paraná Basin, Sta. Catarina and Rio Grande do Sul*. Notas Preliminares e Estudos, DNPM, Rio de Janeiro, 38:1-19.
- GOOSSENS, H.; DUE, A.; LEEUW, J. W.; VAN DER GRAAF, B.; SCHENCK, P. A. (1988). *The Pristane Formation Index, a New Molecular Maturity Parameter. A Simple Method to Assess Maturity by Pyrolysis / Evaporation - gas Chromatography of Unextracted Samples*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:1189-1193.
- GOULART, E. P.; JARDIM, N. S. (1982). *Avaliação Geoquímica das Formações Ponta Grossa e Irati - Bacia do Paraná*. In: *Geologia da Bacia do Paraná, Reavaliação da Potencialidade e Prospectividade em Hidrocarbonetos*. São Paulo: IPT. p. 41-47.
- GRANTHAN, P. J.; POSTHUMA, J. e DE GROOT. K. (1980). *Variation and Significance of the C<sub>27</sub> and C<sub>28</sub> Triterpane Content of a North Sea Core and Various North Sea Crude Oils*. In: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R.(Eds). *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford: Pergamon Press. p. 29-38.
- GUTJAHR, C. C. M. (1966). *Carbonization Measurements of Pollen Grains and Spores and their Application*. Leidse. *Geol. Meded.*, 38. 29p.
- HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M.; MATOS, S. F. L. 1993. *O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati*. In: IGCE/UNESP, *Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná*, 1, Rio Claro, *Resumo*, 62-63.
- HOFFMANN, C. F.; MACKENZIE, A. S.; LEWIS, C. A.; MAXWELL, J. R.; OUDIN, J. L.; DURAND, B.; VANDERBROUCKE, M. (1984). *A Biological Marker Study of Coals, Shales, and Oils from the Mahakan Delta, Kalimantan, Indonésia*. *Chemical Geology*, 42:1-23.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHEN, W. G. (1979). *Sterols as Ecological Indicators*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:739-745.
- HUNT, J. M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman; Co. International Committee of Organic and Coal Petrography. (1963-1971). In: *International Handbook of Organic and Coal Petrography*, 2nd edn. Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Paris.
- JARVIE, D. M. (1991). *Total Organic Carbon (TOC) analysis*, In: MERRIL, R.K. (ed) *Source and Migration Processes and Evaluation techniques*, *Treatise of Petroleum Geology*, American Association of Petroleum geologists, Tulsa, p. 113-118.
- JONES, R. W. (1996). *Micropalaeontology in Petroleum Exploration*. Oxford University Press, New York. 432pp. LARCHER, A. V.; ALEXANDER, R.; KOGI, R. I. (1986) *Changes in Configuration of Extended Moretanes With Increasing Sediment Maturity*. *Organic Geochemistry*, 11(2):59-63.
- KIMBLE, B.J.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P.; EGLINTON, G. (1974). *Identification of Steranes and Triterpanes in Geolipid Extrats by High - resolution Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. *Chemical Geology*, 14:173-198.
- LARCHER, A. V.; ALEXANDER, R.; KOGI, R. I. (1986). *Changes in Configuration of Extended Moretanes With Increasing Sediment Maturity*. *Organic Geochemistry*, 11(2):59-63.

- LEEUW, J. W. DE; BAAS, M. (1986). *Early-stage Diagenesis of Steroids*. In: R. B. JOHNS (Ed.) *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Amsterdam: Elsevier. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, p.101-124.
- LIJMBACH, G. W. M. (1975). *On the Origin of Petroleum*. Proceedings of the 9th World Petroleum Congress. 2, 357-369, Applied Science, London.
- LIN, R. (1988). *The Chemistry of Coal Maceral Fluorescence: with Special Reference to the Huminite/vitrinite Group*. The Pennsylvania State University. Ph.D. Thesis. 279p.
- LITCKE, R. (1993). *Deposition, Diagenesis and Wethering of organic matter-rich sediments*. Lecture Notes in Earth Sciences, v.47, 216 p.
- MACHADO, E.R.; CASTANHO, O. S. (1956). *Pesquisa de Carvão Mineral na Faixa Sedimentar do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Secretaria de Estado dos Negócios das Obras Públicas. Departamento Autônomo de Carvão Mineral. 41p.
- MACKENZIE, A. S.; LEYTHAEUSER, D.; ALTEBÄUMER, F. J.; DISKO, U.; RULLKÖTTER, J. (1988). *Molecular Measurements of Maturity for Lias "g" shales. in N. W. Germany*. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 52:1145-1154.
- MACKENZIE, A. S.; PATINCE, R. L.; MAXWELL, J. R.; VANDENBROUCKE; M.; DURAND, B. (1980). *Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin*. France-I. Changes in the Configuration of Acyclic Isoprenoid Alkanes, Steranes and Terpanes. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 44:1709-1721.
- MACKENZIE, A.S.; BRASSEL, S.C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J.R. (1982). Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. **Science**, 217:419-503.
- MACKENZIE, A. S. (1984). *Applications of Biological Markers in Petroleum Geochemistry*. *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1:115-214.
- MAGOON, L. B. & DOW, W. G., eds., 1994, *The petroleum system – from source to trap*: AAPG Memoir 60.
- MELLO, M. R. (1988). *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins*. Universidade de Bristol, Ph. D. Thesis.
- MELLO, M. R. (1992). *Workshop on Practical Applications of Biological Markers in Petroleum Exploration*. Rio de Janeiro :CENPES/DIVEX/SEGEQ-PETROBRÁS.
- MENDES, J. C. (1967). *The Passa Dois Group. (The Brazilian Portion of the Paraná Basin)*. In: BIGARELLA, J. J.; BECHER, R.D.; PINTO, I.D. *Problems in Brazilian Gondwana Geology*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. p. 119-66.
- MENDES, J. C.; FÚLFARO, V. J. (1966). *As Camadas Gonduânicas no Nordeste do Paraná*. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 15(4):29-42.
- MENDES, J. C.; FULFARO, V. J.; AMARAL, S. E.; LANDIM, P. M. B. (1966). *A Formação Irati (Permiano) e Fácies Associadas*. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 15(3):23-45.
- MENDONÇA FILHO, J. G; TRIGÜIS, J. A ; CORRÊIA DA SILVA, Z. C. (1992). *Petrography and Geochemistry of Irati Formation Shales in Rio Grande do Sul, Upper Permian of Paraná Basin (Brazil)*. In: Third Latin American Congress on Organic Geochemistry, Extended Abstracts, Manaus. p. 101-103.

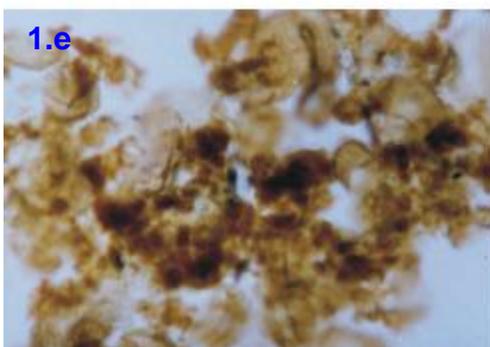
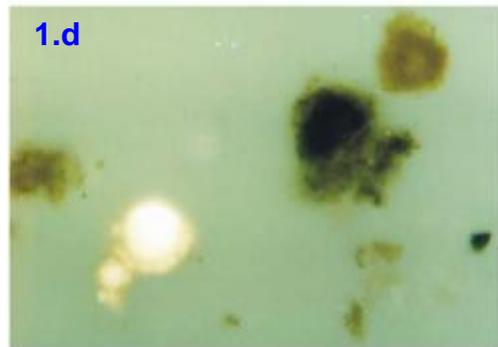
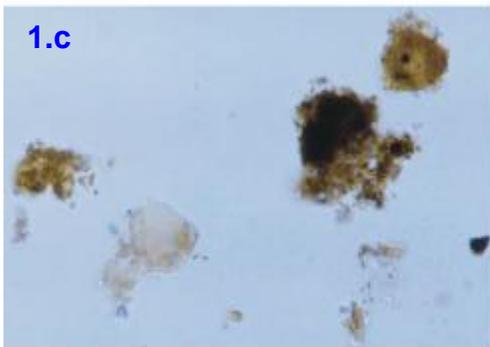
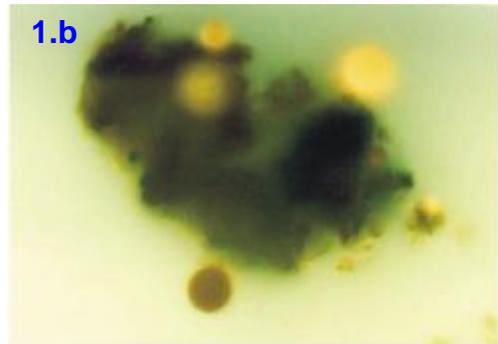
- MENDONÇA FILHO, J. G. (1994). *Estudo Petrográfico e Organogeoquímico de amostras de folhelhos da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 248 pp.
- MENDONÇA FILHO, J. G. (1999). *Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil*. Tese de Doutorado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 338 pp.
- MENEZES, T. R. (2000). *Determinação dos Parâmetros Petrográficos e Organogeoquímicos para a Caracterização da Potencialidade de Geração de Hidrocarbonetos de uma Seção Sedimentar da Formação Irati, Permiano Superior da Bacia do Paraná*. Dissertação de Graduação em Geociência, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 91pp.
- MENEZES, T. R. (2002). *Aplicação de Parâmetros Palinofacilológicos e Organogeoquímicos na Reconstrução Paleoambiental do Talude Continental Brasileiro Recente na Bacia de Campos, RJ*. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 174pp.
- MICKIRDY, D. M.; COX, R. E.; VOLKMAN, J. K.; HOWELL, V. G. (1986). *Botryococcane in a New Class of Australian Non-marine Crude Oils*. *Nature*, 320:57-59.
- MILANI, E. J.; KINOSHITA, E. M.; ARAÚJO, L. M.; CUNHA, P. R. C. (1990). *Bacia do Paraná: Possibilidades Petrolíferas da Calha Central*. In: B. Geoci. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 4 (1) : 21-34, jan./mar. 1990.
- MILANI, E. J., FRANÇA, A. B. & SCHNEIDER, R. L. (1994). *Bacia do Paraná*. In: Feijó, F. J. (ed). *Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil*. Rio de Janeiro. Boletim de Geociências da Petrobrás. 249 pp.
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. (1985). *Relationship between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks*. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 69:1255-1268.
- MULHEIRN, L. J.; RYBACK, G. (1977). *Isolation and Structure Analysis of Steranes from Geological Sources*. In: CAMPOS, R; GONI, J. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Madrid: Enadimsa, p.173-192.
- NOONER, D. W.; ORO, J. (1977). *Hydrocarbons and Fatty Acids in Oil Shale of Permian Irati Formation, Brazil*. In: PONNAMPERUMA C. (Ed). *Chemical Evolution of the Early Precambrian*. New York: Academic Press, p.69-78.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. (1979). *Paleochemistry and Biochemistry of a Group of Natural Products: the Hopanoids*. *Pure Appl. Chem.*, 51:709-729.
- OTTENJAHN, K. (1975). *Spectral Fluorescence Measurements of Sporinites in Reflected Light and Other Applicability for Coalification Studies*. In: ALPERN, B. (Ed) *Petrographie Organic et Potentiel Pétrolier*. Paris: Centre Nationale Recherche Scientifique. p. 49-65.
- PADULA, V. T. (1969). *Oil-Shale of Permian Irati Formation, Brazil*. *AAPG Bull.*, 53(3):591-602.

- PALACAS, J. G.; ANDERS, D. E.; KING, J. D. (1984). *South Florida Basin-A Prime Example of Carbonate Source- rocks of Petroleum*. In: PALACAS, J. G. (Ed). *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. (Am Assoc. Petrol. Geol. Studies in Geology, 18), p. 71-96.
- PARRY, C. C., WHITLEY, P. K. J. & SIMPSON, R. D. H. (1981). *Integration of palynological and sedimentation methods in facies analysis of the Brent Formation*. In: ILLING, L.V. & HOBSON, G.D. (eds) *Petroleum Geology of the Continental Shelf of North West Europe*, Heyden, London, p. 205-15.
- PEAKMAN, T. M.; MAXWELL, J. R. (1988). *Early Diagenetic Pathways of Steroid Alkanes*. In: MATTAVELLI, L.; NOVELLI, L. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. 1987, p. 583-592.
- PETROV, A. A.; PUSTILNIKOVA, S. D.; ABRIUTINA, N. N.; KAGRAMANOVA, G.R. (1976). *Petroleum Steranes and Triterpanes*. *Neftekhimiya*, 16:411-427.
- PHILIPPI, G.T. (1965). *On the Depth, Time and Mechanism of Petroleum Generation*. *Geochim. Cosmochi. Acta*, 29:1021-1049.
- PHILP, R. P. (1982). *Application of Computerized Gas Chromatography / mass Spectrometry to Fossil Fuel Research*. *Spectra*. A Finningan MAT Publication, 8(2-3):6-31.
- POWELL, T.G.; MICKIRDY, D. M. (1973). *Relationship between Ratio of Pristane and Phytane, Crude Oil Composition and Geological Environment in Australia*. *Nat. Phys. Sci.*, 243:37-39.
- PROJETO A Borda Leste da Bacia do Paraná (1986). Porto Alegre: DNPM/CPRM (Relatório Interno).
- PROJETO *Estudo da influência térmica das intrusões ígneas no horizonte potencialmente gerador da porção setentrional da Bacia do Paraná: Formação Irati* (CNPq/CTPETRO 2001/UnB-UFRJ).
- QUADROS, L. P. (1976). *Efeito das Intrusões de Diabásio em Rochas Sedimentares do Leste e Sul da Bacia do Paraná*. *Bol. Tec. Petrobrás*, 19(3):139-155.
- QUADROS, L. P.; SILVA SANTOS, A. (1980). *Efeito das Intrusões de Diabásio sobre o Conteúdo Orgânico das Rochas Sedimentares*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Balneário de Camburiú, *Anais...* Soc.Bras. de Geol. V. 1, p. 410-22.
- ROBERT, P. (1981). *Étude Petrographique des Matieres Organiques Insolubles par la Mesure de leur Puvor Reflecteur. Contribution a l' Exploration Petroliere et la Connaissance des Bassis Sedimentaires*. *Rev. Inst. Petro.* 24: 105-136.
- ROCHA-CAMPOS, A. C. (1967). *The Tubarão Group in the Brazilian Portion of the Paraná Basin*. In: BIGARELLA, J. J.; BECHER, R. D.; PINTO, I. D. *Problems in Brazilian Gondwana Geology*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. p.28-100.
- ROHRBACK, B. J. (1983). *Crude Oil Geochemistry of the Gulf of Suez*. In: BJOROY, M. *et alii* (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*, 39-48. Wiley, Chichester.
- RONOV, A.B. (1958). *Organic Carbon in Sedimentary Rocks (in relation to the presence of petroleum)*. *Geochem.*, 5:497-509.

- RULLKÖTTER, J.; MACKENZIE, A. S.; WELTE, D. H.; LEYTHAEIUSER, D.; RADKE, M. (1983). *Quantitative Gas Chromatography - mass Spectrometry Analysis of Geological Samples*. In: SCHENK, P. A.; LIJMBACH, G. W. M. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. New York: Pergamon Press. p.817-827.
- SANTOS NETO, E. V. dos (1993). *Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Depositional da Seqüência Carbonato -Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná*. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SCALAN, R. S.; SMITH, J. E. (1970). *An Improved Measure of the Odd-even Predominance in the Normal Alkanes of Sediment Extracts and Petroleum*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34:611-620.
- SEIFERT, W. K. (1975). *Carbonilic Acids in Petroleum and Sediments*. In: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. 32:1-49.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1978). *Applications of Steranes, Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:77-92.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1979). *The Effect of Biodegradation on Steranes and Triterpanes in Crude Oils*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:111-126.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1980). *The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry*. In: DOUGLAS, A. G.; MAXWELL, J. R. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. Oxford: Pergamon. p. 229-237.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.; JONES, R. W. (1980). *Application of Biological Marker Chemistry to Petroleum Exploration*. In: *Proceedings Tenth World Petroleum Congress, 2*. Heyden, London, p. 425-438.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1981). *Paleoreconstruction by Biological Markers*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:783-794.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. (1986). *Use of Biological Markers in Petroleum Exploration*. In: R.B. JOHNS (Ed). *Biological Markers in Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics*, Elsevier. p. 261-290.
- SPEERS, G. C.; WHITEHEAD, E. V. (1969). *Crude Petroleum*. In: EGLINTON, G.; MURPHY, M. T. J. (Eds). *Organic Geochemistry: Methods and Results*. New York: Springer. p. 638-675.
- SCHNEIDER, R. L.; MUHLMANN, H.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. (1974). *Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná*. In: XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, 28, *Anais...* p. 41-65.
- STACH, E.; MACKOWSKY, M. T. H.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G. H. ; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, R. (1982). *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Berlin: Gebruder Borntraeger, 535p.
- STAPLIN, F. L. (1969). *Sedimentary Organic Matter, Organic Metamorphism and Oil and Gas Occurrence*. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 17:47-66.

- TAYLOR, T. N. & TAYLOR, E. L. (1993). *The Biology and Evolution of Fossil Plants*. Prentice Hall Inc., New Jersey, The Ohio State University, 982 p.
- TEICHMÜLLER, M. (1958). *Metamorphisme du Carbon et Prospection du Petrole*. Rev. Industr. Miner. p. 99-113. (Número Especial).
- TEICHMÜLLER, M. (1974). *Generation of Petroleum-like Substances in Coal Seams as seen under the Microscope*. In: TISSOT, B. ; BIENNER, F. (Eds). *Advances in Organic Geochemistry*. p. 321-348.
- TEN HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHENCK, P. A.; PALMER, S. E.; ZUMBERGE, J. E. (1987). *Application of Biological Markers in the Recognition of Paleohypersaline Environments*. In: FLEET, A. J.; KELTS, K and TALBOT, M. R. (Eds). *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special Publication, 40. p. 123-130.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. (1978). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag. 538p.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag. 699p.
- TRAVERSE, A. (1988). *Paleopalynology*. Unwin, Hyman, Boston, 600 p.
- TREIBS, A. (1934). *Chlorophyll and Haminderivate in Organinischen Mineralstoffen*. Angew. Chem., 49:682-686.
- TRIGÜIS, J. A. (1986). *An Organic Geochemistry Investigation of Heat - Effected Sediments in the Paraná Basin (Brazil)*. NewCastle: Organic Chemistry Unit. Department of Geology. University of NewCastle. (Ph. D. Thesis). 203p.
- TRIGÜIS, J. A.; MIZUTA, K.; CARVALHO, T. E. M.; ABE, C. Y. S.; DA COSTA, L. A.; ALLI, R. C. P.; MACEDO, E. S. (1982). *Fácies Orgânicas da Formação Irati*. Congresso Brasileiro de Petróleo, 2º, Rio de Janeiro. Anais
- TUWENI, A. O. & TYSON, R. V. (1994). *Organic facies variations in the Westbury Formation (Rhaetic Bristol Channel, SW England)*. *Organic Geochemical*. V.21 N: 10 - 11, p. 1001-1014.
- TYSON, R.V. (1989). *Late Jurassic palinofacies trends, Piper and Kimmmeridge Clay Formations, UK onshore and northern North Sea*. The British Micropalaeontological Society. p. 135-172.
- TYSON, R. V. (1993). *Palynofacies Analysis*. Kluwer Academic Publishers. p. 153-191.
- TYSON, R. V. (1995). *Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies*. Chapman & Hall. Londres. 615 p.
- VAN DORSSELAER, A.; ENSMINGER, A.; SPYCKERELLE, C.; DASTILLUNG, M.; SISKIND, O.; ARPINO, P.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; BROOKS, P. W.; GASKELL S. J.; KIMBLE, B. J.; PHILP, R. P.; MAXWELL, J. R.; EGLINTON, G. (1974). *Degraded and Extended Hopane Derivatives (C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>) as Ubiquitous Geochemical Markers*. *Tetrahedron Lett.*, 1249-1352.
- VASCONCELOS, E. M. G.; PETERSOHN, E.; BARBOSA, M. A. D; VANZELA, G.A.; MANCINI, F.; PINESE, J. P. P.; CÂNDIDO, A. G. (2003). *Estudo Petrográfico e Geoquímico de Sills Encaixados nas Rochas Sedimentares da Formação Irati no*

- Estado do PR. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9, Belém, PA. Anais..., Pará, Sociedade Brasileira de Geoquímica. p. 642-644.*
- VOLKMAN, J. K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; RULLKOTTER, J. (1983). *GC - MS Characterization of C<sub>27</sub> and C<sub>28</sub> Triterpanes in Sediments and Petroleum*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47:1033-1040.
- VOLKMAN, J. K. (1986). *A Review of Sterol Markers Formarine and Terrigenous Organic Matter*. *Org. Geochem.*, 9:83-99.
- WELTE, D. H. (1972). *Petroleum Exploration and Organic Geochemistry*. *J. Geochem. Explor.*, 1:117-136.
- WHITAKER, M. F., GILES, M. R. & CANNON, S. J. C. (1992). *Palynostratigraphical review of the Brent Group, Uk Sector, North Sea. In: MORTON, A. C.; HASZELDINE, R. S.; GILES, M. R. & BROWN, S. (eds.) Geology of the Brent Group, Geological Society of London Special Publication. V. 61, p. 169-202.*
- WHITE, I. C. (1908). *Relatório sobre as "Coalmeasures" e Rochas Associadas do Sul do Brasil. In: Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. Parte 1, 300p.*
- WOLF, M.; CORRÊA DA SILVA, Z. C. (1976). *Petrographic Description and Facies Analysis of Some Samples from the Oil Shale of the Irati Formation (Permian). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre. Anais, Sociedade Brasileira de Geologia, Vol. 1:159-170.*
- WOLF, M.; REHNELT, K. (1977). *Die Inhaltsstoffe Einiger Proben des Olschiefers aus der Irati Formation (Perm)*. *Brasilians Geologisches Jahrbuch, Hannover*, 23: 39-58.
- ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; APPI, V.; VAZ DOS SANTOS, E.N.; CERQUEIRA, J. R.; MARQUES, A. (1990). *The Paraná Basin, Brazil. AAPG. Mem.*, 51:681-708.



**1.a** – Betume com diferentes colorações (Amostra IR-GO-21). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

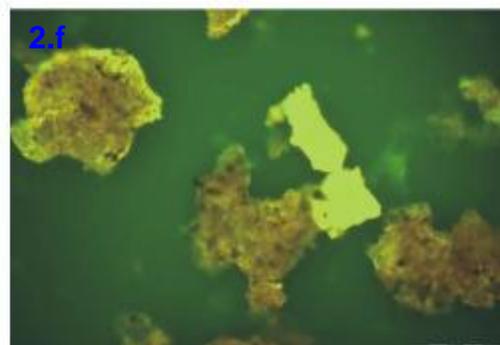
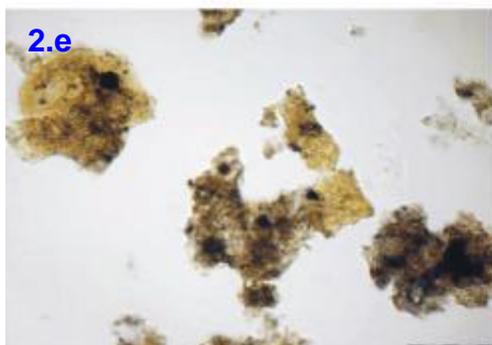
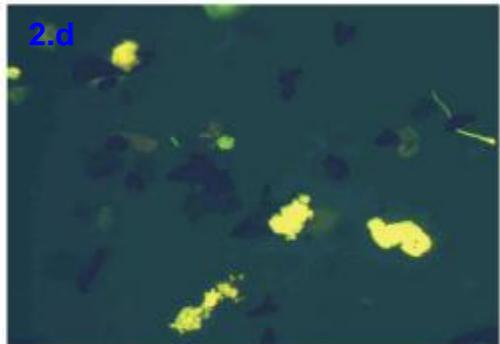
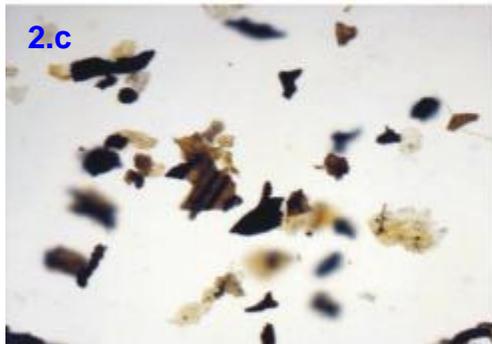
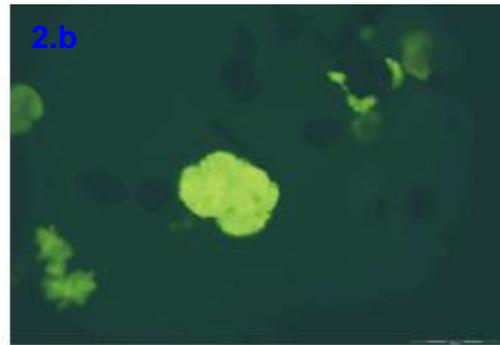
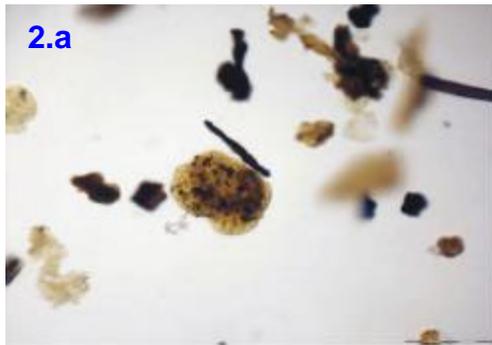
**1.b** – Mesmo campo visual da estampa 1.a, mostrando as diferentes intensidades de fluorescência do Betume. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

**1.c** – Betume transparente (Amostra IR-GO-21). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

**1.d** – Mesmo campo visual da estampa 1.c, mostrando a intensidade de fluorescência do Betume transparente. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

**1.e** – Visada geral da amostra IR-GO-30 mostrando o predomínio de Polens Bissacados e a grande quantidade de Betume presente neste intervalo. Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**1.f** – Mesmo campo visual da estampa 1.e, mostrando a intensidade da fluorescência da matéria orgânica e do Betume. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 200 x.



**2.a** – Alga do gênero *Botryococcus* (Amostra IR-PR-59). Lâminas organopalínológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

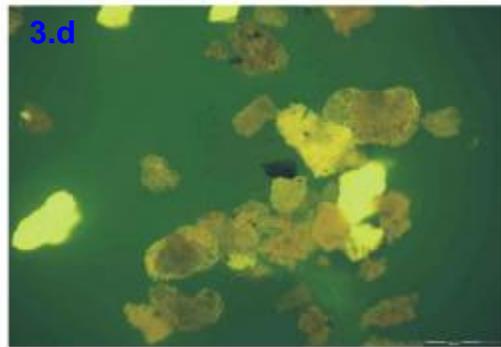
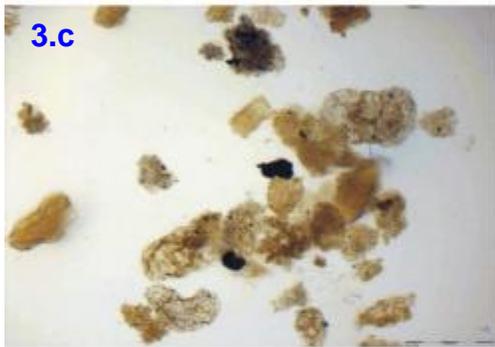
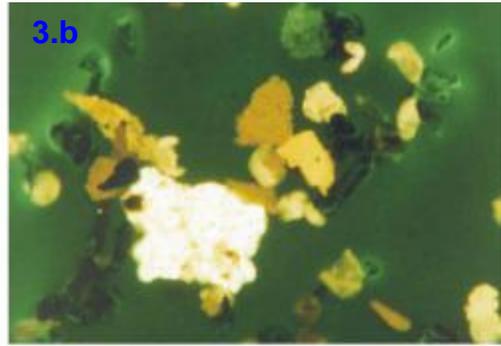
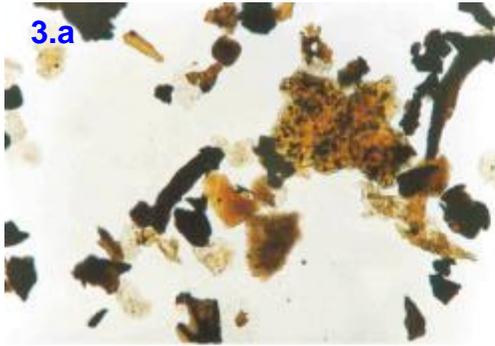
**2.b** – Mesmo campo visual da estampa 2.a, mostrando intensidade de fluorescência do da alga do gênero *Botryococcus*. Lâminas organopalínológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

**2.c** – Campo visual mostrando o predomínio de material lenhoso (Amostra IR-PR-62). Lâminas organopalínológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**2.d** – Mesmo campo visual da estampa 2.c, mostrando a inexistência de fluorescência do material lenhoso, contrastando com a alta intensidade da fluorescência do material liptínítico. Lâminas organopalínológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 200 x.

**2.e** – Matéria Orgânica Amorfa e Resina (Amostra IR-PR-59). Lâminas organopalínológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**2.f** – Mesmo campo visual da estampa 2.e, mostrando a intensidade da fluorescência da Matéria Orgânica Amorfa e da Resina. Lâminas organopalínológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 200 x.



**3.a** – Campo visual mostrando o predomínio de material liptinítico deste intervalo (Amostra IR-PR-59). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

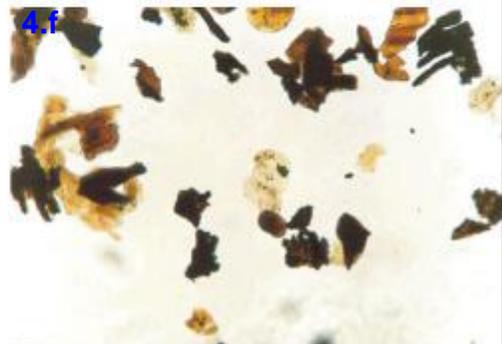
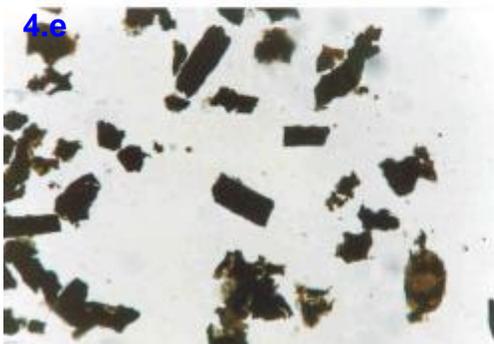
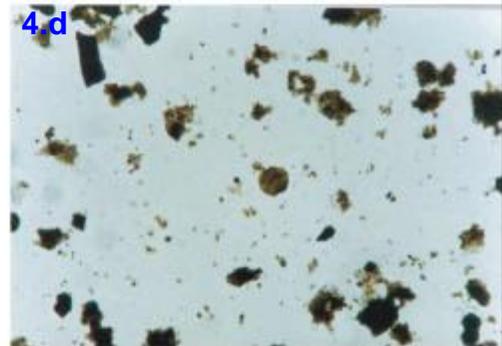
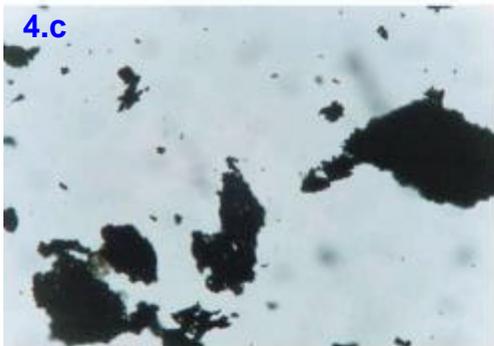
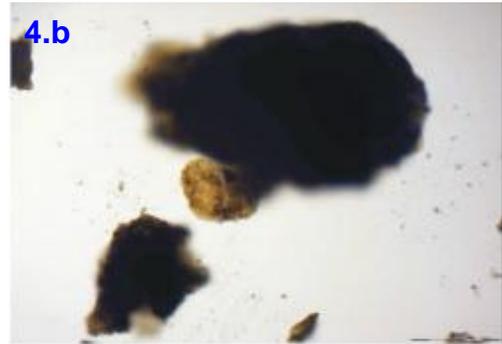
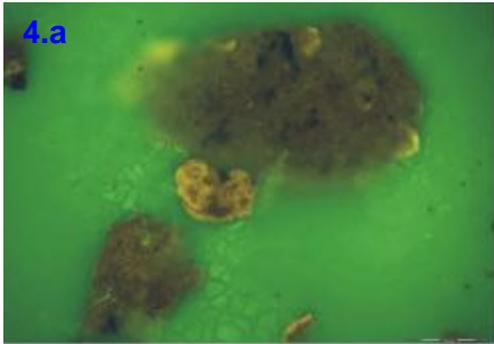
**3.b** – Mesmo campo visual da estampa 3.a, mostrando intensidade de fluorescência do material liptinítico. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 200 x.

**3.c** – Campo visual mostrando o predomínio do material liptinítico (Amostra IR-GO-30). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 100 x.

**3.d** – Mesmo campo visual da estampa 3.c, mostrando intensidade de fluorescência do material liptinítico. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 100 x.

**3.e** – Grão de Pólen Bissacado (Amostra IR-GO-32). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

**3.f** – Matéria Orgânica Amorfa (Amostra IR-GO-27). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.



**4.a** – Matéria Orgânica Amorfa e Pólen Bissacado (Amostra IR-PR-59). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

**4.b** – Mesmo campo visual da estampa 4.a, mostrando intensidade de fluorescência da Matéria Orgânica Amorfa e do Pólen Bissacado. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

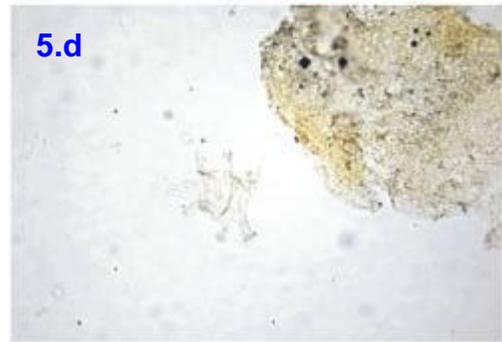
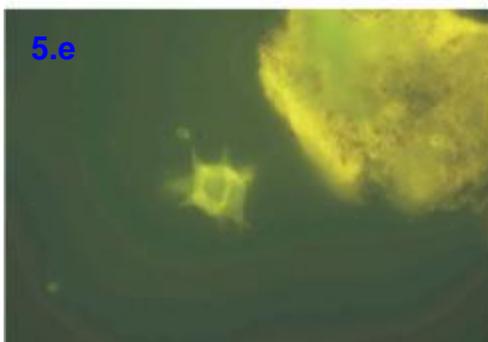
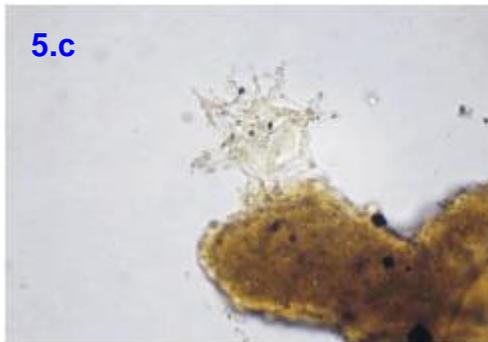
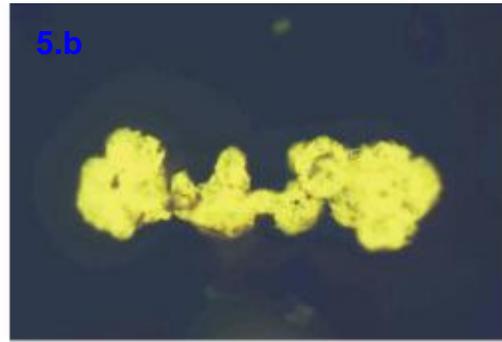
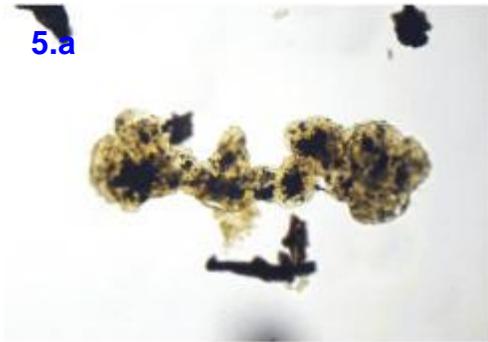
**4.c** – Campo visual mostrando a coloração da matéria orgânica situada na região supermatura (Amostra IR-PR-13). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**4.d** – Campo visual mostrando a coloração da matéria orgânica situada na região matura (Amostra IR-PR-55). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 100 x.

**4.e** – Campo visual mostrando a coloração da matéria orgânica situada na região matura (Amostra IR-PR-55). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**4.f** – Campo visual mostrando a coloração da matéria orgânica situada na região imatura (Amostra IR-PR-62). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

# ESTAMPA 5



**5.a** – Alga do gênero *Botryococcus* (Amostra IR-PR-60). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**5.b** – Mesmo campo visual da estampa 5.a, mostrando a intensidades de fluorescência da Alga do gênero *Botryococcus*. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 200 x.

**5.c** – Microplâncton de parede orgânica marinho do grupo Acritarcha. Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

**5.d** – Mesmo campo visual da estampa 5.c, mostrando a intensidade de fluorescência do Acritarcha. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

**5.e** – Intensidade da fluorescência do microplâncton de parede orgânica marinho do grupo Acritarcha. Lâminas organopalinológicas, Luz ultravioleta refletida (fluorescência), aumento 400 x.

**5.f** – Mesmo campo visual da estampa 5.e, mostrando a coloração do microplâncton de parede orgânica marinho do grupo Acritarcha. Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 400 x.

# ESTAMPA 6

6.a



6.b



6.c



6.d



**6.a** – Material lenhoso (Fitoclasto) (Amostra IR-PR-60). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**6.b** – Material lenhoso (Fitoclasto) (Amostra IR-PR-60). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**6.c** – Material lenhoso (Fitoclasto) (Amostra IR-PR-60). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.

**6.d** – Material lenhoso (Fitoclasto) (Amostra IR-PR-60). Lâminas organopalinológicas, luz branca transmitida, aumento 200 x.