



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LORENA TUANE GOMES DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ: CASO PEDREIRA SUCAL - GOIÁS.**

Teresina – PI

2017



LORENA TUANE GOMES DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ: CASO PEDREIRA SUCAL - GOIÁS**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Piauí
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Teresina - PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

A448c Almeida, Lorena Tuane Gomes de.

Caracterização geoquímica orgânica de rochas geradoras da Formação Irati, Bacia do Paraná: caso Pedreira Sucal - Goiás / Lorena Tuane Gomes de Almeida – Teresina, 2017.

96f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima.

1. Química Orgânica. 2. Biomarcadores. 3. Bacia do Paraná. I. Título.


CDD 547

LORENA TUANE GOMES DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA
FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ: CASO PEDREIRA SUCAL - GOIÁS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado por:



Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima
(Presidente/Orientador-UFPI)



Prof. Dr. Francisco de Assis Machado Reis
(Membro-Unicamp)



Prof. Dr. Herbert de Sousa Barbosa
(Membro-UFPI)

17 de Março de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades muito além do que mereço.

A minha família, dentre estes, minha mãe (Luciana), pelo apoio, incentivo, e por nunca ter medido esforços para dar educação de qualidade a meu irmão e eu, e ser sempre meu exemplo de caráter, força e perseverança. Ao meu irmão João Lucas, pelo companheirismo e por sempre se mostrar disposto em ajudar, mesmo com seu jeito teimoso. Ao meu primo-irmão Huggo Luciano que esteve presente em todos os momentos me dando seu apoio.

Ao Leno, por me ensinar que a generosidade é uma dádiva e me presentear com um relacionamento no qual existe desenvolvimento mútuo.

Ao Professor Sidney Gonçalo de Lima pela orientação, amizade e principalmente paciência (e muita!) ao longo de todos esses anos de graduação e mestrado.

Ao Prof. Giovani Matte Cioccarì (UFPel) que além de fornecer as amostras, ajudou bastante com discussões e questionamentos mostrando-se sempre disponível para ajudar.

Ao Márcio pelos conselhos que realmente precisei ouvir, seu apoio e amizade foram fundamentais para meu crescimento tanto pessoal quanto profissional.

A minha segunda família (LAGO), pelos bons momentos de convivência, descontração e pela contribuição que deram a este trabalho: Arkellau, Arthur, André, Alek, Analine, Airan, Boris, Dário, Danilo, Dona Fátima, Edymilaís, Eduard, Francisca Maria, Fernanda, Iara, Ivan, Jean, Laíres, Lorena, Maria Eugênia e Raiane.

Aos professores do curso de Química, especialmente Profa. Graça Citó pelo incentivo e apoio, e ao Prof. Ribeiro, pela amizade e oportunidade de bastante aprendizado no CRQ-18^a.

Aos membros da banca, Profa. Samya, Prof. Hebert, Prof. Lima Neto e Prof. Francisco Reis pela gentileza e contribuições ao trabalho final.

À todos que direta ou indiretamente colaboram para realização deste trabalho.

APRENDA COM O PASSADO,
ASSIM ENTENDERÁ O PRESENTE.

RESUMO

A Bacia do Paraná se encontra completamente desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas. Dentre as diversas formações presentes nesta Bacia, destaca-se Formação Irati (Período Permiano Superior), cujo interesse na caracterização da MO nesta unidade deve-se a seu maior potencial para geração de hidrocarbonetos, a singular presença níveis de maturação variados, como consequência de rochas intrusivas que atuaram como catalisadores para geração de hidrocarbonetos, e ao limitado estudo com relação a fósseis químicos que auxiliem no entendimento dos processos de migração, anoxia e maturação. Dessa forma, o trabalho tem como objetivo geral caracterizar o paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica da matéria orgânica presente em Rochas Geradoras da Bacia do Paraná por meio de biomarcadores a partir de extratos de rochas, por CG-EM e CG-EM/EM. A análise geoquímica da MO foi realizada através da determinação do Carbono Orgânico Total (COT), pirólise *Rock-Eval* e biomarcadores, seguindo metodologias clássicas. Os dados de COT e pirólise *Rock-Eval* revelaram quantidade e qualidade adequada de MO para geração de hidrocarbonetos, especialmente para as amostras SCb-04 (IH = 201, S₂ = 5,97 mg HC/g rocha) e SCb-07 (IH = 392; S₂ = 12,45 mg HC/g rocha). A distribuição geral de hidrocarbonetos e/ou parâmetros de biomarcadores sugeriram que as amostras apresentam baixa evolução térmica, paleoambiente deposicional anóxico e marinho. Este fato pode também ser corroborado pela ausência de β-carotano e baixa abundância relativa gamacerano, indicadores de salinidade e/ou estratificação de coluna d'água. Os valores de pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈, índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO), sugerem querogênio tipo II e II/III, formados a partir de MO marinha com *input* de MO terrestre, corroborados pela razão de esteranos C₂₇/C₂₉ esteranos, hopano/esterano e índice de metilfenantrenos. Entre os esteranos, predominam aqueles de estereoquímica ααα20R em relação ααα20S, característica de amostras pouco evoluídas termicamente. Com exceção dos parâmetros de maturação calculados pela relação C₂₇-18α(H)-trisnorhopano (Ts)/C₂₇-17α(H)-trisorhopano (Tm), que indicaram amostras de alta maturidade, quando se avalia os dados dos indicadores geoquímicos moleculares para os demais terpanos pentacíclicos, verifica-se que, em geral, são compatíveis com dados de *Rock-Eval*, sugerindo baixa maturidade.

Palavras-Chave: Bacia do Paraná, Formação Irati, Biomarcadores, CG-EM/EM.

ABSTRACT

The Paraná Basin is developed on a continental crust and filled with sedimentary and volcanic rocks. Among the several formations present in this Basin, Irati Formation (Upper Permian Period) highlights, whose interest in the characterization of organic matter in this unit is due to its greater potential for hydrocarbon generation, the unique presence of varied maturity levels, as a consequence of intrusive rocks that acted as catalysts for the generation of hydrocarbons, and the limited study with respect to chemical fossils that helps in the understanding of the processes of migration, anoxia and maturation. Thus, the main objective of this work is to characterize the depositional paleoenvironment and degree of thermal evolution of Paraná Basin Source Rocks using biomarkers from rock extracts, by GC-MS and GC-MS/MS. The geochemical analysis of the organic matter was carried out through the determination of Total Organic Carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis and biomarkers, following classical methodologies. The total organic carbon and Rock-Eval pyrolysis data revealed good amount and adequate quality of organic matter for hydrocarbon generation, especially for SCb-04 (IH = 201, S2 = 5.97 mg HC / g rock) and SCb-07 (IH = 392, S2 = 12.45 mg HC/g rock). The general distribution of hydrocarbons and / or biomarkers parameters suggested that the samples present low thermal evolution, anoxic and marine depositional paleoenvironment. This fact can also be corroborated by the absence of β -carotane and low relative abundance gammacerane, salinity indicators and / or water column stratification. The values of pristane/*n*-C₁₇, phytane/*n*-C₁₈, hydrogen index (IH) and oxygen index (IO), suggest kerogen type II/III, formed from marine MO with terrestrial MO input, corroborated by C₂₇/C₂₉ sterane, hopane/sterane and methylphenanthrene index. Among the steranes, they predominate those of stereochemistry $\alpha\alpha\alpha$ 20R with respect to $\alpha\alpha\alpha$ 20S, that is characteristic of samples little evolved thermally. Except for the maturation parameters calculated by the ratio C₂₇-18 α (H)-trisnorhopane (Ts)/C₂₇-17 α (H)-trisnorhopane (Tm), which indicated samples of high maturity, when the data of molecular geochemical indicators for the other pentacyclic terpanes, are generally compatible with *Rock-Eval* data, suggesting low maturity.

Keywords: Paraná Basin, Irati Formation, Biomarkers, GC-MS/MS.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVO	14
2.1 Geral	14
2.2 Específicos.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1 Matéria Orgânica	15
3.2 Sistemas Petrolíferos	16
3.3 Processo de Geração de Hidrocarbonetos	17
3.4 Biomarcadores	19
3.4.1 Hidrocarbonetos Saturados.....	20
3.4.2 Hidrocarbonetos Aromáticos.....	26
3.5 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock Eval.....	32
3.6 Bacia do Paraná,,	35
3.6.1 Características geológicas da Bacia.....	43
3.6.2 Formação Irati	45
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	50
4.1 Coleta das amostras	50
4.2 Limpeza dos Materiais	52
4.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)	52
4.4 Pirólise “Rock-Eval”	52
4.5 Extração em Soxlet.....	52
4.6 Extração em Ultrassom.....	53
4.7 Coluna Cromatográfica	53
4.8 Aduto de Ureia	53
4.9 Preparo dos padrões para curva de calibração do colestano.....	54
4.10 Condições de análise no CG-EM	54
4.11 Método de análise para CG-EM/EM.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Carbono Orgânico Total e Pirólise <i>Rock-Eval</i>	56
5.2 Extração e Rendimentos	57
5.3 <i>n</i> -Alcanos e isoprenóides acíclicos.....	60
5.4 <i>n</i> -Alquilciclohexanos.....	64

5.5 Sesquiterpanos	66
5.6 Triterpanos tetra e pentacíclicos	68
5.7 Esteranos.....	74
5.8 Diasterenos	80
5.9 Esteranos Monoaromáticos (MA) e Triaromáticos (TA)	80
5.10 Fenantrenos e Alquilfenantrenos	82
6 CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um sistema petrolífero convencional hipotético.	17
Figura 2. Esquema de transformação da matéria orgânica.	18
Figura 3. Transformação do colesterol (proveniente de animais e/ou animais) para biomarcadores do tipo colestano durante a diagênese.	19
Figura 4. Estrutura molecular de um <i>n</i> -alcano.	20
Figura 5. Estrutura da clorofila e seus derivados diagenéticos.	22
Figura 6. Estruturas moleculares dos terpanos bicíclicos (<i>m/z</i> 123).	22
Figura 7. Estrutura molecular do terpano tetracíclico C ₂₄	23
Figura 8. Transformação diagenética dos hopanóides.	24
Figura 9. Transformação diagenética do colesterol.	25
Figura 10. Esteranos aromáticos normalmente encontrados em óleos e sedimentos.	27
Figura 11. Fenantreno e alguns alquilfenantrenos.	28
Figura 12. Naftaleno e alguns alquilnaftalenos.	29
Figura 13. Comparação de resultados entre COT e Pirólise de Rock Eval.	32
Figura 14. Pirograma com os picos correspondentes ao craqueamento térmico do querogênio.	33
Figura 15. Localização e seção geológica esquemática da Bacia do Paraná.	35
Figura 16. Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná.	44
Figura 17. Representação Estratigráfica da Formação Irati, Bacia do Paraná.	45
Figura 18. Afloramento da Formação Irati na Pedreira SUCAL (Perolândia-GO), constituída por uma sequência de folhelhos negros e rochas carbonáticas.	47
Figura 19. Fácies sedimentares e zonas metamórficas das três frentes de Lavra da Pedreira SUCAL-GO.	48
Figura 20. Mapa geológico e de localização da área de estudo.	50
Figura 21. Perfil estratigráfico do afloramento da Formação Irati na Pedreira SUCAL, Perolândia-GO.	51
Figura 22. Classificação dos tipos de querogênio segundo o diagrama tipo Van Krevelen.	57
Figura 23. Perfis comparativos após a extração de betume por soxlet e ultrassom da amostra SCb-11.	58
Figura 24. Diagrama ternário das frações alifática, aromática e compostos polares (NSO) da Formação Irati.	60

Figura 25. Cromatograma de Íons Totais (TIC) e Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) m/z 85 das frações saturadas.....	62
Figura 26. Perfis comparativos para a amostra SCb-11 após o tratamento com ureia.....	63
Figura 27. Correlação $P/n-C_{17}$ x $F/n-C_{18}$	64
Figura 28. Espectro de massas do Tridecil-ciclohexano (C_{19}).....	65
Figura 29. Perfil cromatográfico representativo dos n -alquilciclohexanos monossustituídos detectados nas amostras.....	66
Figura 30. Perfil para os compostos bicíclicos monitorados pelo m/z 123.....	66
Figura 31. Estruturas propostas para os terpanos bicíclicos do tipo drimano.....	67
Figura 32. Espectro de massas do Homodrimano rearranjado (C_{16}).....	68
Figura 33. Espectro de massas do Terpano Tetracíclico C_{24}	68
Figura 34. RIC m/z 191 mostrando a distribuição dos terpanos pentacíclicos.....	69
Figura 35. Cromatogramas obtidos via CG-EM/EM com as transições correspondentes aos terpanos pentacíclicos, para a amostra SCb-07.....	70
Figura 36. Espectro de massas do Gamacerano.....	72
Figura 37. Curva de calibração para o colestano.....	74
Figura 38. Concentrações em $\mu\text{g/mL}$ dos principais esteranos nas amostras.....	75
Figura 39. RIC m/z 217 típico mostrando a distribuição dos esteranos.....	76
Figura 40. Espectro de massas do Colestano.....	76
Figura 41. Cromatogramas obtidos no modo SRM nas transições correspondentes aos esteranos.....	77
Figura 42. RIC m/z 257 típico mostrando a distribuição dos diasterenos.....	80
Figura 43. Esteranos monoaromáticos (m/z 253).....	81
Figura 44. Perfil cromatográfico mostrando os metilfenantrenos e dimetilfenantrenos monitorados através dos íons m/z 178, 192 e 206 para a amostra SCb-11.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites de $T_{m\acute{a}x}$ e seus respectivos intervalos de maturação.....	34
Tabela 2. Potencial gerador de acordo com o COT, S_1 e S_2	34
Tabela 3. Resultados de COT e pirólise para as amostras da Formação Irati.	56
Tabela 4. Rendimento percentual de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO e razão de hidrocarbonetos Sat/Aro obtidos em cromatografia líquida em coluna.	59
Tabela 5. Parâmetros geoquímicos calculados com base nas áreas dos sinais cromatográficos.	61
Tabela 6. Biomarcadores do tipo n-alkilciclohexano (m/z 83) identificados nas amostras....	65
Tabela 7. Biomarcadores do tipo drimano (m/z 123) identificados nas amostras.	67
Tabela 8. Biomarcadores do tipo terpano identificados nas amostras.....	71
Tabela 9. Parâmetros geoquímicos utilizados na determinação da evolução térmica dos óleos a partir dos terpanos pentacíclicos.....	73
Tabela 10. Concentrações em $\mu\text{g/mL}$ dos principais esteranos nas amostras.	75
Tabela 11. Biomarcadores do tipo esterano identificados nas amostras.	75
Tabela 12. Parâmetros geoquímicos envolvendo esteranos regulares.....	79
Tabela 13. Compostos identificados no cromatograma de massas pelo m/z 257 nas amostras analisadas.....	80
Tabela 14. Compostos monoaromáticos identificados através dos íons m/z 253 e m/z 267.....	81
Tabela 15. Compostos identificados nos cromatogramas de massas pelo m/z 178, 192 e 206 nas amostras analisadas.....	83
Tabela 16. Parâmetros geoquímicos envolvendo alkilfenantrenos.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CG-EM/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial
COT	Carbono Orgânico Total
CPI	Índice de preferência de carbonos
Da	Dalton
EI	Ionização por elétrons
eV	Elétron-volt
F	Fitano
HC	Hidrocarbonetos
IH	Índice de Hidrogênio
IO	Índice de Oxigênio
<i>m/z</i>	Relação massa/carga
M ⁺	Íon molecular
mDa	Milidalton
MO	Matéria Orgânica
OEP	Preferência par-ímpar
P	Pristano
P.A.	Pureza Analítica
RIC	Corrente iônica reconstituída
S ₁	Hidrocarbonetos Livres
S ₂	Hidrocarbonetos presente no querogênio
S ₃	Teor de Oxigênio
SRM	Selected Reaction Monitoring (Reações Seleccionadas Monitoradas)
TIC	Corrente Iônica Total
T _m	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano
T _{máx}	Temperatura Máxima
T _s	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano

1 INTRODUÇÃO

Os folhelhos betuminosos da Formação Irati são considerados a rocha geradora mais importante da Bacia do Paraná além de ser considerada a maior reserva de folhelhos betuminosos do Brasil (SILVA, 2007; SCHNEIDER *et al.*, 1974). As diversas litologias que compõem a Formação Irati afloram nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso e Goiás e é composta pela intercalação de rochas carbonáticas e folhelhos negros que apresentam até 30% de MO (ANJOS e GUIMARÃES, 2008), propiciando o fenômeno de geração de hidrocarbonetos líquidos.

Esta unidade foi depositada em condições de mar restrito, progressivamente mais salino da base para o topo (MILANI *et al.*, 2007), análises geoquímicas revelam que o teor de carbono orgânico total (COT) nesta formação varia de 0,1 a 23%, com média de aproximadamente 25%, o potencial gerador de hidrocarbonetos (S₂) chega a valores de 100 a 200 mg HC/g de rocha. As análises petrográficas e índices de hidrogênio indicam MO predominantemente do tipo I-algálica (ZÁLAN *et al.*, 1990; SILVA, 2007).

No final da última década houve uma grande revolução no mercado energético mundial devido a exploração de *oil shales* (folhelhos oleígenos) e a crescente produção de petróleo e gás natural oriundos dessas rochas, consideradas sistemas não-convencionais de hidrocarbonetos. Mesmo dependendo da importação de gás natural e derivados do petróleo, no Brasil ainda não há produção significativa de óleo e gás proveniente dos folhelhos (MARASCHIN, 2015), portanto, identificar as ocorrências de folhelhos orgânicos e seu potencial energético é garantia estratégica para o Brasil.

O interesse na caracterização da MO nesta unidade deve-se a seu maior potencial para geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná. Estas rochas apresentam diferentes níveis de maturação térmica como consequência de rochas intrusivas que atuaram como catalisadores para geração de hidrocarbonetos, entretanto ainda carece de mais estudos no que se refere ao estágio de evolução térmica, qualidade da MO e distribuição das fácies orgânicas. Portanto, o trabalho tem como objetivo geral caracterizar o paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica de Rochas Geradoras da Bacia do Paraná por meio de biomarcadores a partir de extratos de rochas, por CG-EM e CG-EM/EM.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Analisar os biomarcadores por CG-EM e CG-EM/EM e avaliar o processo de evolução e maturação de matéria orgânica extraída de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, Formação Irati.

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar a qualidade de matéria orgânica presente na amostra de rocha sedimentar coletada;
- ✓ Identificar os biomarcadores presentes nos extratos orgânicos;
- ✓ Analisar qualitativa e quantitativamente os principais constituintes químicos por CG-EM e CG-EM/EM;
- ✓ Determinar o grau de maturação da amostra coletada;
- ✓ Interpretar o tipo de ambiente deposicional.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Matéria Orgânica

A matéria orgânica (MO) sedimentar está relacionada a todo material presente nos sedimentos provenientes de organismos vivos. Após a morte desses organismos as substâncias que os compõem como: carboidratos, proteínas, lipídios, ligninas entre outros são submetidas a vários estágios de decomposição dependendo do meio de sedimentação (especialmente condições redox). Parte destes produtos são reaproveitados por outros organismos como fonte energética, moléculas simples como CO₂, H₂O, CH₄, NH₃, N₂, H₂S dentre outras, são formadas como produtos de processos metabólicos, outra parte são transformadas em moléculas simples através de processos físico-químicos (ex. oxidação). Uma pequena fração da quantidade inicial de MO escapa do reaproveitamento biológico e da decomposição físico-química e é incorporada ao sedimento (DURAND, 1980).

A quantidade e qualidade da MO preservada durante a diagênese do sedimento determinam, em última instância, o potencial gerador de hidrocarbonetos. Para que ocorra a preservação durante a sedimentação e soterramento, vários fatores são de extrema importância, como a produtividade orgânica, o teor de oxigênio na coluna de água e os sedimentos, a circulação da água, o tamanho das partículas dos sedimentos e a taxa de sedimentação (DEMAISON e MOORE, 1980; MEYERS, 1997; PETERS e MOLDOVAN, 2005a).

Nas rochas sedimentares que sofreram diagênese a MO é constituída por querogênio, betume e pequenas quantidades de gases de hidrocarbonetos. O querogênio é um geopolímero orgânico particulado não hidrolisável que é insolúvel em solventes orgânicos e consiste em misturas de macerais e produtos de degradação reconstituídos de MO (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Considerando as principais fontes biológicas de matéria orgânica sedimentar e sua composição química geral, é possível examinar características físicas, químicas e os processos geológicos que controlam a produção de MO e sua subsequente degradação ou preservação dentro dos sedimentos. O teor de carbono orgânico dos depósitos sedimentares pode variar de zero até quase 100% em carvões. Nos sedimentos marinhos recentemente depositados, o teor de carbono orgânico raramente ultrapassa os 2% e na maior parte do oceano é <0,25% (PEDERSEN e CALVERT, 1990).

Existem algumas condições gerais que favorecem a formação de sedimentos ricos em matéria orgânica, primeiramente é necessária uma quantidade suficientemente grande de material orgânico, que é predominantemente derivado (direta ou indiretamente) dos principais produtores primários: plantas superiores em terra e fitoplâncton no ambiente aquático. A alta produtividade primária é, portanto, um fator importante, proporcionando pelo menos a oportunidade de quantidades relativamente grandes serem incorporadas no sedimento, em vez de ser completamente reciclado dentro da coluna d'água.

É importante que esta MO seja depositada em um ambiente deposicional com pouca correnteza para permitir a deposição e acumulação, sendo que os insumos de matéria mineral inorgânica não devem sobrecarregar a matéria orgânica e diluí-la significativamente. Finalmente, as condições devem favorecer a preservação da MO dentro do sedimento, ao invés da degradação pelos detritófagos e decompositores, o que geralmente é favorecido pelo desenvolvimento da anoxia, que por sua vez é auxiliada por altas taxas de acumulação (KILLOPOS e KILLOPS, 2005).

3.2 Sistemas Petrolíferos

Sistema Petrolífero (Figura 1) é definido como sendo um sistema natural que abrange um gerador ativo e o petróleo a este relacionado, incluído todos os elementos essenciais e processos necessários para formação de acumulações (MAGOON e DOW, 1994).

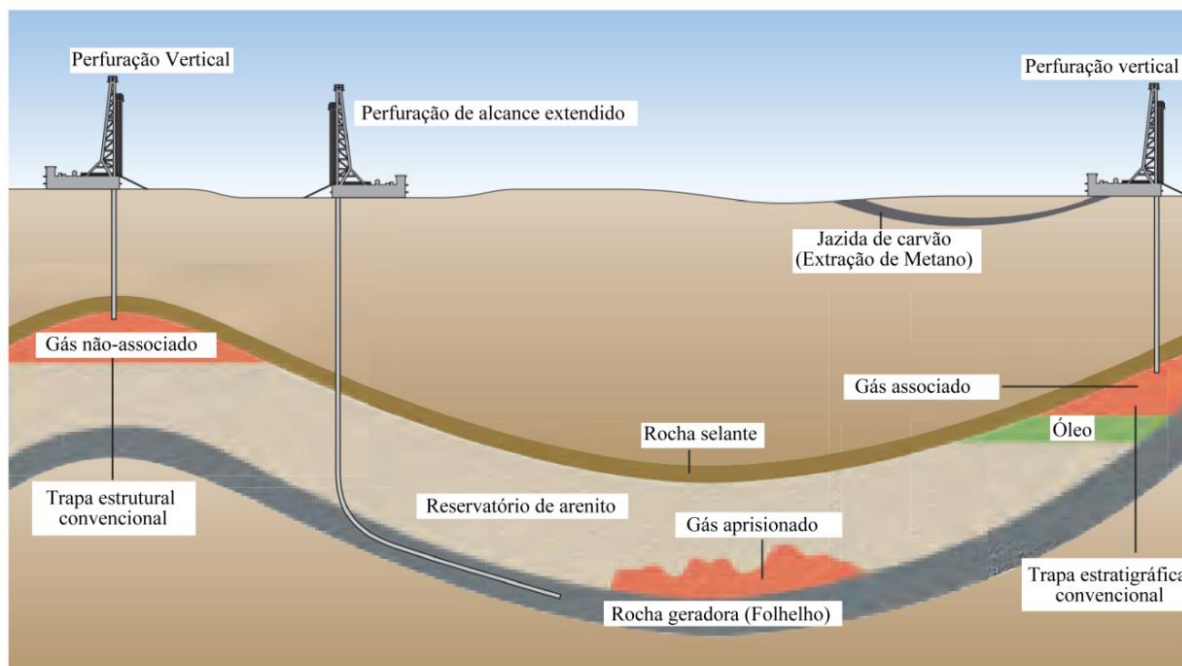
Os elementos essenciais são: rocha geradora de petróleo, rocha reservatório, rocha selante, rochas de sobrecarga e trapa. Os processos compreendem a formação da trapa e a geração, migração, acumulação e preservação, sendo que a ocorrência destes fatores são processos essenciais (ROJAS *et al.*, 2011).

Uma rocha geradora pode ser definida como sendo uma rocha sedimentar de granulação fina e rica em matéria orgânica que são capazes de gerar petróleo quando expostas à pressão e aquecimento suficientes, sendo que o potencial gerador é diretamente relacionado ao seu volume, teor de matéria orgânica e maturidade térmica (PETERS e CASSA 1993, PETERS *et al.* 2005b, ROJAS *et al.*, 2011).

Em sistemas convencionais de petróleo, as camadas de sedimentos soterram a rocha geradora em grandes profundidades onde o petróleo é gerado por rochas termicamente maduras sendo expelido para uma camada de suporte poroso e permeável e então migra para uma rocha reservatório, onde se torna estruturalmente ou estratigraficamente trapeada através de uma

rocha selante impermeável, enquanto que em sistemas não convencionais (ou atípicos) as rochas geradoras não sofreram subsidência suficiente para gerar hidrocarbonetos, mas outros processos podem causar essa maturação por exemplo o fluxo térmico proveniente de intrusões ígneas (ROJAS *et al.*, 2011).

Figura 1. Representação de um sistema petrolífero convencional hipotético.



Fonte: Modificado de ROJAS *et al.*, 2011.

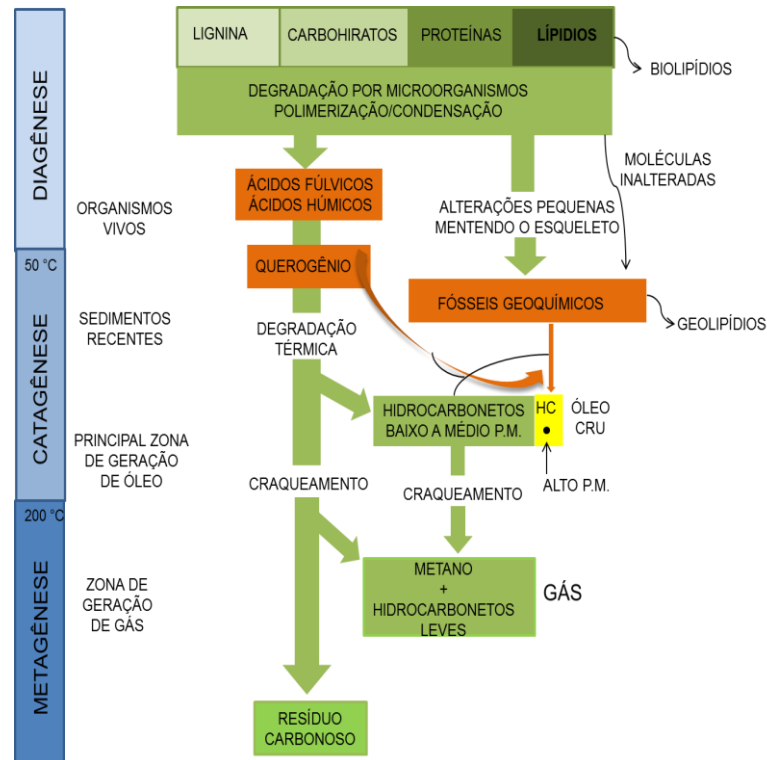
3.3 Processo de Geração de Hidrocarbonetos

A evolução da matéria orgânica durante o soterramento dos sedimentos promove a maturação térmica e conseqüente geração de petróleo. A maturação (Figura 2) está relacionada a dois fatores importantes: a temperatura e o tempo, este processo pode ser dividido em três fases com intervalos de temperaturas distintos, nos quais têm-se a matéria orgânica imatura (diagênese), matura (catagênese) e senil (metagênese), (SILVA, 2007).

A diagênese se refere todas as mudanças químicas, biológicas e físicas da MO durante e depois da deposição de sedimentos, onde esta é submetida a condições de baixa temperatura (<50 °C) e pressão (PETERS *et al.*, 2005a). Durante a sedimentação e início da diagênese um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana que decompõe esta matéria, sendo que os lipídios e lignina são mais resistentes à degradação, sendo então a degradação dos lipídios um dos principais fatores para a degradação do petróleo. Com o soterramento

progressivo da MO ocorre a eliminação dos grupos funcionais, e ao final desse processo a biomassa original é convertida em querogênio, porção insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT e WELTE, 1984; BARRAGAN, 2012).

Figura 2. Esquema de transformação da matéria orgânica.



Fonte: Modificado de TISSOT e WELTE, 1984.

Durante a catagênese ocorre o aumento de temperatura e pressão, o querogênio é então, soterrado progressivamente e degradado para a formação do petróleo, a temperatura neste estágio varia de 50 a 150 °C. A matéria orgânica é submetida a várias transformações químicas (craqueamento termocatalítico, isomerização, aromatização e descarboxilação). Neste estágio as moléculas de hidrocarbonetos são formadas, especialmente os alifáticos na faixa de $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{30}$ são produzidos (SILVA, 2007; BARRANGAN, 2012). Esta zona madura também é chamada de “janela de geração de óleo” (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005a).

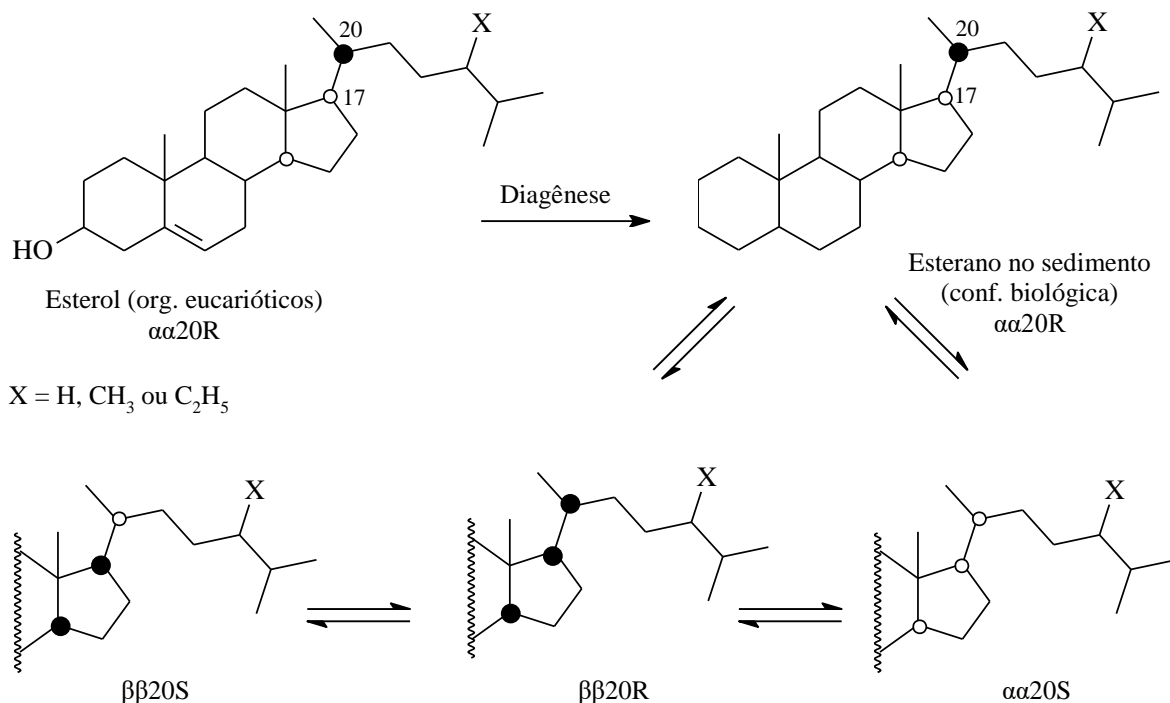
A última etapa da evolução dos sedimentos, conhecida como metagênese, é atingida em depressões profundas e em zonas geossinclinais, onde a temperatura e pressão atingem valores elevados (acima de 150 a 200 °C). Nesta fase, ocorre uma reorganização estrutural e as reações de quebra de hidrocarbonetos ocorrem mais facilmente ocasionando a formação de hidrocarbonetos gasosos e gás seco (SILVA, 2007).

3.4 Biomarcadores

Biomarcadores são produtos naturais que podem ser associados a uma origem biosintética específica (BROCKS e SUMMONS 2014), ocorrem como misturas complexas em petróleo, extratos de rochas ou sedimentos (WANG *et al.*, 2007) e possuem pouca ou nenhuma mudança em sua estrutura quando comparado com seu precursor em organismos vivos (PETERS e MOLDOVAN, 2005a).

O termo “fósseis químicos” foi usado primeiramente por Eglinton e Calvin (1967) para descrever compostos orgânicos na geosfera cujo esqueleto carbônico sugeria uma ligação direta com um produto natural conhecido. Antigamente estes compostos eram chamados de “marcadores biológicos” e posteriormente de “fósseis moleculares”. O termo “biomarcadores”, proposto por Seifert e Moldowan (1986) é, atualmente, o mais usado, um exemplo destes compostos são os esteranos provenientes de algas e/ou animais, cujas modificações estruturais resultantes de transformações diagenéticas são mostradas na Figura 3.

Figura 3. Transformação do colesterol (proveniente de animais e/ou animais) para biomarcadores do tipo colestano durante a diagênese.



Fonte: Adaptado de PETERS e MOLDOVAN, 2005a.

Três características distinguem biomarcadores de outros compostos orgânicos (PETERS e MOLDOVAN, 2005a):

- I. A sua estrutura química deve mostrar informações que indicam a sua origem biológica (proveniente de organismos vivos);
- II. Apresentar-se em altas concentrações nos organismos vivos com especiações;
- III. A principal característica estrutural do composto (esqueleto) deve ser quimicamente estável quando submetidos aos processos de sedimentação e soterramento da matéria orgânica.

Biomarcadores historicamente têm sido utilizados em análises geoquímicas para caracterização de óleos em termos de, (WANG *et al.*, 2007):

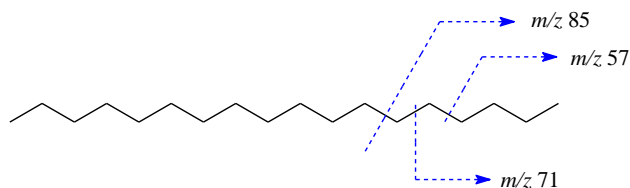
- Correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora;
- Os tipos de precursores da matéria orgânica presente na rocha geradora;
- Maturidade térmica;
- Avaliação da migração de hidrocarbonetos e o grau de biodegradação nos reservatórios baseado na perda de *n*-alcanos, isoprenóides, aromáticos, terpanos e esteranos durante a biodegradação;
- Determinação das condições do ambiente deposicional;
- Fornece informações sobre a idade da rocha geradora.

3.4.1 Hidrocarbonetos Saturados

n-Alcanos ou alcanos lineares

A distribuição dos alcanos lineares (m/z 85), Figura 4, é um importante parâmetro utilizado para interpretações paleoambientais, uma vez que auxilia na identificação da origem da matéria orgânica presente na rocha geradora.

Figura 4. Estrutura molecular de um *n*-alcano.



A matéria orgânica de origem continental (proveniente de plantas terrestres) apresenta predominância de *n*-alcanos de massa molecular mais alta (C_{25} a C_{33}), enquanto que para origem marinha é observada a predominância de compostos de massa molecular mais baixa (C_{15} - C_{17}),

(SILVA, 2007). Sendo assim, óleos ligados aos ambientes deposicionais lacustres e marinhos deltaicos tendem a ter distribuições com predomínio de componentes de cadeia longa (C₂₂-C₃₅) com preferência ímpar sobre par, indicando um maior aporte de lipídeos de cadeia longa de plantas superiores e algas de água doce. Em contraste, um ambiente marinho tende a gerar óleos com distribuições de *n*-alcanos ímpares e/ou pares de baixo peso molecular, refletindo um aporte de fitoplâncton marinho (TISSOT e WELTE, 1984).

Mas com o aumento da evolução térmica ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos de maior massa molecular, aumentando a abundância relativa de alcanos lineares na faixa de C₁₅-C₁₇, o que pode comprometer a interpretação ambiental.

Isoprenóides acíclicos

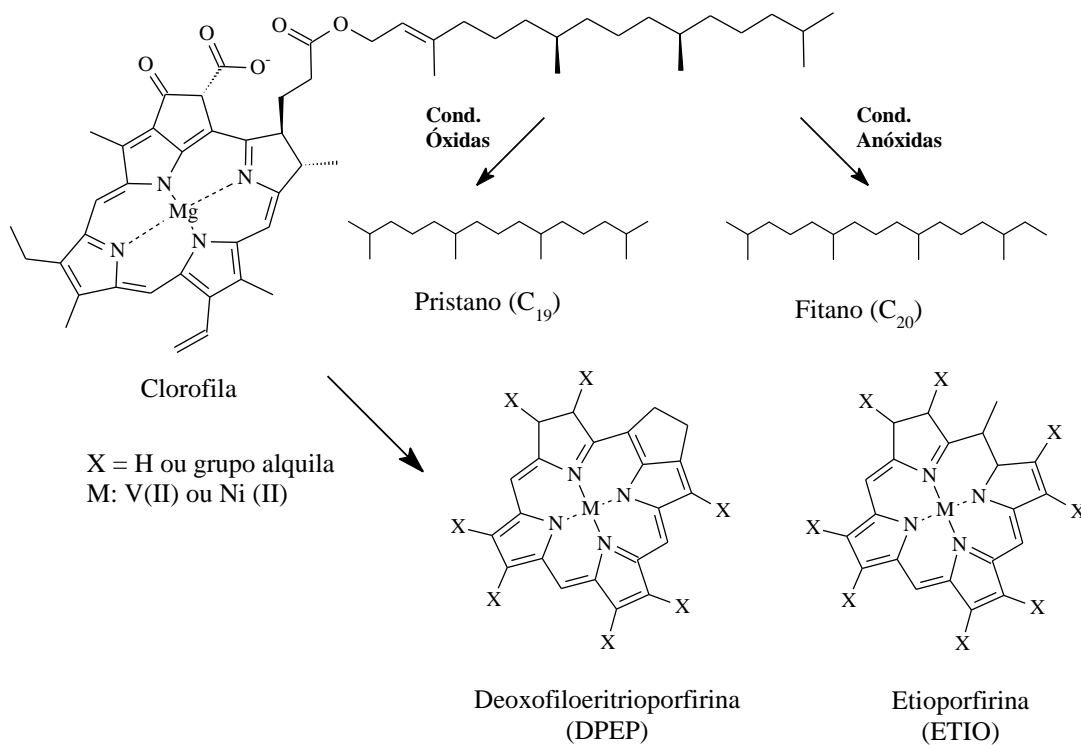
Os isoprenóides são hidrocarbonetos ramificados formados através da união de várias unidades de isopreno C₅ - (na verdade o isopreno é considerado a unidade estrutural de diversas substâncias, mas em processos biossintéticos esta unidade (C₅) é proveniente do pirofosfato de isopentenila, IPP, ou do pirofosfato de dimetilalila, DMAPP), sendo os exemplos mais comuns dessa classe de hidrocarbonetos são pristano e fitano, comumente usados nas interpretações de paleoambiente. Estes compostos são produtos da clivagem da cadeia fitil da clorofila presente em organismos fototróficos (Figura 5), sob condições anóxicas a cadeia lateral é clivada produzindo o fitol, que é reduzido a dihidrofitol e posteriormente a fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano. Entretanto, outras fontes destes compostos têm sido relatadas, como os lipídios de arqueobactérias (halofílica ou metanogênica) e o tocoferol (precursor do pristano), (GOOSSENS *et al.*, 1984; BARRAGAN, 2012).

Razões P/F > 1 indicam ambientes oxidantes, altas razões P/F (>3) indica matéria orgânica oriunda de fontes terrestres depositadas sob condições óxidas a subóxicas, já razões P/F < 1 indicam ambiente anóxico, quando são razões muito baixas (<0,8) pode indicar ambiente anóxico, comumente salino a hipersalino ou ambiente carbonático (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Isoprenóides que possuem uma ligação cauda-cauda comumente não são considerados biomarcadores de fonte específica por estarem envolvidos em diversas reações metabólicas, o esqualano, por exemplo, tem como precursor o esqualeno que também é precursor de todos os

triterpenoides cíclicos e esteróis. Entretanto, o *i*₂₅ (2,6,10,15,19-pentametileicosano - C₂₀H₄₂) é altamente específico para arqueas metanogênicas e metanotróficas (PETERS *et al.*, 2005b).

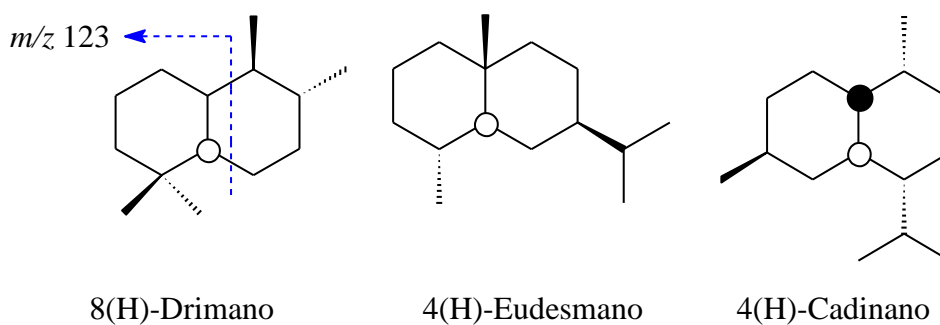
Figura 5. Estrutura da clorofila e seus derivados diagenéticos.



Terpanos bicíclicos

Terpanos bicíclicos são comuns em óleos e betumes e podem ser originados de bactérias ou plantas superiores (BROCKS e SUMMONS, 2014), dentre estes destacam-se os drimanos, eudesmanos e cadinanos, Figura 6 (BARRAGAN, 2012).

Figura 6. Estruturas moleculares dos terpanos bicíclicos (*m/z* 123).

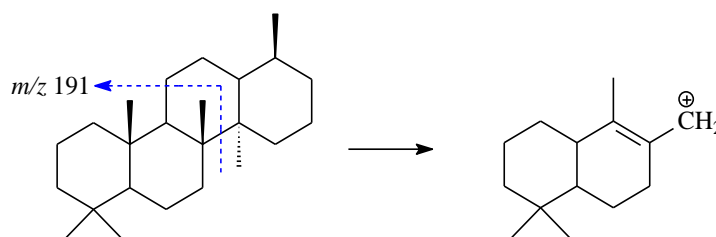


Os drimanos estão presentes em amostras geológicas desde o período Cambriano, descartando sua origem ligada a vegetais superiores, acredita-se que esses compostos são oriundos de organismos microbianos e podem ser resultado da biodegradação de hopanos (DE LIMA, 2005).

Terpanos tetracíclicos

Alcanos tetracíclicos (Figura 7), geralmente na faixa de C₂₄-C₂₇ são frequentemente encontrados em óleos e betumes, eles são estruturalmente relacionados aos hopanos podendo ser originados através da degradação térmica ou microbiana dos hopanos com a abertura no anel E dos hopanóides. Aquino Neto *et al.*, (1983) identificaram uma série de terpanos tetracíclicos em sedimentos e óleos marinho carbonáticos, com o C₂₄ predominante.

Figura 7. Estrutura molecular do terpano tetracíclico C₂₄.



Terpanos pentacíclicos

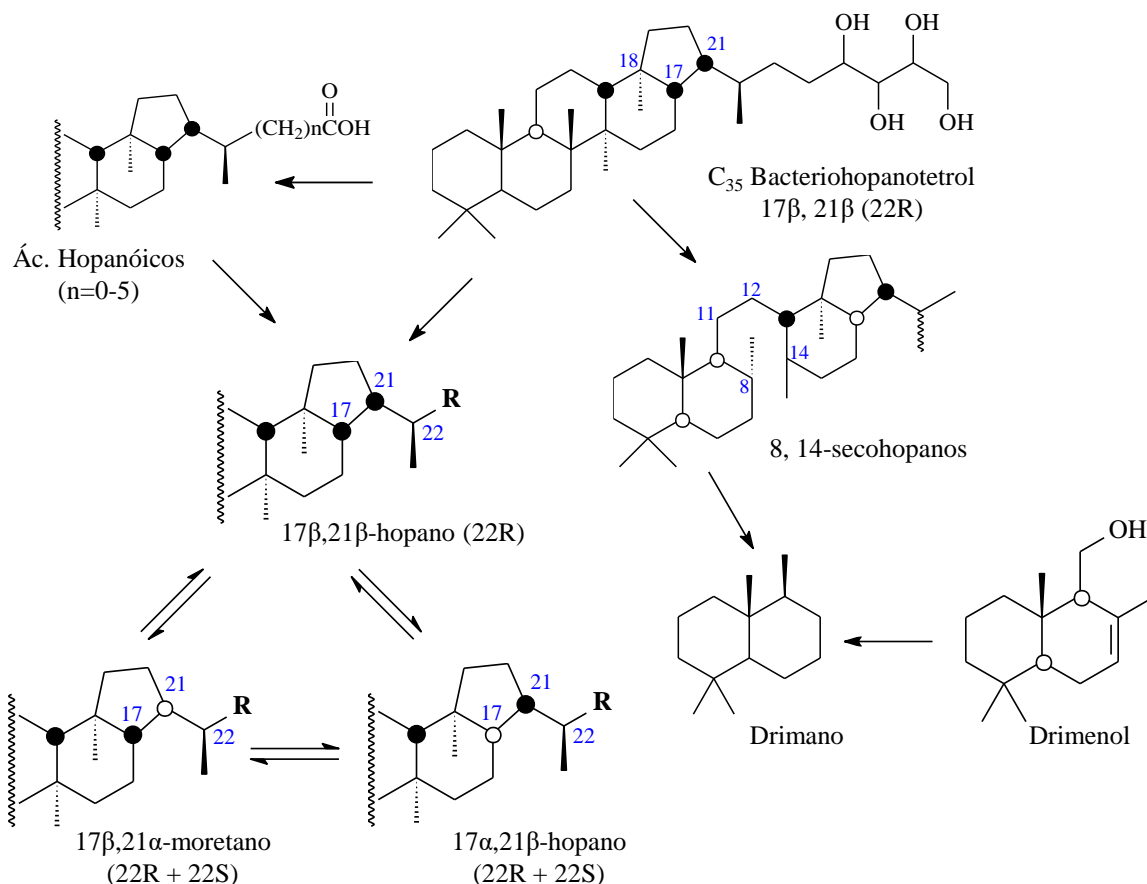
Os terpanos pentacíclicos é a classe mais estudada dentre os biomarcadores cíclicos, eles estão presentes em organismos procariontes e plantas superiores e aparentemente ausentes em algas eucariontes (PETERS *et al.*, 2005b).

A existência de muitos centros quirais confere a estes compostos uma grande potencialidade de formarem derivados com estereoquímicas diferentes cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como indicativos de ambientes deposicionais, maturação e biodegradação (LOPES, 1995). Os pentacíclicos mais comuns são os hopanóides (hopanos) e os não-hopanóides (gamacerano e oleanano).

O precursor hopanóide possui a configuração estereoquímica 17 β (H), 21 α (H) 22R, durante o processo de maturação há modificação dessa estrutura para outras mais estáveis termodinamicamente, 17 α (H), 21 β (H), bem como surgem os epímeros R e S (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; LOPES, 1995; De LIMA, 2005, SILVA, 2007, BARRAGAN, 2012).

Uma segunda série com estereoquímica 17 β (H), 21 α (H) denominada moretanos também diminui sua concentração com o aumento da maturidade, Figura 8.

Figura 8. Transformação diagenética dos hopanóides.



Outros compostos com esqueleto semelhante aos hopanos tem sido detectados em óleos e rochas geradoras, como por exemplo o 17 α (H)-22,29,30- trisnorhopano e o 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano, dois compostos comumente empregados como parâmetro de maturidade.

Esteranos

Os esteróis em organismos eucarióticos são precursores dos esteranos em rochas geradoras e em petróleo, sendo ainda são importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes e são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas raros em organismos procariontes, (MACKENZIE *et al.*, 1982).

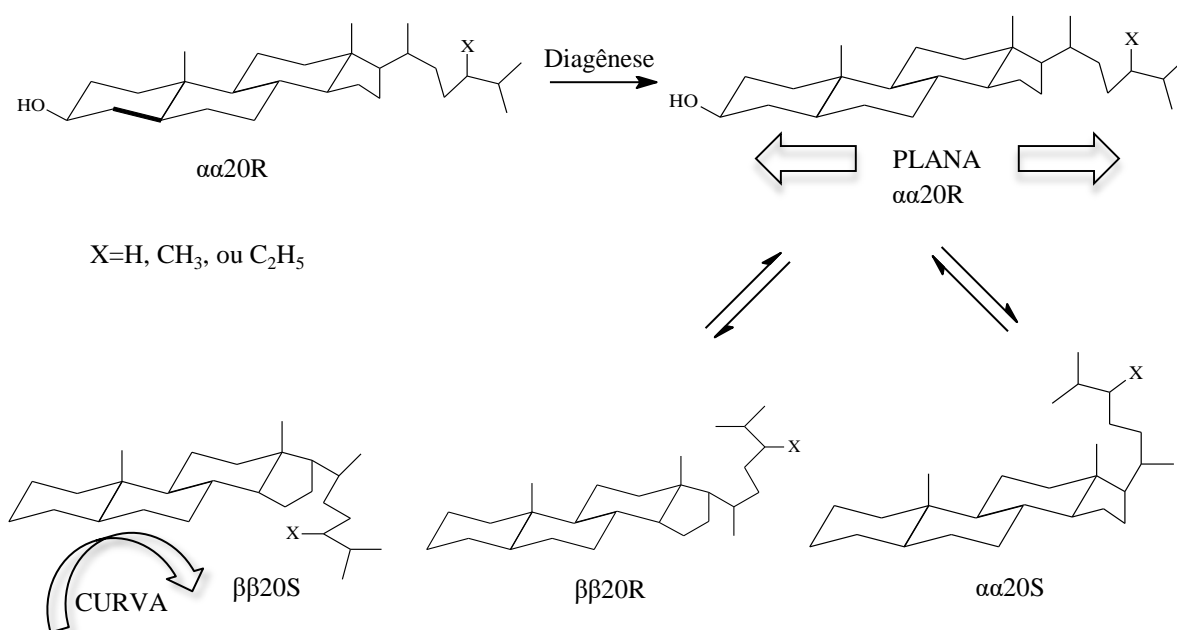
Os esteranos mais comuns presentes em petróleo são os esteranos regulares - C₂₇ (colestano), C₂₈ (ergostano) e C₂₉ (estigmastano), que são indicadores da origem da matéria orgânica (WAPLES e MACHIHARA, 1991). A predominância de C₂₇ está relacionada a

material orgânico derivado de plâncton e zooplâncton, C₂₈ a algas lacustres e C₂₉ indica a contribuição de plantas superiores (HUANG e MEINSCHEIN, 1979).

Os esteróis são anfipáticos e possuem dimensões semelhantes ao bacteriohopanotetrol em organismos procariontes, sendo que a configuração plana permitem que os esteróis se encaixem e aumentem a rigidez das membranas celulares em eucariontes. A configuração biológica presente nos esteróis é a 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20R. Durante a diagênese se dá a isomerização para configurações termodinamicamente mais estáveis, até que seja alcançado o equilíbrio na proporção entre “ $\alpha\alpha\alpha$ R”, “ $\alpha\alpha\alpha$ S”, “ $\alpha\beta\beta$ R” e “ $\alpha\beta\beta$ R” de 1:1:3:3 (PETERS *et al.*, 2005a).

Os centros assimétricos mais importantes durante a catagênese dos esteróis estão em C-14, C-17 e C-20 (Figura 9). Em parte devido o C-20 estar na cadeia lateral do esterol, relativamente livre de efeitos estéreis impostos pelo sistema cíclico, o isômero 20R derivado biologicamente converte-se para uma mistura quase igual de 20R e 20S durante a maturação térmica. No equilíbrio 20S/(20S+20R) = 0,50-0,55 para os homólogos C₂₉ esteranos. Além disso, a configuração plana imposta pela estereoquímica 14 α ,17 α (H) no esterol é perdida a favor da forma mais estável 14 β , 17 β (H) termodinamicamente mais estável (PETERS *et al.*, 2005a).

Figura 9. Transformação diagenética do colesterol.



Os diasteranos, também chamados de esteranos rearranjados, são bem conhecidos na forma das espécies C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀. Estes compostos são formados por meio da conversão de esteróis durante a diagênese, em reações catalisadas por argilas em ambientes ácidos. São também mais estáveis quando comparados aos esteranos regulares, sendo mais resistentes ao craqueamento térmico. Portanto, razão diasteranos/esteranos regulares pode utilizada como indicador de maturidade térmica e ambiente deposicional, valores baixos para esta razão são referentes a óleos de origem carbonática (BARRAGAN, 2012).

3.4.2 Hidrocarbonetos Aromáticos

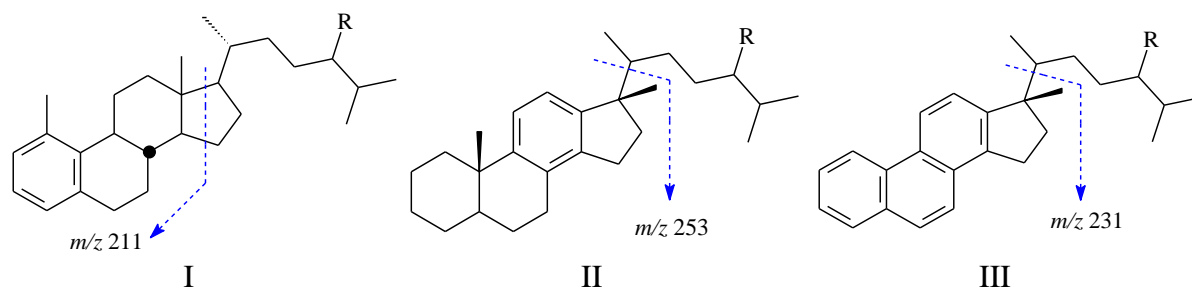
Os biomarcadores aromáticos em geral fornecem informações valiosas com relação a fonte de matéria orgânica em sedimentos e podem ser aplicados a correlações óleo-rocha geradora. Outra informação obtida através desta classe de compostos é o grau de evolução térmica quando se estuda a gradativa aromatização dos esteranos normais ou alquilfenantrenos (WIEDEMANN, 2006).

Como estes compostos não são biosintetizados por organismos vivos em grandes quantidades e devido sua presença em óleos, acredita-se que sua formação é resultado de complexas transformações durante os processos de diagênese e catagênese. A aromatização pode alterar significativamente as moléculas dos precursores, através de processos de alquilação, desalquilação, isomerização e até abertura do anel aromático (PETERS *et al.* 2005b).

Esteranos monoaromáticos (MA) e triaromáticos (TA)

Com o aumento da maturação, que normalmente ocorre quando a matéria orgânica é submetida a altas pressões e temperatura, é observada a formação de compostos aromáticos, alguns possuem a estrutura básica dos esteróis, porém podem ser monoaromatizados no anel A (I-observados em menor quantidade) ou C (II-forma mais frequente), e triaromatizados nos anéis A, B e C (III), variando apenas o substituinte alquila (R), conforme é mostrado na Figura 10 e no Apêndice A (HUSSLER *et al.*, 1981; SOUZA, 2012; De LIMA, 2005).

Figura 10. Esteranos aromáticos normalmente encontrados em óleos e sedimentos.



Os esteranos monoaromáticos são considerados mais específicos para avaliação de ambiente deposicional que os esteranos saturados, devido à sua maior resistência a biodegradação e menor influência pelas variações de fácies orgânicas, sendo os esteranos monoaromáticos de cadeia curta C_{21} - C_{22} muito mais resistentes em relação aos de cadeia longa C_{27} - C_{29} (20R) (HUANG *et al.*, 2004).

A aromatização de esteranos monoaromáticos (MA) no anel para esteranos triaromáticos (TA) nos anéis ABC envolve a perda de um grupo metila na junção dos anéis A/B e a perda de vários centros assimétricos, como: C-3, C-5 e C-10 (PETERS *et al.*, 2005b).

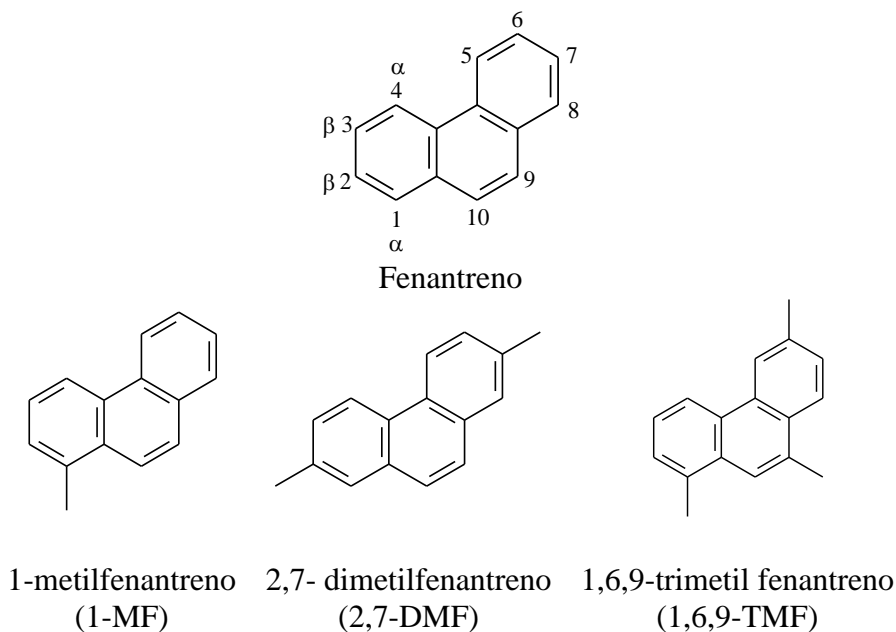
A fragmentação característica dos MA forma o íon m/z 253 e a dos TA íon o m/z 231, a razão TA/(TA+MA) aumenta de 0 a 100 % durante o processo de maturação térmica, onde geralmente se utiliza o somatório dos C_{29} MA e C_{28} TA (WIEDEMANN, 2006).

Em ambientes salinos e hipersalinos, para amostras de maturação semelhantes, tem-se maior concentração relativa dos esteranos entre C_{26} e C_{28} em relação aos C_{20} e C_{21} , enquanto que em ambientes marinhos e de água doce a concentração relativa diminui sensivelmente (DE LIMA, 2005).

Fenantrenos e alquil-fenantrenos

A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em extratos orgânicos é geralmente dominada por algumas famílias de hidrocarbonetos, tais como as séries de mono e dimetil-naftalenos e de mono e dimetil-fenantrenos, Figura 11 (ZIMMER, 2016), sendo derivados de esteroides e triterpenoides. Devido a grande ocorrência destes compostos com esqueleto não isoprenoidal em sedimentos, acredita-se que possam ser produtos de reações sedimentares (HECKMANN *et al.*, 2011).

Figura 11. Fenantreno e alguns alquilfenantrenos.

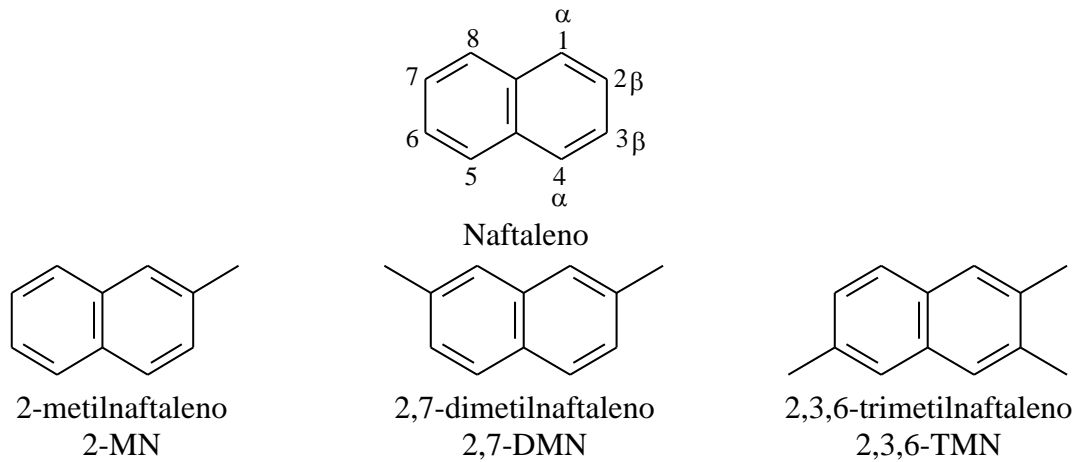


Acredita-se que a metilação do fenantreno dá origem de isômeros com grupo metila nas posições 9 e 10, porém este processo diagenético ainda não foi esclarecido. A elevada ocorrência de fenantreno e alquilfenantreno (9-MF) em sedimentos sugere uma relação entre os dois tipos de compostos, envolvendo a possível metilação no ambiente sedimentar. Alguns alquilfenantrenos podem ser relacionados a compostos de origem biológica como diterpenóides com esqueleto de abietano e pimarano (SARDIÑAS, 2008).

Naftalenos e alquilnaftalenos

Os principais precursores dos naftalenos metilados são os terpenóides derivados de vegetais terrestres. A distribuição de metil naftalenos em óleos e sedimentos é altamente variável, isto que esses sofrem modificações devido aos fatores: fonte, maturidade térmica e biodegradação (SILVA *et al.*, 2008), por esse motivo seus valores devem ser sustentados por outros parâmetros. A identificação destes hidrocarbonetos por CG/EM é feita através da análise dos cromatogramas de massas m/z 128 (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos) e 184 (tetrametilnaftalenos), Figura 12 (SOUZA, 2012).

Figura 12. Naftaleno e alguns alquilnaftalenos.



A distribuição relativa de derivados do naftaleno e alquil-naftalenos pode ser utilizada para análise da maturação de rochas, carvões e petróleo (VAN AARSEN *et al.*, 1999). A evolução térmica dos metil-naftalenos (mN), dimetil-naftalenos (dmN) e trimetil-naftalenos (tmN) pode ser relacionada as reações de transferência dos grupos metila à posições termodinamicamente mais estáveis. A abundância relativa do naftaleno e seus alquil-naftalenos variam com o ambiente deposicional, a medida que ocorre a evolução térmica, acontece o enriquecimento no isômero termodinamicamente mais estável que corresponde à posição β .

O Quadro 1 mostra de forma resumida os principais parâmetros calculados a partir dos biomarcadores saturados e aromáticos, que podem ser usados nas interpretações de origem, ambiente deposicional e grau de maturação.

Quadro 1. Guia para interpretação das principais razões de biomarcadores (saturados e aromáticos) e suas informações.

Parâmetro	Íon Monitorado	Informação	Interpretação
IPC- Índice Preferencial de Carbono	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Grau de maturação	Apresenta índices maiores quanto menor o grau de maturação (IPC > 1) apresentam elevadas concentrações de <i>n</i> -alcanos com 9 número ímpar de átomos de carbono, assim razões inferiores a um IPC < 1 indicam matéria orgânica madura.
TAR - Razão Terrestre Aquático	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	TAR > 1; indica MO terrestre TAR < 1; indica MO aquática
% C₁₃-C₁₈	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente do fitoplâncton e zooplâncton
% C₁₉-C₂₄	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente de bactérias
% C₂₅-C₃₃	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente de plantas vasculares superiores
<i>n</i>-alcanos (C₁₅, C₁₇, C₁₉)	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Predomínio de <i>n</i> -alcanos C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉ é indicativo de MO proveniente de ambientes lacustres e/ou marinhos.
<i>n</i>-alcanos (C₂₇, C₂₉, C₃₁)	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Predomínio de <i>n</i> -alcanos C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁ é indicativo de MO proveniente de ambientes terrestre proveniente de plantas superiores
Pristano/Fitano	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Paleoambiente deposicional	P/F > 3 indicam ambiente deposicional óxico; P/F > 1 indicam condições subóxicas; P/F < 1 para ambientes anóxicos.
P/(P+F)	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Paleoambiente deposicional	P/(P+F) > 1 indicam condições subóxicas; P/(P+F) < 1 para ambientes anóxicos.

P/n-C₁₇ e F/n-C₁₈	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Grau de maturação e origem	P/n-C ₁₇ e F/n-C ₁₈ > 1 indicam MO imatura P/n-C ₁₇ e F/n-C ₁₈ < 1 indicam MO matura Altos valores para P/n-C ₁₇ indicam MO de origem terrestre. Altos valores para F/n-C ₁₈ indicam MO de origem marinha
Ts/Tm	<i>m/z</i> 191	Grau de maturação	A relação aumenta proporcionalmente com o aumento da maturidade.
Ts/(Tm+Ts)	<i>m/z</i> 191	Grau de maturação	Baixos valores indicam ambiente subóxico, provavelmente oriundo de rochas carbonáticas, enquanto que valores mais altos estão relacionados a ambientes anóxicos onde a deposição ocorreu em condições hipersalinas. (<i>m/z</i> 191)
22S/(22S+22R)	<i>m/z</i> 191	Grau de maturação	O hopano produzido biologicamente possui a configuração 22R, é convertido gradualmente para a configuração 22S. Valores de equilíbrio entre 0,57-0,62
Moretanos/Hopanos	<i>m/z</i> 191	Grau de maturação	O valor diminui com o aumento da maturação térmica em óleos ou extratos, podendo variando de 0,15 até um mínimo de 0,05 em extratos maduros. Em betumes imaturos seu valor é de aproximadamente 0,8.
Hopano/Esteranos	<i>m/z</i> 191 e 217	Origem	Altas concentrações de esteranos e baixos valores da razão Hopano/Esterano (menor ou igual a 4) indicam deposição de MO marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Baixas concentrações de esteranos e altos valores para a razão Hopano/Esterano (maior que 7) indicam deposição de MO terrestre.
C₂₉ ββ/(ββ +αα)	<i>m/z</i> 217	Grau de maturação	A razão aumenta com o progressivo aumento da maturação. Valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71.
C₂₉ ααα 20S/(20S+20R)	<i>m/z</i> 217	Grau de maturação	O esterano de configuração 20R, com o aumento da maturação é convertido na mistura 20S e 20R. Valores de equilíbrio entre 0,52-0,55.
Relação esteranos regulares C₂₉-C₂₈-C₂₇	<i>m/z</i> 217	Origem	O predomínio do esterano C ₂₇ indica contribuição de plâncton marinho; O esterano C ₂₈ quando em maior proporção indicam maior contribuição de algas lacustres A predominância dos esteranos C ₂₉ indica contribuição terrestre
Distribuição dos metil-fenantrenos (MF)	<i>m/z</i> 192	Origem	A distribuição dos metil-fenantrenos (MF) depende da origem da matéria orgânica, marinha, lacustre ou terrestre. As amostras de origem marinha apresentam maior abundância do 9-MF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MF (isômero β), enquanto que a abundância de 1-MF (isômero α) e 2-MF (isômero β) pode estar associada ao aporte de matéria orgânica de origem terrestre.

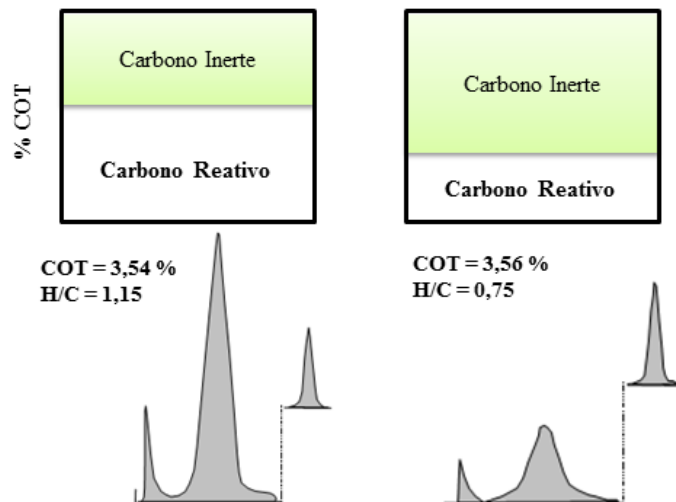
3.5 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock Eval

Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock Eval são importantes técnicas na caracterização preliminar de rochas, permitindo a avaliação da quantidade e qualidade da matéria orgânica presente em rochas sedimentares.

O COT consiste na quantidade de carbono orgânico em rochas sedimentares representados tanto pelo material orgânico solúvel (betume) quanto pelo material insolúvel (querogênio) sendo considerado um fator crítico para a determinação do potencial de geração de hidrocarbonetos (JARVIE, 1991), reflete ainda a quantidade de matéria orgânica presente na rocha sedimentar, resultante da interação de fatores como: quantidade de biomassa disponível e taxa de sedimentação, grau de preservação durante a deposição e diagênese precoce (LISBOA, 2006).

Porém, esta análise não é capaz de mensurar a qualidade da matéria orgânica (PETERS e MOLDOVAN, 2005a), um exemplo são duas rochas de COT próximos ($\sim 3,5$), Figura 13, que divergem em seu potencial gerador de hidrocarbonetos quando comparados os resultados de pirólise de Rock Eval.

Figura 13. Comparação de resultados entre COT e Pirólise de Rock Eval.

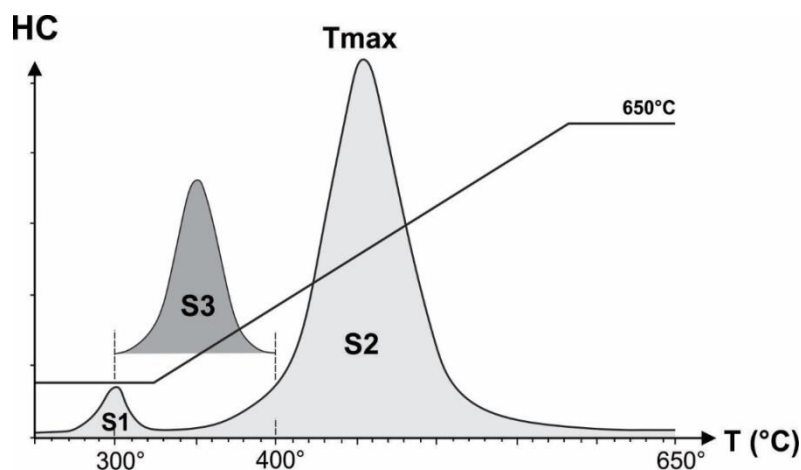


Fonte: Modificado de PETERS e MOLDOVAN, 2005a.

A pirólise *Rock-Eval* é utilizada para determinar o nível de maturação da matéria orgânica, indicando o potencial gerador e a quantidade de hidrocarbonetos livres na rocha. Este método possibilita também o reconhecimento dos tipos de querogênios presentes, substância responsável pela produção de petróleo e/ou gás, quando submetidas ao aquecimento em atmosfera inerte (LIMA, 2004).

No processo de aquecimento, hidrocarbonetos livres que podem estar presentes na amostra e gás carbônico gerados pelo craqueamento térmico do querogênio são liberados, estes gases são registrados por uma unidade analógico-digital sob a forma de um pirograma, (SILVA, 2007), Figura 14.

Figura 14. Pirograma com os picos correspondentes ao craqueamento térmico do querogênio.



Fonte: Modificado de BEHAR *et al.*, 2001.

Os resultados obtidos fornecem as seguintes informações:

- Pico S₁ (mg HC/g rocha): hidrocarbonetos gerados até 350 °C, correspondente aos hidrocarbonetos livres na rocha e que já haviam sido gerados;
- Pico S₂ (mg HC/g rocha): hidrocarbonetos gerados entre 350 e 550 °C, representa os hidrocarbonetos que foram gerados pelo craqueamento térmico do querogênio;
- Pico S₃ (mg CO₂/g rocha): dióxido de carbono liberado entre 250 e 390 °C, indica a quantidade de oxigênio presente no querogênio;
- Tmáx (Temperatura Máxima de Pirólise): temperatura máxima no pico S₂. O aumento da geração de geração de hidrocarbonetos está diretamente ligado ao aumento da maturação, provocando uma diminuição do pico S₂ e seu deslocamento a temperaturas mais elevadas. Embora estes valores sejam influenciados pelo tipo de querogênio e matriz mineral é possível caracterizar a maturação térmica da matéria orgânica por meio do Tmáx, Tabela 1, (RODRIGUES, 1995).

Tabela 1. Limites de $T_{m\acute{a}x}$ e seus respectivos intervalos de maturação.

$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Maturação
<440	Imaturo
440-470	Maturo
>470	Senil

A medida que ocorre a conversão do querogênio em óleo, há uma redução do potencial gerador (S_2) acompanhada de um aumento progressivo da quantidade de hidrocarbonetos livres (S_1). A relação $S_1/(S_1+S_2)$ denominada Índice de Produção é um indicador do avanço do processo de geração e do nível de maturação da rocha geradora (SILVA, 2007), a Tabela 2 resume os valores esperados de rochas potencialmente geradoras.

Tabela 2. Potencial gerador de acordo com o COT, S_1 e S_2 .

Potencial	COT (%)	Rock-Eval (mg/g de rocha)	
		S_1	S_2
Baixo	*< 0,5	<0,5	<2,5
Moderado	0,5-1	0,5-1	2,5-5
Bom	1-2	1-2	5-10
Muito bom	2-4	2-4	10-20
Excelente	>4	>4	>20

O tipo de querogênio é caracterizado através de dois índices: o índice de hidrogênio ($IH = S_2/COT$) e o índice de oxigênio ($IO = S_3/COT$). Estes índices são independentes da abundância de matéria orgânica e estão fortemente relacionados à composição elementar do querogênio (TISSOT e WELTE, 1984). Os quatro tipos básicos de querogênio podem ser identificados com a integração de dados de IH e IO em diagramas do tipo van Krevelen (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

- Tipo I: Rico em hidrogênio ($IH > 600$ mg de Hc/g COT e alta razão de H/C 1,5) e pobre em oxigênio (baixa razão O/C <0,1), é comumente formado em lagos ou lagoas. Apresenta uma alta contribuição de lipídios o que lhe confere o maior potencial para geração de óleo e gás;

- Tipo II: Apresenta menor proporção de hidrogênio que o tipo I ($IH=300-600$ mg HC/g COT e H/C =1,2-1,5) e também baixa razão de O/C, é comum em ambiente marinho. Apresenta alta produção de hidrocarboneto, inferior apenas ao tipo I;

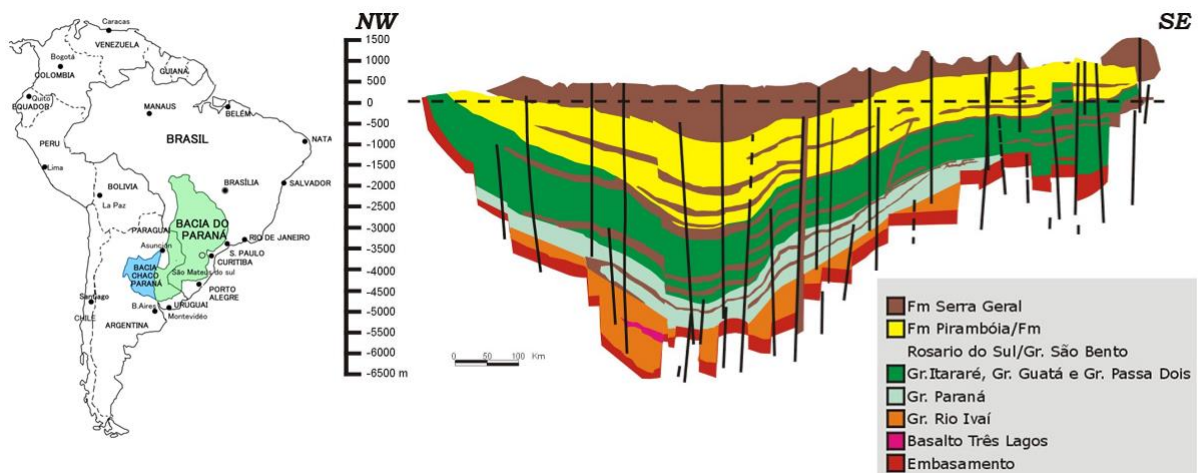
- Tipo III: Rico em oxigênio (alta razão O/C > 0,3) e pobre em hidrogênio, (IH = 50-200 mg HC/g COT e baixa razão atômica H/C <1,0). É menos favorável para a geração de óleo que o tipo I e II, mas é uma considerável fonte para geração de gás;

- Tipo IV: Apresenta baixa IH (<50 mg HC/g COT), baixa razão atômica de H/C (< 0,7) e baixa a alta razão de O/C (> 0,3). Não possui potencial para hidrocarbonetos.

3.6 Bacia do Paraná

Os primeiros estudos sobre a Bacia do Paraná (Figura 15) foram publicados ainda no período do Império Brasileiro, na primeira metade do século XIX, e tratam principalmente de estudos sobre carvão mineral. Durante os anos de 1875 a 1877, as rochas da Bacia do Paraná foram estudadas pela Comissão Geológica do Império do Brasil, constituída pelo Imperador D. Pedro II e coordenada pelo geólogo canadense Charles Frederick Hartt, o enfoque preliminar da comissão era o estudo da Geologia, da Paleontologia e das minas brasileiras (BOSETTI *et al.*, 2007).

Figura 15. Localização e seção geológica esquemática da Bacia do Paraná.



Fonte: Modificado de PETROBRAS 2010.

No início do século XX, foi criada a Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil, com o objetivo de avaliar o potencial do carvão mineral nacional que, até aquele momento, era explorado de forma incipiente no Sul do Brasil. O geólogo Israel Charles White; que na época era Geólogo Chefe do West Virginia Geological and Economic Survey, nos Estados Unidos e especialista em carvão mineral; foi contratado para ser o chefe desta comissão. Este trabalho foi desenvolvido entre os anos de 1904 e 1906, e acabou resultando em

um vasto acervo de dados sobre os carvões, especialmente os de Santa Catarina, e sobre a estratigrafia e a paleontologia da Bacia do Paraná (BORTOLUZZI *et al.*, 2008).

Devido a grande importância econômica da Bacia do Paraná considerando quando consideradas as reservas de gás natural e de recursos não convencionais, o bom potencial petrolífero e prospectividade, diversos trabalhos dão enfoque ao tema, em especial com ênfase nos folhelhos das Formações Irati, no Quadro 2 são apresentados alguns destes trabalhos.

Quadro 2. Estudos relacionados a Bacia do Paraná e suas Formações.

Amostra	Origem	Título	Obsevações	Referência
Testemunhos	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Parani Basin, Southern Brazil	Os diferentes métodos geoquímicos orgânicos (pirólise Rock-Eval, extração por solvente, CG e CG-EM) demonstraram que as amostras são imaturas, ricas em óleo de folhelho (100-114 kg/ton), contendo querogênio do tipo I com origem algálica e bacteriana depositada em um paleoambiente lacustre.	SILVA e CORNFORD, 1985
Óleo de folhelho (PETROSIX PROCESS)	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Distribution and origin of organic sulphur compounds in Irati shale oil	Foi observada uma grande predominância de alquiltiofenos de baixo peso molecular (cadeia lateral C2-C5) e baixas quantidades de benzotiofeno, dibenzotiofeno e alquildibenzotiofenos, confirmando a imaturidade da amostra.	AFONSO <i>et al.</i> , 1992
Óleo de folhelho (PETROSIX PROCESS)	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil	Foram identificados alcanos lineares, ramificados e isoprenoides, alcenos lineares e isoprenoides, alquiciclopentanos e ciclohexanos, hopanos, hopenos e esteranos. As análises por biomarcadores indicaram amostra imatura e com MO proveniente de algas ou microorganismos.	AFONSO <i>et al.</i> , 1994
Sedimentos	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion	A espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) foi usada para avaliar o efeito da intrusão de diabásio na produção e decomposição de radicais livres em folhelhos betuminosos da Fm. Irati.	SOUSA <i>et al.</i> , 1997
-	Bacia do Paraná, Fm. Irati	The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil	No sistema de petrolífero Permiano da Bacia do Paraná, rochas geradoras ricas em MO (Membro Assistência da Formação de Irati) sofreram maturação térmica pelo calor das intrusões ígneas básicas do Cretáceo (adubos de diâmetro) de diferentes espessuras (poucos centímetros até 240 m). Isso constitui um sistema atípico de petróleo, caracterizado pelo sincronismo dos processos de geração e migração com o magmatismo (138-127 Ma).	ARAÚJO <i>et al.</i> , 2000

Óleo de folhelho (PETROSIX PROCESS)	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Characterization and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques	Os resultados obtidos foram comparados as características estruturais discernidas por métodos de degradação química (KMnO ₄ ou oxidação com RuO ₄ , hidrólise com catalisador de transferência de fase e reações de transalquilação) e espectroscopia de RMN ¹³ C em estado sólido. Os compostos liberados após a pirólise convencional foram principalmente hidrocarbonetos saturados e olefínicos para amostras de querogênio tipo I e II, enquanto que os compostos aromáticos predominaram no querogênio do tipo III, de acordo com os dados de oxidação de KMnO ₄ e os espectros de RMN.	GONZÁLEZ-VILA <i>et al.</i> , 2001
Sedimentos	Fm. Corumbataí	Caracterização Tecnológica dos Sedimentos da Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na Folha 4 da Mina do Cruzeiro, Município de Limeira (SP)	Foi elaborado um mapa geológico da Mina do Cruzeiro, localizada no município de Limeira, SP, foram reconhecidos: solo, siltito variegado, siltito arroxeadado com intercalações de arenito fino, arenito fino, siltito arroxeadado laminado, siltito arroxeadado maciço, siltito amarelo, siltito cinza-esverdeado, siltito esverdeado duro e folhelho betuminoso com intercalações de calcário dolomítico.	ALMEIDA <i>et al.</i> , 2002
Testemunhos	Fm. Irati	A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no Furo de Sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR).	O Membro Taquaral, embora predominantemente síltico, apresenta finas coquinas de bivalves e porções arenomargosas no final de um ciclo granocrescente ascendente. Tanto na base, quanto no topo da formação, há prováveis <i>lags</i> transgressivos constituídos por delgados <i>bone beds</i> de peixes.	LAGES, 2004
Arenitos asfálticos	Fm. Pirambóia	Análise de Biomarcadores nos Arenitos Asfálticos da Borda Leste da Bacia do Paraná	O óleo presente nos arenitos asfálticos possui um baixo grau de evolução térmica e níveis severos de biodegradação, os biomarcadores associados a origem indicam que o óleo provém de uma rocha geradora depositada em um ambiente marinho com coluna d'água estratificada, hipersalina e anóxica, foram identificados ainda compostos insaturados do tipo diastereno. Com base em parâmetros moleculares observou-se uma boa correlação entre os arenitos betuminosos da Fm. Pirambóia e Fm. Irati	CABRAL, 2006

Sedimentos	Fm. Irati (Rio Claro-São Paulo)	Avaliação do Metamorfismo Orgânico do Membro Assistência da Formação Irati, da Bacia do Paraná, na Região de Rio Claro-SP	A análise do metamorfismo foi realizada com base na petrografia orgânica e em procedimentos analíticos da geoquímica orgânica. O betume foi extraído caracterizado por cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Estes resultados geoquímicos são comparados com trabalhos anteriores, sempre observando se houve ou não efeito térmico de rochas ígneas intrusivas na maturação das amostras estudadas.	COSTA, 2006
Sedimentos	Fm. Irati (centro-sul do estado de São Paulo)	Caracterização Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Neo-Permianos da Formação Irati- Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo	As amostras foram coletadas em afloramentos e submetidas a análises de teor de COT, pirólise Rock-Eval, extração, cromatografia líquida e CG-EM da fração de hidrocarbonetos saturados. Os dados de COT e pirólise revelaram altos teores orgânicos e potenciais geradores nas amostras imaturas, bem como um predomínio de querogênio tipo I. Os dados de biomarcadores indicam que a Formação Irati depositou-se em um ambiente marinho anóxico com coluna d'água estratificada e salinidade elevada. Parâmetros moleculares de maturação, assim como a presença de compostos insaturados confirmam o baixo grau de evolução térmica da maioria das amostras analisadas.	LISBOA, 2006
Afloramentos e testemunhos	Fm. Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto	Estratigrafia de sequências das Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (Permiano, Bacia do Paraná) na porção nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo	Em geral as Formações apresentaram tanto fósseis indicadores de água doce quanto de águas mais salgadas e/ou alcalinas. As Formações Serra Alta e Teresina evidenciaram condições sedimentares distais a proximais de um mar interior raso influenciado por ondas de tempestades enquanto a Formação Rio do Rasto representa condições mais continentais.	MEGLHIORATTI, 2006
Sedimentos	Bacia do Paraná	O Método Radiométrico Rb-Sr Aplicado em Rochas Sedimentares o Exemplo da Bacia do Paraná, Brasil	O método Rb-Sr foi aplicado em amostras de rochas sedimentares coletadas de diferentes unidades representando diversas configurações deposicionais da Bacia do Paraná.	SILVA <i>et al.</i> , 2006
Sedimentos	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Caracterização Geoquímica e Petrográfica dos produtos de hidropirólise (Rocha Hidropirolisada, Betume e Óleo Expulso) em Rochas Geradoras de Petróleo das Bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha	Diferenças na concentração das frações saturadas e NSO entre os betumes gerados durante a hidropirólise e os betumes originais mostraram que os betumes gerados em hidropirólise com baixos tempos estavam menos enriquecidos na fração saturada e aproximavam-se da composição química do betume original com o aumento do tempo dos experimentos.	RONDÓN, 2007

Sedimentos e testemunhos	Fm. Irati e Ponta Grossa	Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa	A análise de biomarcadores sugere que ambas Formações apresentam características de ambientes oxidantes e com matéria orgânica predominantemente transicional.	SILVA, 2007
Sedimentos	Fm. Irati	Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte da Bacia do Paraná	Foram investigadas as alterações minerais provocadas pelo calor da soleira. Os resultados mostraram que os pelitos e rochas carbonáticas não afetados pelo calor da soleira são formados por saponita e dolomita respectivamente. Próximo à soleira formou-se talco, serpentina, piroxênio, calcita e plagioclásio. A partir do aparecimento dos três primeiros minerais, considerados minerais índices, foram identificadas as seguintes zonas de metamorfismo: Zona do Talco, Zona da Serpentina e Zona do Piroxênio, distribuídas de forma heterogênea acima e abaixo da intrusão. A temperatura máxima atingida nas zonas do talco e da serpentina não está clara, visto que os minerais índices são estáveis desde temperaturas ambientes a até 400-600°C. Para a Zona do Piroxênio, a temperatura mínima para formação do piroxênio estaria em torno de 300-500°C	ANJOS e GUIMARÃES, 2008
Sedimentos	Fm. Irati (Perolândia-Goiás)	Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati	As análises de petrografia orgânica associadas aos dados de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval revelaram uma qualidade e quantidade adequada de matéria orgânica para geração de petróleo. Os resultados de biomarcadores indicaram um baixo grau de evolução térmica para os extratos situados dentro da zona de gás úmido/gás seco, sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados. Estes resultados evidenciam que a espessura da seção afetada pelo efeito térmico de intrusivas ígneas depende da temperatura de intrusão do corpo ígneo, profundidade em que ocorreu a intrusão e condutividade térmica da encaixante, que explicaria as diferenças observadas no perfil de maturação.	SOUZA <i>et al.</i> , 2008
Carvão	Fm. Rio Bonito (jazida Santa Terezinha)	Petrologia e Geoquímica das Camadas de Carvão e sua Relação com Gás Natural Determinado no Poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná	O trabalho teve por objetivo caracterizar química e petrograficamente as camadas de carvão da jazida Santa Terezinha e sua relação com o gás natural associado as camadas de carvão (CBM) através de análises petrográficas (reflectância de vitrinite e análise de macerais) e químicas (teor de enxofre, poder calorífico, difração de raio-X, fluorescência de raio-X).	LEVANDOWSKI, 2009

Sedimentos	Fm. Irati (Perolândia-Goiás)	Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation	Foram investigados os efeitos geoquímicos induzidos pelo efeito térmico de um <i>sill</i> básico de 13 m intrudidos por carbonatos e folhelhos negros da Fm. Irati (Permiano).	SANTOS <i>et al.</i> , 2009
Sedimentos	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminar study	Amostras imaturas foram submetidas a experimentos de pirólise, com temperatura máxima de 350 °C até 98 h de exposição. Parâmetros geoquímicos e petrográficos como reflectância de vitrinista e T _{max} apresentaram um aumento na maturidade em relação ao tempo de exposição a temperatura máxima. Entretanto, razões para biomarcadores como C ₃₁ e C ₃₂ 22S/(22S + 22R) homohopanos, esterano C ₂₉ 20S/(20S + 20R) e ββ/(αββ+ ααα), os quais são considerados indicadores do nível de maturação da MO não alcançaram seus valores de equilíbrio.	FRANCO <i>et al.</i> , 2010
Sedimentos/testemunho	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil	Todas as amostras analisadas apresentaram pouca evolução térmica, nessa região, com valores de T _{max} inferiores a 440 °C, o que leva a Formação Irati, na seção estudada, apresentar-se apenas potencialmente geradora.	ALFERES <i>et al.</i> , 2011
Sedimentos	Fm. Irati (São Mateus do Sul-Paraná)	Comportamento de Parâmetros Geocomposicionais do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, Bacia do Paraná, Brasil.	A distribuição e abundâncias relativas dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides indicam que o óleo presente nas camadas de folhelhos da Fm. Irati possuem mesmo <i>input</i> de matéria orgânica e que tanto estes folhelhos como os arenitos asfálticos possuem um baixo grau de evolução térmica e níveis moderados a severos de biodegradação. Os marcadores moleculares associados à origem indicam que o óleo provém de matéria orgânica de caráter transicional depositada em um ambiente marinho evaporítico anóxico.	OLIVEIRA, 2011
Carvão	Fm. Rio Bonito (região de Candiota)	Estudo Geoquímico Orgânico do Perfil Estratigráfico de Carvão Fóssil de Candiota, Rio Grande do Sul, Brasil	Os resultados indicaram que todas as amostras são de baixo grau de maturação, formadas em ambiente altamente oxidante, compostas por querogênio predominantemente do tipo III, paleoambiente deposicional majoritariamente terrestre, com pequena possibilidade de contribuição estuária e de mar aberto e tendo plantas coníferas como principais organismos depositados para sua formação, coincidindo com os dados obtidos por análise petrográfica.	FREITAS, 2012

Carvão	Fm. Rio Bonito	A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil	A análise de biomarcadores permitiu a interpretação do paleoambiente deposicional e forneceu a determinação do grau de maturação dos carvões através da reflectância de vitrinista e Tmax. A razão P/F é >1, sendo controlada principalmente pelo tipo de matéria orgânica, implicando condições suboxidadas durante a sedimentação. Os valores de reflectância de vitrinista, valores de Tmax, razões de 20S/(20S + 20R) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ para estranhos regulares C ₂₉ apresentou estágio inicial de maturação apesar da distribuição de hopanos indicar amostras maduras devido a ausência de $\beta\beta$ hopanos e a predominância de 22S/22R para hopanos de C ₃₁ a C-35.	COSTA <i>et al.</i> , 2014
Carvão	Fm. Rio Bonito	Estudo Geoquímico e Petrográfico em Carvões Sulbrasileiros Localizados na Bacia do Paraná na Formação Rio Bonito/Permiano	A análise de biomarcadores, utilizando CG-EM e CG-EM/EM permitiu a interpretação do paleoambiente	COSTA, 2014
-	Fm. Irati	Breve Abordagem Histórica sobre o Potencial Energético dos Folhelhos da Formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado do Rio Grande do Sul	Revisão bibliográfica sobre o interesse econômico em um potencial energético alternativo em território gaúcho.	MARASCHIN e RAMOS, 2015
Carvão	Fm. Rio Bonito	Caracterização geoquímica orgânica de um perfil estratigráfico do carvão da mina São Vicente Norte, jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, RS	Os valores superiores a um para a razão P/F em todas as amostras indicaram ambiente deposicional suboxidante, e as correlações das razões P/n-C ₁₇ e F/n-C ₁₈ assinalam contribuição de matéria orgânica predominante do tipo III. A contribuição majoritária de matéria orgânica terrestre foi evidenciada pelo perfil de distribuição dos esteranos, com o predomínio de C ₂₉ sobre C ₂₇ e C ₂₈ , bem como a identificação de reteno e cadaleno.	ZIMMER, 2016

3.6.1 Características geológicas da Bacia

A Bacia do Paraná (Figura 16) situa-se na parte centro-leste do continente sul-americano, cobrindo cerca de 1.500.000 km², completamente desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e ígneas (ZÁLAN *et al.*, 1990). Foi dividida por Milani e Ramos (1998) em seis supersequências: 1) Rio Ivaí; 2) Paraná (Devoniano); 3) Godwana I (Carbonífero-Eotriássico); 4) Godwana II (Meso a Neotriássico); 5) Godwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e 6) Bauru (Neocretáceo).

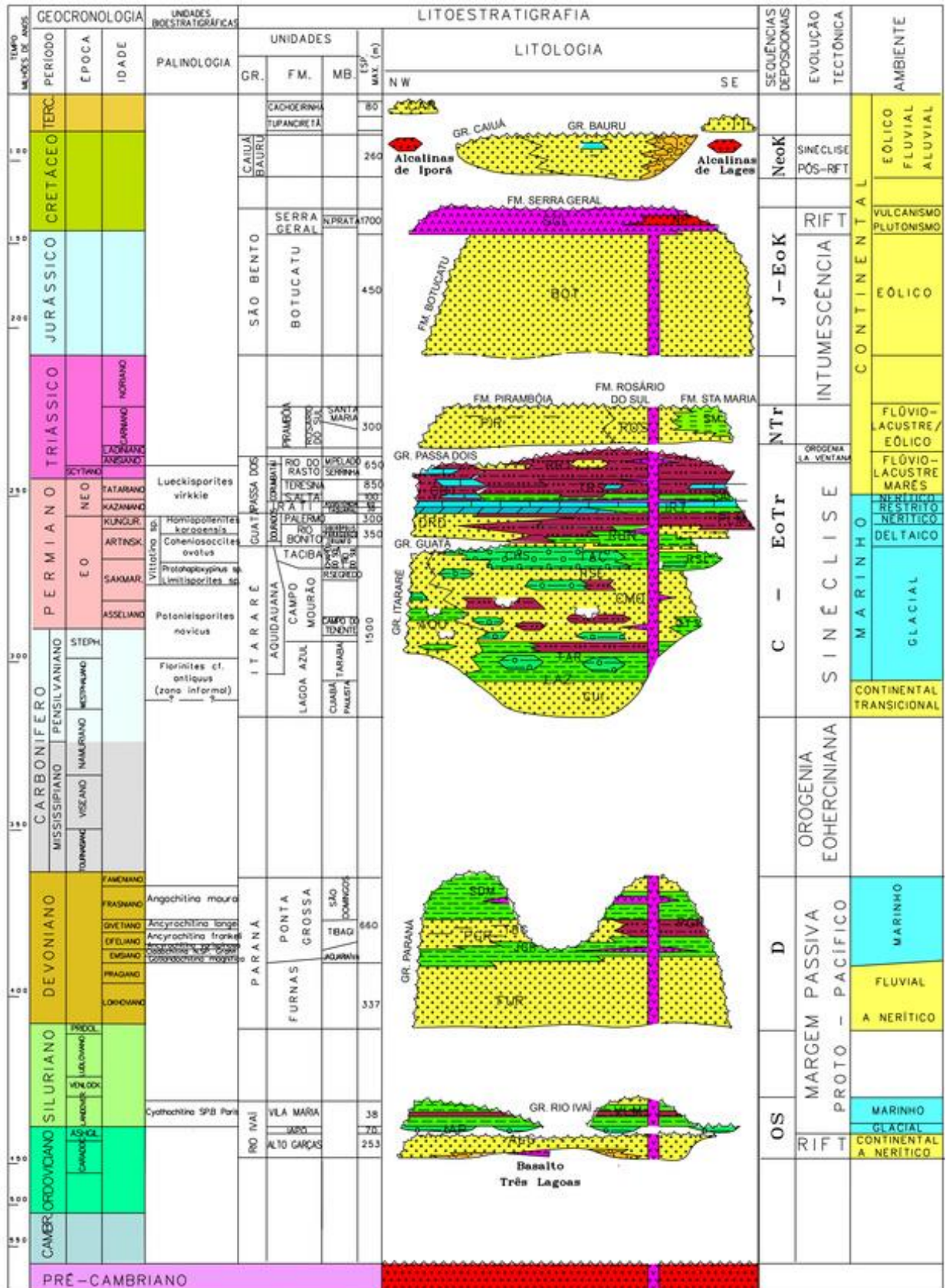
As três primeiras (Rio Ivaí, Paraná e Godwana I) estão associadas a sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivo-recessivo ligados a oscilações do mar no período paleozoico enquanto as demais representam a deposição de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (MILANI *et al.*, 2007).

A sequência mais antiga, Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), foi depositada em um golfo imenso que era preenchido pelas águas do Panthalassa e é constituída por três formações geológicas: form. Alto Garças que possui espessura máxima de aproximadamente 300 m sendo também a mais antiga; Form. Iapó onde apresenta depósitos relacionados a glaciação Ordoviciano, sendo sobreposta pela formação geológica Vila Maria composta por uma espessa camada argilosa rica em fósseis (BARTORELLI, 2005; MARQUES *et al.*, 2005; MILANI, 2005).

A supersequência Paraná teve sua origem no período Devoniano, quando a bacia passava por um ciclo transgressivo-regressivo, e compreendem as Formações Furnas e Ponta Grossa, seção predominantemente argilosa e uma das potenciais geradoras de petróleo (MILANI *et al.*, 2007).

Do período Carbonífero superior ao Triássico inferior foram acumulados os sedimentos que formam a sequência Godwana I devido ao longo período de deposição possui duas características marcantes: 1) sua porção basal é um importante registro da Glaciação Karoo, cujo pico aconteceu no Carbonífero inferior e a deglaciação no período Carbonífero superior até o Permiano inferior gerou extensos depósitos glaciais; 2) no Permiano médio há o aparecimento da flora *Glossopteris* e com o declínio das condições glaciais trouxe como consequência direta uma transgressão marinha (LAVINA e LOPES, 1986) e o início da deposição de folhelhos, arenitos e siltitos que constituem as formações Palermo e Tatuí, enquanto a formação Irati é representada por calcários e folhelhos betuminosos depositados em ambiente marinho restrito (SILVA *et al.*, 2006).

Figura 16. Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná.



Fonte: MILANI *et al.*, 2007.

A supersequência Godwana II foi depositada no início do Triássico e possui ocorrências restritas ao território do Rio Grande do Sul e norte do Uruguai, é formada pela deposição de sedimentos de origem fluvial e lacustre, indicando ausência de subsidência durante este período (MILANI, 2005).

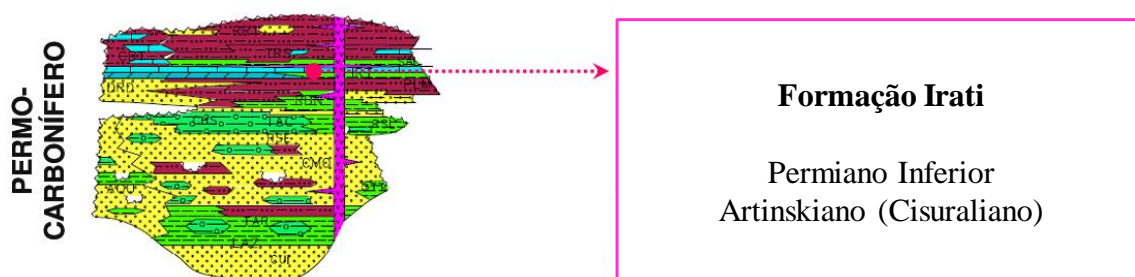
A sequência Jurássica-Eocretácica (supersequência Godwana III) compreende o período em que se posicionam os sedimentitos eólicos da formação Botucatu relacionado à grande desertificação do continente Godwana, e os magmatitos da Formação Serra Geral, associado ao mais volumoso episódio de extravasamento de lavas do planeta resultando no empilhamento de até 2000 m de basalto sobre os sedimentos da Bacia do Paraná (SILVA *et al.*, 2006; MILANI *et al.*, 2007).

A supersequência Bauru corresponde aos grupos Bauru e Caiuá e é constituída por depósitos de arenitos e conglomerados alúvio-fluviais depositados em ambiente continental a desértico, esta sequência ocupou a depressão superficial originada pelos derrames vulcânicos (SILVA *et al.*, 2006).

3.6.2 Formação Irati

A Formação Irati (Figura 17) faz parte do Grupo Passa Dois e se estende por a maior parte da Bacia do Paraná, e durante muito tempo foi considerada como tendo sido depositada durante o Permiano Superior, entretanto, em um estudo mais recente, constatou-se através da datação em zircão de camadas bentônicas a idade de $278 \pm 2,2$ Ma, Artinskiano (Cisuraliano), ou seja, Permiano Inferior (SANTOS *et al.*, 2006). É dividida nos membros Taquaral e Assistência, possui espessura entre 40 e 70 metros, constituída principalmente por folhelhos pirobetuminosos, folhelhos pretos não betuminosos, dolomitos cinzentos alternando com folhelhos escuros, por vezes nodulosos, calcários mais ou menos dolomitizados, siltitos, folhelhos e arenitos finos, cinzentos, arenitos de granulação fina a grossa e conglomerática (MARASCHIN e RAMOS, 2015).

Figura 17. Representação Estratigráfica da Formação Irati, Bacia do Paraná.



Fonte: Modificado de PETROBRAS, 2010.

As litologias e estruturas sedimentares que compõem a Formação Irati são interpretadas como tendo sido depositadas em um paleoambiente marinho, caracterizado por um mar epicontinental muito raso, com comunicação restrita com o mar aberto, não havendo grande circulação de correntes, sendo assim, suas águas calmas e estratificadas, onde praticamente não havia mistura de água de fundo com a superficial (termoclima), criando um ambiente sapropélico com condições anóxicas no fundo, onde os folhelhos orgânicos foram formados por deposição pelágica (LAVINA, 1991; SOARES, 2003). Eventualmente, ocorriam grandes tempestades nesse mar calmo, registradas na forma de estruturas sedimentares do tipo *hummocky*, típicas desses eventos (XAVIER, 2014). Essas condições paleoambientais permitiram a deposição dos folhelhos orgânicos que hoje se refletem em interesse econômico, uma vez que essas rochas, presentes na porção sul da bacia, apresentam valores de COT de até 23% e cuja matéria orgânica, predominantemente algal e com rica composição lipídica, com tendência a gerar óleo (MILANI *et al.*, 2006).

Além do interesse econômico, a formação é amplamente estudada devido ao seu conteúdo fossilífero, composto predominantemente de répteis aquáticos e floras, correlatos com a Formação Whitehill, no sul da África, indicando que, durante o Permiano, ambos continentes estiveram unidos por uma mesma massa de terra continental, denominada Supercontinente Gondwana (MARASCHIN e RAMOS, 2015; BARBERENA e TIMM, 2001; GUERRA-SOMMER e CAZZULO-KLEPZIG, 2001). Assim, o seu conteúdo fossilífero é um dos mais fortes indícios para a Teoria da Deriva Continental (MARASCHIN e RAMOS, 2015, WEGENER, 1915). Entretanto, esses fósseis se concentram mais na fácies calcária da formação e não na fácies pelíticas, onde, juntamente com argilitos e siltitos, estão os folhelhos orgânicos.

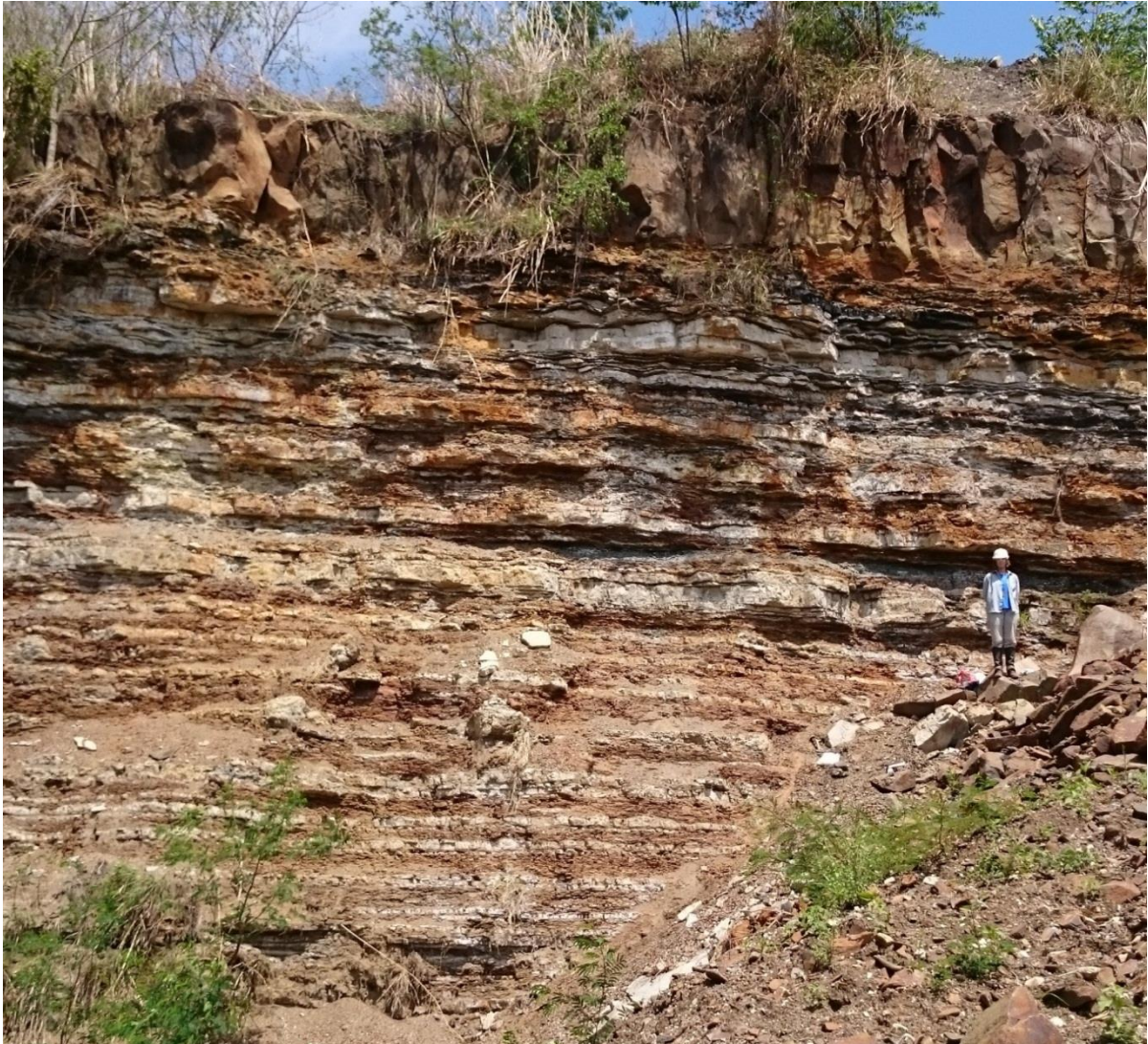
As unidades pré-cretáceas da Bacia do Paraná são cruzadas por intrusões ígneas datadas de 138 a 127 Ma causadas pelo Magmatismo Serra Geral (GOMES, 1959). Estudos anteriores mostraram que o calor gerado por *sills* causou geração síncrona e migração de hidrocarbonetos associados às rochas da Formação Irati, caracterizadas por um sistema de petróleo atípico (ARAÚJO *et al.*, 2000).

Formação Irati na Pedreira SUCAL

Na área de Pedreira de Perolândia (Figura 18), localizada na parte noroeste da Bacia do Paraná, a Formação de Irati consiste nos membros Taquaral (porção inferior) e Assistência (superior) com espessuras de 10 m e 30 m, respectivamente. As rochas sedimentares da

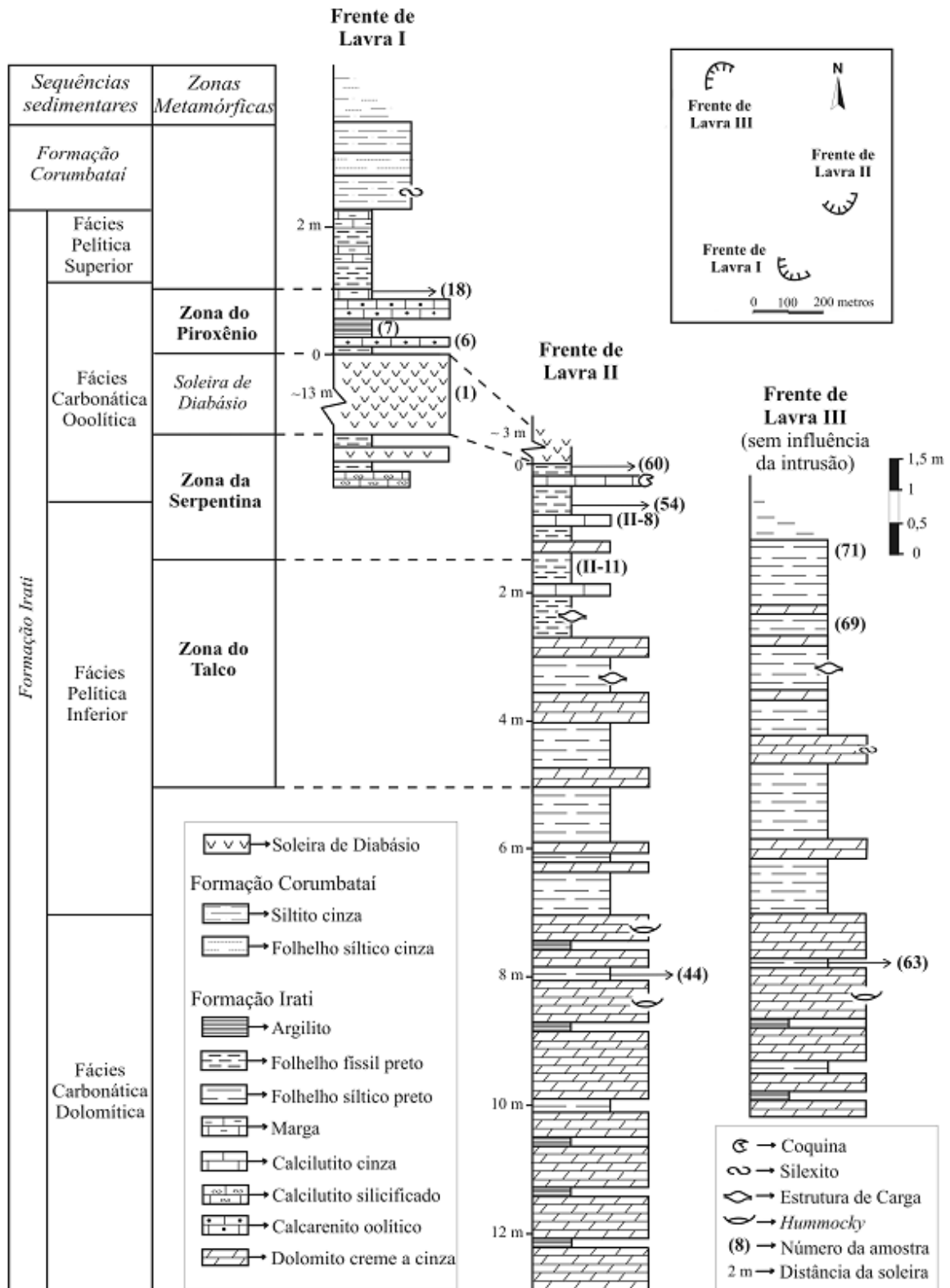
Formação de Irati em Perolândia estão intrudidas por um sill básico de 13 m de espessura que imprime efeitos térmicos nas rochas sedimentares hospedeiras (SANTOS *et al.*, 2009).

Figura 18. Afloramento da Formação Irati na Pedreira SUCAL (Perolândia-GO), constituída por uma sequência de folhelhos negros e rochas carbonáticas.



Anjos e Guimarães (2008) investigaram as alterações minerais provocadas pelo calor da soleira através da análise de amostras de rochas encaixantes das frentes de Lavra I e II da Pedreira SUCAL (a diferentes distâncias da intrusão) por difração de raios X, microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura tendo como controle a composição mineralógica das rochas sedimentares da frente de Lavra III (não afetadas pela intrusão), observaram que o efeito térmico da intrusiva modificou a mineralogia preexistente, esta constatação deve-se a formação de talco e calcita, através da reação da dolomita com quartzo. Na Figura 19 é apresentada o perfil estratigráfico da Pedreira e as delimitações dessa zona.

Figura 19. Fácies sedimentares e zonas metamórficas das três frentes de Lavra da Pedreira SUCAL-GO.



Fonte: ANJOS e GUIMARÃES, 2008.

Souza *et al.*, (2008) realizaram o estudo geoquímico em seções da Formação Irati afetadas por corpos ígneos por meio de análise de petrografia orgânica associada aos dados de

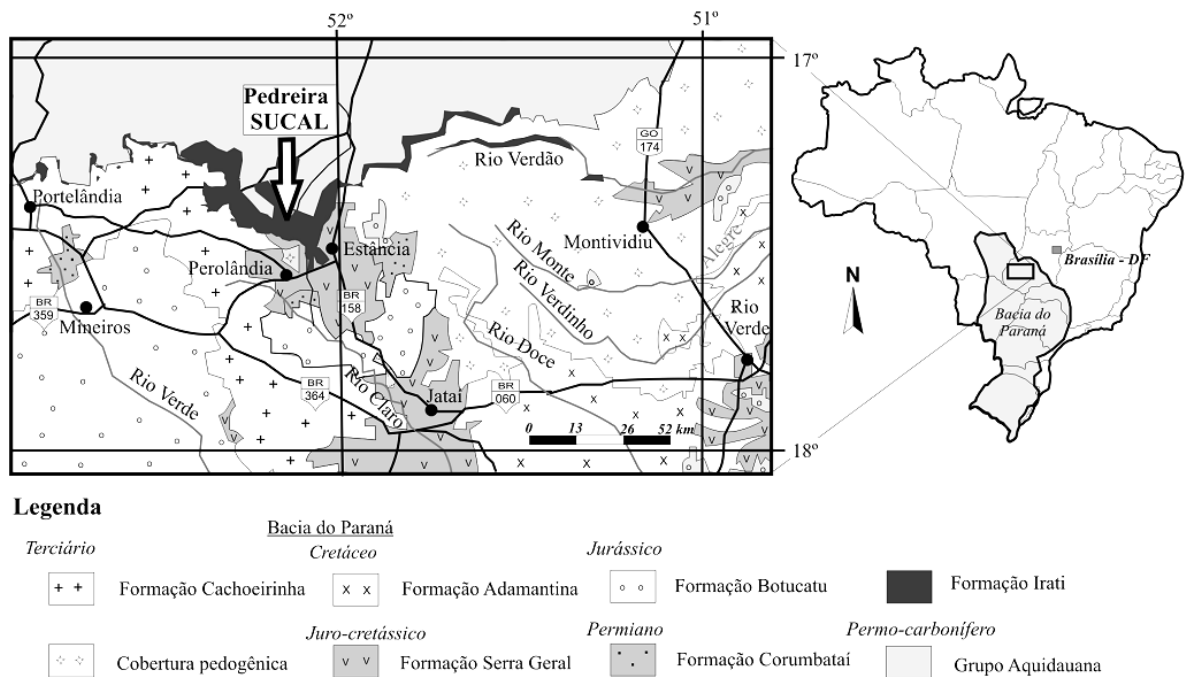
carbono orgânico total, pirólise *Rock Eval* e estudo de biomarcadores, que revelaram qualidade e quantidade adequada de matéria orgânica para a geração de petróleo, sendo que as amostras da Pedreira SUCAL foram avaliadas apenas pelo Índice de Coloração de Esporos (ICE), que variou de 4 a 10, os maiores valores estavam relacionados com a proximidade da rocha intrusiva que afetou termicamente 6,85 m da seção analisada. O intervalo que apresenta maturação compatível com a janela de geração de gás úmido/seco possui 1,8 m, enquanto que o intervalo compatível com a janela de geração de óleo apresenta espessura de 5,5 m.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Coleta das amostras

As rochas em estudo foram coletadas pelo Prof. Giovani Matte Cioccarri (UFPel), na pedreira SUCAL, localizada a 4 km a NE da cidade de Perolândia-Goiás (Figura 20), onde é extraído calcário dolomítico usado para correção do solo.

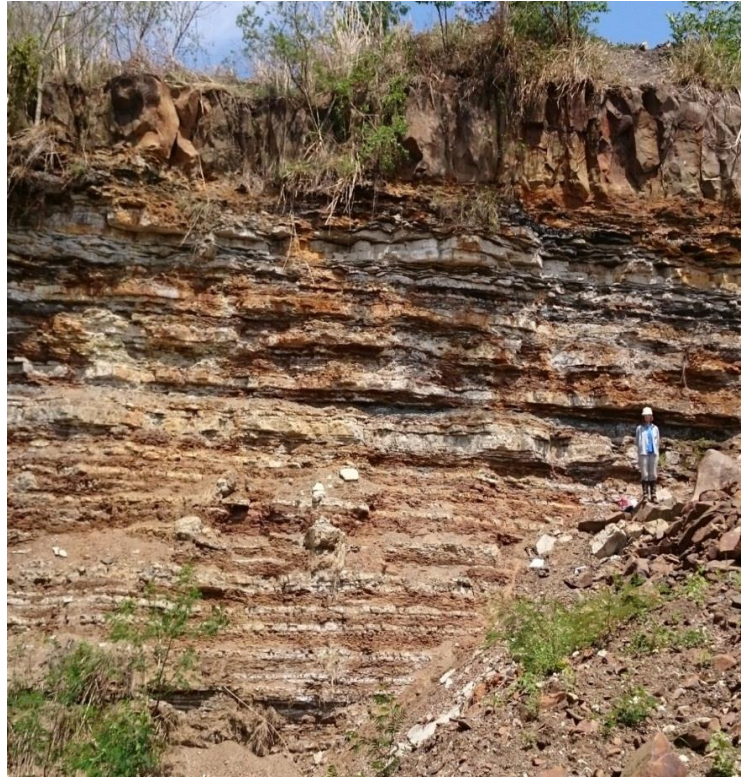
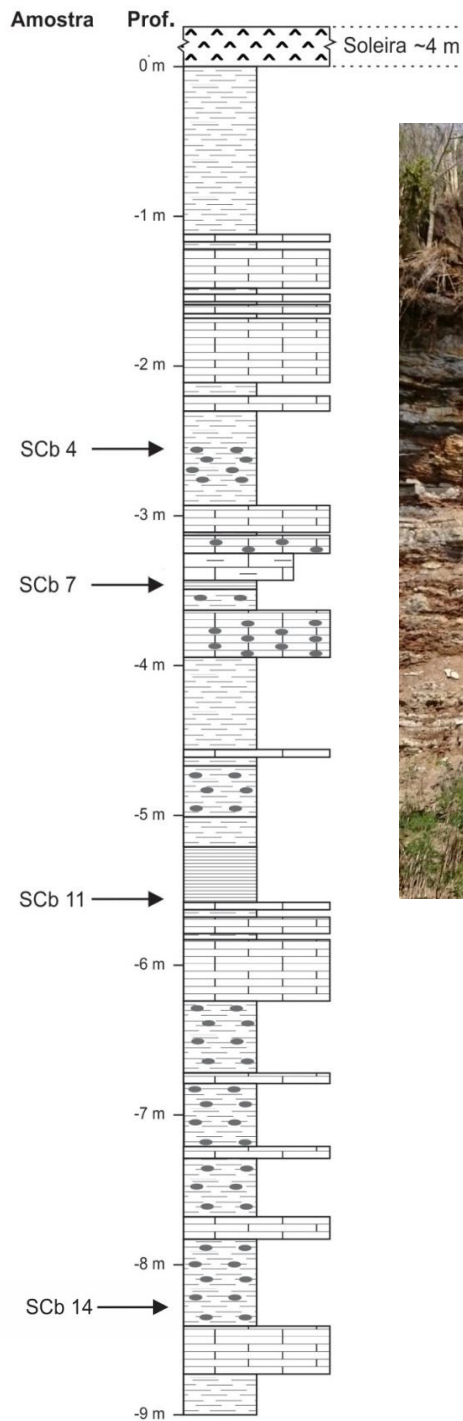
Figura 20. Mapa geológico e de localização da área de estudo.



Fonte: ANJOS e GUIMARÃES, 2008.

Para a análise dos biomarcadores foram selecionadas quatro amostras coletadas cuja altura em relação a soleira de diabásio variaram de 2,55 a 8,41 m, o perfil estratigráfico é mostrado na Figura 21.

Figura 21. Perfil estratigráfico do afloramento da Formação Irati na Pedreira SUCAL, Perolândia-GO.



Amostra	Distância da Intrusão
SCb-04	2,55 m
SCb-07	3,49 m
SCb-11	5,58 m
SCb-14	8,41 m

LEGENDA

 Folhelho Carbonoso	 Carbonato	 Chert
 Folhelho	 Marga	 Diabásio

4.2 Limpeza dos Materiais

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água e detergente neutro e deixadas imersas durante 24 h em alcoolato alcalino 2% (NaOH/CH₃CH₂OH), em seguida enxaguados com água corrente e por fim com água destilada e etanol P.A., a secagem foi realizada em estufa (100 °C). Todos os solventes utilizados são de grau analítico e foram bidestilados.

4.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação do COT foi efetuada a partir da pulverização da rocha e peneiramento em malha de 80 mesh, na qual foram necessários apenas 0,25 g das amostras, com posterior tratamento com ácido clorídrico para eliminar os constituintes carbonáticos. A acidificação com HCl foi 1:1 por um período de 6 h com posterior lavagem com água destilada e secagem à 70 °C por 18 horas. O resíduo insolúvel foi submetido à combustão num analisador de carbono LECO WR-12 a temperaturas de até 1300 °C para liberação do dióxido de carbono (CO₂) que é medido usando-se um detector de condutividade térmica. O teor de carbono orgânico total presente na amostra é expresso em porcentagem de peso relativo à amostra total.

4.4 Pirólise “Rock-Eval”

No equipamento Rock Eval 6 VINCI Technologies foram utilizados cerca de 80 mg de amostra pulverizada. A análise foi realizada em atmosfera inerte sob fluxo de hélio (100 mL/min), (BEHAR *et al.*, 2001). A temperatura inicial do forno foi de 300 °C mantida por 3 min seguida por uma rampa de 25 °C/min até 650 °C. Os hidrocarbonetos e CO₂ liberados são medidos respectivamente, por detectores de ionização de chama e de condutividade térmica, e os resultados são expressos em miligramas de HC (hidrocarbonetos)/g de rocha e miligramas de CO₂/g de rocha (MANI *et al.*, 2014).

4.5 Extração em Soxlet

Para a obtenção do extrato orgânico a rocha pulverizada (cerca de 50 g) foi submetida à extração em sistema tipo Soxhlet, a partir de mistura azeotrópica de diclorometano/metanol 12% (v/v) por 24 h. Foi adicionado ao extrato cerca de 500 mg de cobre metálico em pó para a

retirada do enxofre, o extrato foi filtrado, evaporado sob pressão reduzida e acomodado em frasco de vidro.

4.6 Extração em Ultrassom

As amostras pulverizadas foram mantidas em dessecador com CaCl_2 e Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) para retirada do excesso de umidade durante 24 horas antes da extração.

Cerca de 30 g de amostra pulverizada foram submetidas à extração em banho ultrassom durante 30 min com 50 mL (3 vezes) de uma mistura azeotrópica (diclorometano:metanol 12%). Foram adicionados ao extrato cerca de 500 mg de cobre metálico em pó e levou-se ao ultrassom por 30 min com aquecimento de 60 °C para a retirada do enxofre, as frações foram filtradas, o solvente evaporado sob pressão reduzida e acomodadas em frasco de vidro.

4.7 Coluna Cromatográfica

Os extratos obtidos foram fracionados através de cromatografia em coluna (CC) utilizando como fase estacionária sílica: 10% AgNO_3 , em uma proporção 1:70 (amostra: fase estacionária). O sistema de eluente empregado foi hexano (Saturados); hexano: acetato de etila 20% (Aromáticos); acetato de etila: metanol 5% (resinas e asfaltenos-NSO) (MOURA *et al.*, 2016).

4.8 Aduto de Ureia

As amostras SCb-04, SCb-07 e SCb-11 foram submetidas ao tratamento com uréia, e as frações alifáticas foram separadas em sub-frações: lineares e ramificados-cíclicos de acordo a metodologia proposta por MAROTTA *et al.*, 2014. 1 mL de uma solução saturada de ureia em metanol (0,3 g/mL) foi adicionada à fração alifática dissolvida em uma solução hexano/acetona (2:1), os cristais de ureia foram solubilizados em banho-maria a 50 °C e posteriormente resfriados até a temperatura ambiente em repouso para a recristalização da ureia, em seguida a solução foi colocada em refrigeração em freezer durante 12 h, posteriormente, o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio até a obtenção dos cristais secos. Para a obtenção da fração ramificados-cíclicos foi realizada a lavagem dos cristais com 2 mL de *n*-hexano (5 vezes). Os *n*-alcanos foram recuperados através da solubilização dos cristais de ureia em água destilada, foi realizada uma extração líquido-líquido com 2 mL de *n*-hexano repetidamente.

4.9 Preparo dos padrões para curva de calibração do colestano

Para determinar a concentração dos esteranos nas amostras foi realizada uma curva de calibração utilizando a técnica de padronização externa baseada na integração da área do pico pelo método dos mínimos quadrados (curva padrão). Foi preparada uma solução padrão de 1000 µg/mL de colestano em hexano, posteriormente, foram preparadas as diluições em 6 concentrações diferentes (15, 25, 35, 45, 55, 65 µg/mL), que foram analisadas por CG-EM.

4.10 Condições de análise no CG-EM

As análises por CG-EM das frações saturadas foram realizadas em um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE, equipado com auto injetor AOC-5000, seguindo as seguintes condições de análise: injetor 290 °C, razão *split* de 1:10, temperatura inicial do forno de 60 °C (1 min), apresentando duas rampas de aquecimento, a primeira de 6 °C/min até 280 °C permanecendo por 5 minutos, a segunda 1 °C/min até 315 °C durante 15 minutos. Para cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m × 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano, usou-se He₂ como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min.

A temperatura de interface e da fonte de íons foram 300 °C e 260 °C, respectivamente. O analisador de massas utilizado foi do tipo quadrupolo operando por impacto eletrônico (70 eV) e os fragmentos detectados na faixa de 47 a 650 Da. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempos de retenção e espectros de massas com dados da literatura.

4.11 Método de análise para CG-EM/EM

As frações foram analisadas em um sistema CG-EM (ThermoScientific, TSQ Quantum XLS Ultra, Triplo Quadrupolo) primeiramente no modo de varredura (*m/z* 50-650), no modo EI positivo, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida (EquityTM-1; 30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,10 µm). Temperatura inicial do forno foi de 60 °C mantida por 4 minutos, seguido de uma rampa de 6 °C min⁻¹ até uma temperatura de 280 °C, onde permaneceu por 5 minutos e, em seguida, 1 °C/min até 310 °C por 10 minutos. O gás de arraste foi hélio, mantido sob fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A temperatura da linha de transferência foi de 300 °C e a temperatura da fonte foi de 230 °C. Após a otimização das condições de análises, os íons precursores e

produtos foram selecionados. A amostra foi novamente analisada, a fim de determinar a energia de colisão (EC) mais apropriada para o conjunto de fragmentações propostas, sendo as condições otimizadas descritas: EC de 70 eV, pressão do gás de colisão (Argônio) foi mantida em 1 mTorr. Digitalização Tempo de Ciclo 1s. A identificação de biomarcadores foi realizada por comparação da ordem de eluição, tempos de retenção e espectros de massa no modo de varredura, com os dados da literatura, (SANTOS, 2016).

PÁGINAS RESTRITAS

56 A 84

6 CONCLUSÃO

A análise geoquímica da matéria orgânica de rochas de afloramento da Formação Irati, Bacia do Paraná, foi realizada através da determinação do Carbono Orgânico Total, pirólise Rock-Eval. Alguns parâmetros moleculares, com base terpanos e esteranos, foram calculados e diferentes metodologias de separação e análise foram aplicadas neste trabalho.

Avaliou-se a distribuição da série *n*-alquilciclohexano, comparação de parâmetros moleculares, usando as técnicas CG-EM e CG-EM/EM e valores absolutos para esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉, indicando maior contribuição de esteranos C₂₉. Merece destaque ainda a alta abundância relativa do Ts em relação ao Tm, sugerindo alta maturidade, em contraste com os valores de T_{máx}, entretanto esta relação se torna pouco confiável quanto a avaliação da maturação térmica, que pode ser explicada devido esta razão ser altamente influenciada pelo tipo de ambiente deposicional (óxico, anóxico ou hipersalino) e pelo tipo de rocha geradora, se carbonática ou siliciclástica, que podem mascarar este valor.

Os dados de carbono orgânico total e pirólise Rock-Eval revelaram boa quantidade e qualidade adequada de matéria orgânica para geração de hidrocarbonetos, especialmente para as amostras SCb-04 (IH = 201, S₂ = 5,97 mg HC/g rocha) e SCb-07 (IH = 392; S₂ = 12,45 mg HC/g rocha). A distribuição geral de hidrocarbonetos e/ou parâmetros de biomarcadores sugeriram que as amostras apresentam baixa evolução térmica, paleoambiente deposicional anóxico (P<F) e marinho (CPI e OEP mostram preferência par sobre ímpar, presença de gamacerano predominância de C₁₅-C₁₇). Os valores de pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈, índice de hidrogênio (IH) e índice de oxigênio (IO), sugerem querogênio tipo II/III, formados a partir de MO marinha com *input* de MO terrestre, corroborado por C₂₇/C₂₉ esterano, hopano/esterano e índice de metilfenantrenos. Entre os esteranos, predominam àqueles de estereoquímica $\alpha\alpha\alpha$ 20R em relação $\alpha\alpha\alpha$ 20S, que é característica de amostras pouco evoluídas termicamente.

Os baixos valores de T_{máx}, em discordância com as razões Ts/Tm, ainda carece de melhores explicações, entretanto, pode ser atribuído sugerindo a presença de hidrocarbonetos migrados, ao ambiente salino ou, ainda, está intrinsecamente relacionado a composição da rocha.

Os dados gerais sobre origem (marinha), maturação (imatura), ambiente redox (redutor) são concordantes com trabalhos anteriores, em relação a parâmetros clássicos de biomarcadores saturados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEDOSU, T. A.; ADEDOSU, H. O.; OLAJIRE, A. A. Petroleum source-rock potential and thermal maturity of Zarama 10 and Zarama 11 oil wells in the Niger Delta, Nigeria. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 39, n.1, p. 1-8, 2017.
- AFONSO, J. C.; CARDOSO, J. N.; SCHMAL, M. Distribution and origin of organic sulphur compounds in Irati shale oil. **Fuel**, v. 71, p. 408-415, 1992.
- AFONSO, J. C.; SCHMAL, M.; CARDOSO, J. N. Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil. **Fuel**, v. 73, n. 3, 1994.
- ALFERES, C. L. F.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, 47-54, 2011.
- ALMEIDA, E. B.; ALEGRI, V.; FUGIE, A.; ZANDONADI, A. R.; COSTA, M. N. S.; CARVALHO, S. G.; PRADO, A. C. A.; MIJOLARO, W. Caracterização Tecnológica dos Sedimentos da Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na Folha 4 da Mina do Cruzeiro, Município de Limeira (SP). **Revista Universidade de Guarulhos-Geociências**, v. 7, n. 6, p. 61-68, 2002.
- ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E. M. Evidências de Metamorfismo de Contato nas Rochas da Formação Irati, em Goiás. In: Sbgeoq., **Congresso Brasileiro De Geoquímica**, v. 9, Belém, PA, Anais, p. 587-589, 2003.
- ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E.M. Metamorfismo de contato nas rochas da Formação Irati (Permiano), norte do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 4, p.629-641, 2008.
- AQUINO NETO, F. R., TRENDEL, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J. ALBRECHT, P. A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: **Advances in Organic Geochemistry** (M. BJORØY, C. ALBRECHT, C. CORNFORD, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, p. 659-76, 1983.
- ARAÚJO, L. M., TRIGÜIS, J. A.; CERQUEIRA, J. R.; FREITAS, L. C. S. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil, In M. R. Mello and B. J. Katz, eds., Petroleum systems of South Atlantic margins: **AAPG Memoir**, v. 73, p. 377-402, 2000.
- BARBERENA, D.; TIMM, L. L. Características estruturais dos Mesossauros e suas adaptações ao meio aquático. In: Holz, M.; & De Ros, L. F. **Paleontologia do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, CIGO/UFRGS. p.194-209. 2001.
- BARRAGAN, O. L. V. Caracterização Geoquímica de Óleos da América Latina. 109 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- BARTORELLI, A. **Origem das grandes cachoeiras do planalto basáltico da Bacia do Paraná: evolução quaternária e geomorfologia**. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. Geologia do Continente

Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Brasil: Beca, 2005. p. 95-111.

BECHTEL, A.; JIA, J.; STROBL, S. A. I.; REINHARD, SACHSENHOFER, R. F.; ZHAOJUN, L.; REINHARD, G.; PÜTTMANN, W. Paleoenvironmental conditions during deposition of the Upper Cretaceous oil shale sequences in the Songliao Basin (NE China): Implications from geochemical analysis. **Organic Geochemistry**, v. 2012, p. 76-95, 2012.

BEHAR, F., BEAUMONT, V., PENTEADO, H. L., DE, B., Rock-Eval 6 technology: performances and developments. **Oil Gas Sci. Technol. e Rev.**, v. 56, n. 2, p. 111-134, 2001.

BOREHAM, C. J.; CRICK, I. H.; POWELL, T. G. Alternative calibration of the Methylphenanthrene Index against vitrinite reflectance: application to maturity measurements on oils and sediments. **Organic Geochemistry**, v. 12, p. 289-94, 1988.

BORGES, J. F. C. Avaliação de fases estacionárias para fracionamento de compostos ácidos presentes no petróleo. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracaju, 2011.

BORTOLUZZI, C. A. et al. Evento White - Edição Comemorativa: 100 anos do Relatório White. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia - Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. CDD 553.209816, 2008.

BOSETTI, E. P.; PEYERL, D.; HORODYSKI, R. S. E ZABINI, C. Formação Ponta Grossa: História, Fácies e Fósseis. In: I Simpósio de Pesquisa em Ensino e História de Ciências da Terra e III Simpósio Nacional sobre Ensino e Geologia no Brasil, Anais, Unicamp, Campinas, SP; p. 353-360, 2007.

BRASSEL, S. C., EGLINTON, G., MO, F. J. Biological marker compounds as indicator of the depositional history of the Maoming oil shale. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 927-941, 1986.

BROCKS, J. J. e SUMMONS, R. E. **10.3 - Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life A2 - Holland, Heinrich D.** Treatise on Geochemistry (Second Edition). K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: p. 61-103, 2014.

BROCKS, J. J. e SUMMONS, R. E. **8.03 - Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life A2 - Holland, Heinrich D.** Treatise on Geochemistry. K. K. Turekian. Oxford, Pergamon, p. 63-115, 2003.

CABRAL, C. V. Análise de Biomarcadores nos Arenitos Asfálticos da Borda Leste da Bacia do Paraná. 198 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

COSTA, A. C. Avaliação do Metamorfismo Orgânico do Membro Assistência da Formação Irati, da Bacia do Paraná, na Região de Rio Claro-SP. 73 f. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Macaé; 2006.

COSTA, J. B. Estudo Geoquímico e Petrográfico em Carvões Sulbrasileiros Localizados na Bacia do Paraná na Formação Rio Bonito/Permiano. 179 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

COSTA, J. B.; LOURENZI, P. S.; GONZÁLEZ, M. B.; MARIA DO C.R. PERALBA, M. C. R.; KALKREUTH, W. A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 132, 51-59, 2014.

De LIMA, S. G. Síntese e Identificação de Biomarcadores em Óleos da Bacia de Campos e Potiguar: Identificação de 3-Alquil-Esteranos. 366 f. (Tese de Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

DEMAISON, G.J.; MOORE, G.T. Anoxic environments and oil source bed genesis. **Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.** v. 64, p.1179-209, 1980.

DURAND B. **Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks**. Paris: Editions Technip. 1980.

EGLINTON, G.; CALVIN, M. Chemical fossils. **Scientific American**, v. 216, p. 32-43, 1967.
ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J., BOUTEFEU, F. Méthode rapide de caractérisation des rochas mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Revue Institut Français du Pétrole**, v. 32, p. 23-42, 1977.

FABIANSKA, M. J.; BZOWSKA, G.; MATUSZEWSKA, A.; RACKA, M.; SKRET, U. Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Geochemical Investigation of Organic Matter of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous), Upper Silesian Coal Basin, Poland. **Chemie. Erde**, v.63, p. 63-91, 2003.

FABIAŃSKA, M. J.; ĆMIEL, S. R.; MISZ-KENNAN, M. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). **International Journal of Coal Geology**, v. 107, p. 96-111, 2013.

FRANCO, N.; KALKREUTH, W.; PERALBA, M. C. R. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. **Fuel**, v. 89, p. 1863-1871, 2010.

FREITAS, D. V. Estudo Geoquímico Orgânico do Perfil Estratigráfico de Carvão Fóssil de Candiota, Rio Grande do Sul, Brasil. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GOMES, J. B. P. Algumas observações sobre as intrusões de diabásio na Bacia Sedimentar do Paraná. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 2, p. 7-12, 1959.

GONZÁLEZ-VILA, F.J.; AMBLES, A.; DEL RÍO, J. C.; GRASSET, L. Characterisation and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, p. 315-328, 2001.

GOOSSENS, H., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A.; BRASSELL, S. C. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. **Nature**, v. 312, p. 440-442, 1984.

GUERRA-SOMMER, M.; CAZZULO-KLEPZIG, M. As floras gonduânicas do Paleozóico Superior do Rio Grande do Sul. **Paleontologia do Rio Grande do Sul**, Editora da UFRGS, p. 67- 84, 2001.

HAUSER, A.; DASHTI, H.; ZHAN, Z. H. Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils. **Fuel**, v.78, p.1483-1488, 1999.

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

HUANG, H.; BOWLER, B.F.J.; OLDENBURG, T.B.P.; LARTER, S.R. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohé basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 1619-1634, 2004.

HUANG, W.Y.; MEINSHEIN, W. G. Sterols as Ecological Indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 739-45, 1979.

HUSSLER, G.; CHAPPE, B.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. C₂₇-C₂₉ ring A monoaromatic steroid hydrocarbons in cretaceous black shales. *Nature*, v. 294, p. 556-558, 1981.

JARVIE, D. M. **Total Organic carbon (TOC) analysis**. In: MERRILL R. K. (ed) Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Treatise of Petroleum Geology. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, p. 113-118, 1991.

JIANPING, B. 25-norhopane series in the unbiodegraded oil and the source. **Chinese Science Bulletin**, v.42, n. 16, p. 1388-1391, 1997.

KELLY, A. E.; LOVE, G. D.; ZUMBERGE, J. E.; SUMMONS, R. E. Hydrocarbon biomarkers of Neoproterozoic to Lower Cambrian oils from eastern Siberia. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 640-654, 2011.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2 ed. Australia, 2005.

KIM, N. S.; RODCHENKO, A. P. Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei-Khatanga regional trough. **Russian Geology and Geophysics**, v. 57, n. 4, p. 597-607, 2016.

LAGES, L. C. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no Furo de Sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). 129 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

LAVINA, E. L.; LOPES, R. C. **A transgressão marinha do Permiano Inferior e a evolução paleogeográfica do Supergrupo Tubarão no Estado do Rio Grande do Sul**. Paula Coutiana, Porto Alegre, n. 1, p. 51-103, 1986.

LEVANDOWSKI, J. H. Petrologia e Geoquímica das Camadas de Carvão e sua Relação com Gás Natural Determinado no Poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LIMA, R. A. Caracterização Geoquímica e Avaliação do Potencial Petrolífero do permo-Carbonífero da Bacia do Chaco-Paraná. 53 f. (Dissertação de Mestrado)-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LISBOA, A. C. Caracterização Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Neo-Permianos da Formação Irati- Borda Leste da Bacia do Paraná, São Paulo. 153 f. Dissertação (Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

LOPES, J. A. D. Estudo de biomarcadores em óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: identificação de 3-alkil e 3-carboxialquil esteranos, constituintes de uma nova classe de biomarcadores. 223 f. (Tese de Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MACKENZIE, A. S.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. Chemical fossils: the geological fate of steroids. **Science**, v. 217, p. 491-504, 1982.

MAGOON, L. B.; DOW, W. G. The Petroleum System-From Source to Trap. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists, **AAPG Memoir**, v. 60, 1994.

MANI, D.; DAYAL, A. M.; PATIL, D.J.; HAFI Z, M.; HAKOO, N.; BHAT, G.M.; Gas potential of proterozoic and phanerozoic shales from NW Himalaya, India: inferences from pyrolysis. **Int. J. Coal Geol.** v. 128 e129, p. 81-95, 2014.

MARASCHIN, A. J.; RAMOS, A. S. Breve Abordagem Histórica sobre o Potencial Energético dos Folhelhos da Formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado do Rio Grande do Sul. **Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul**, n. 25, p. 174-183, 2015.

MAROTTA, E.; AQUINO NETO, F. R.; AZEVEDO, D. A. Separação e Determinação Quantitativa dos Alcanos Lineares e dos Cíclicos/Ramificados em Petróleos Brasileiros por Aduto de Ureia e Cromatografia Gasosa: Um Estudo de Caso Revisitado. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1692-1698, 2014

MARQUES, L.S.; ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; NEVES, B.B.B. (Eds.). **Geologia do continente sul- americano** - evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Brasil: Beca, p. 245-263, 2005.

MEGLHIORATTI, T. Estratigrafia de sequencias das Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (Permiano, Bacia do Paraná) na porção nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. 147 f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Org. Geochem.** v. 27, p. 213-50, 1997.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R. A. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2006.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; PAULO ALVES DE SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. In: Cartas Estratigráficas. **Boletim de Geociências**, Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. Orogenias Paleozóicas no domínio sul-americano do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, n. 4, p-473-484, 1998.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; NEVES, B.B.B. (Eds.). **Geologia do continente sul-americano** - evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Brasil: Beca, p. 264-279, 2005.

MOLDOWAN, J. M.; LEE, C. Y.; WATT, D. S. JEGANATHAN, A.; SLOUGUI, N. E.; GALLEGRO, E. J. Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 55, p. 1065-1081, 1991.

MOURA, A.K.S., SANTOS, A.L.S.; CITÓ, A. M. G. L. Otimização de Metodologia para Fracionamento Cromatográfico da Matéria Orgânica de Óleo Cru e Extratos de Rochas. **XIII Congresso De Geoquímica dos países de Língua Portuguesa**, p. 1, 2015.

OLIVEIRA, M. R. Comportamento de Parâmetros Geocomposicionais do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, Bacia do Paraná, Brasil. Monografia, 92 f. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

PAN, C.; PENG, D.; ZHANG, M.; YU, L.; SHENG, G.; FU, J. Distribution and isomerization of C₃₁-C₃₅ homohopanes and C₂₉ steranes in oligocene saline lacustrine sediments from Qaidam Basin, Northwest China. **Org. Geochem.** v.39, p. 646-657, 2008.

PEDERSEN, T. F., CALVERT, S.E. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? **Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.** v. 74, p. 454-66, 1990.

PETERS, K. e CASSA, M. R. Applied source rock geochemistry. In: The Petroleum System - From Source to Trap (L. B. Magoon and W. G. Dow, eds.), **American Association of Petroleum Geologists**, Tulsa, OK, p. 93-117, 1993.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C.; MOLDOVAN, J. M. **The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.** v. 2. Ed 2nd. Cambridge University, 2005b.

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

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOVAN, J. M. **The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.** v.1, Ed. 2nd, Cambridge University Press. 2005a.

RADKE, M.; WELTE, D. H. (1983) The Methylphenanthrene Index (MPI). A Maturity Parameter Based on Aromatic Hydrocarbons. In:Advances In Organic Geochemistry 1981 (M.

BJORØY, C. ALBRECHT, C. CORNFORD, et al., Eds.), John Wiley & Sons, New York, p. 504–12, 1981.

RODRIGUES, D. C.; VASCONCELLOS, S. P.; ALVES, P. B.; NASCIMENTO, L. R.; ABREU FILHO, B. A.; OLIVEIRA, V. M.; MANFIO, G. P.; SANTOS NETO, E. V. S.; MARSAIOLI, A. J. Relationship between cyclohexyl-alkanoic acids and the acidothermophilic bacterium *Alicyclobacillus spp.*: Evidence from Brazilian oils. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 10, p. 1443-1453, 2005.

RODRIGUES, R. A Geoquímica orgânica da Bacia do Parnaíba. 249 f. (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

ROJAS, K. M. K.; NIEMANN, M.; PALMOWSKI, D.; PETERS, K.; STANKIEWICZ, A. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. **Oilfield Review**, v. 23, n. 2, p. 32-44, 2011.

RONDÓN, N. V. F. Caracterização Geoquímica e Petrográfica dos produtos de hidropirólise (Rocha Hidropirolisada, Betume e Óleo Expulso) em Rochas Geradoras de Petróleo das Bacias do Paraná (Fm. Irati), Brasil e Puertollano, Espanha. 189 f. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SANTOS, A. L. S. Identificação de Aril Isoprenóides e Carotenóides Aromáticos em Rochas Geradora e Reservatório do Sistema Petrolífero Mesodevoniano Eocarbonífero da Porção Oeste da Bacia do Parnaíba. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

SANTOS, R. V.; DANTAS, E. L.; OLIVEIRA, C. G.; ALVARENGA, C. J. S.; ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E. M.; OLIVEIRA, F. B. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 28, p. 14-24, 2009.

SANTOS, R. V.; SOUZA, P. A.; ALVARENGA, C. J. S.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M.; OLIVEIRA, C. G.; ARAÚJO, L. M. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. **Gondwana Research**, v. 9, n. 4, p.456-463, 2006.

SARDIÑAS, Z. D. Caracterização Geoquímica de Asfálticas Cubanas. 273 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SCHNEIDER, R. L.; MULHMANN, H.; TOMMASI, E., MEDEIROS, R. A., DAEMON, R. F., NOGUEIRA, A. A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, 28, 1974, Porto Alegre. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974. v.1, p. 41-65.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. **Use of biological markers in petroleum exploration**. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v. 24 (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 261-90, 1986.

SILVA, C. G. A. Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. 238 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SILVA, D. R. A.; MIZUSAKI, A. M.; ANJOS, S. M. C.; CONCEIÇÃO, R. V. O Método Radiométrico Rb-Sr Aplicado em Rochas Sedimentares o Exemplo da Bacia do Paraná, Brasil. **Pesquisa de Geociências**, v. 33, n.1, 83-100, 2006.

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; RANGEL, M. D.; FONTES, R. A.; NETO, F. R. A. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1249-1257, 2008.

SILVA, Z. C. C.; CORNFORD, C. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Parani Basin, Southern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 8, n. 6, p. 399-411, 1985.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p.1895-1900, 1995.

SOARES, M. B. A taphonomic model for the Mesosauride assemblage of the Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). **Geologica Acta**, v. 1, n. 4, p. 349, 2003.

SOUSA, J. J. F.; VUGMAN, N. V.; COSTA NETO, C. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 3-4, p. 183-189, 1997.

SOUZA, I. V. F.; MENDONÇA FILHO, J. G.; MENEZES, T. R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 2, 138-148, 2008.

SOUZA, M. G. R. Contribuição ao Estudo de Óleos da Bacia Potiguar: Estudo de Biomarcadores Aromáticos. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2012.

TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. Geochemical applications of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. **Marine and Petroleum Geology**, v. 67, p. 460-467, 2015.

TISSOT, B.P. e WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**, 2° ed. Berlim, Springer-Verlag, 1984.

VAN AARSEN, B. G. K.; BASTOW, T. P.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1213-1227, 1999.

WANG, C. YANG, E. A. L. **Petroleum biomarker for oil spill characterization and source identification**. Z. Wang, S. Stout (Eds.), Oil Spill Environmental Forensics, Academic Press, Oxford, 2007.

WANG, Y.; FANG, X.; ZHANG, T., LI, Y., HE, D.; WANG, Y. Predominance of even carbon-numbered *n*-alkanes from lacustrine sediments Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. **Applied Geochemistry**, v. 25, p. 1478-1486, 2010.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. **Biomarkers for Geologists**. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 1991.

WEGENER, A. **The origin of continents and oceans**. Courier Corporation, 1915.

WIEDEMANN, L. S. M. Caracterização Geoquímica de Óleos de Bacia Sedimentar Brasileira. Tese de doutorado. 330 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

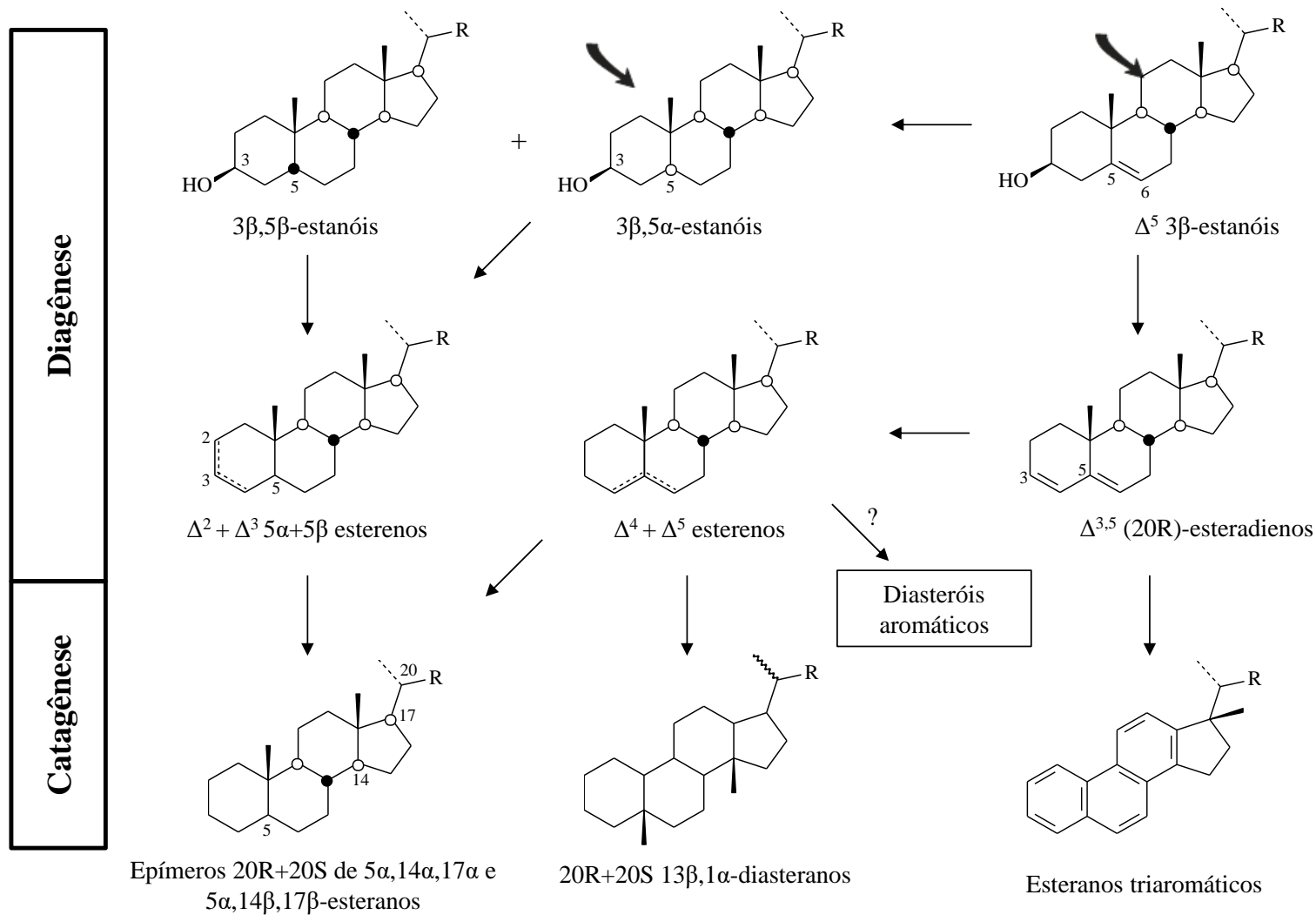
XAVIER, P. L. Grandes tempestades na Formação Irati (Permiano inferior) do Rio Grande do Sul: interpretações tafonômicas e Faciológicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ZÁLAN, P. V.; WOLF, S.; ASTOLFI, M. A.; VIEIRA, I. S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; APPI, V.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; MARQUES, A. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON MW, KOLATA DR, OLTZ DF & EIDEL JJ (Eds.). Interior cratonic basins. **American Association of Petroleum Geologists Memoir**, v. 51: p. 681-708, 1990.

ZIMMER, R. G. Caracterização Geoquímica de um Perfil Estratigráfico do Carvão da Mina São Vicente Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, RS. Dissertação de Mestrado. 73 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ANEXO

Resumo das vias de reação para os principais produtos da diagênese anóxica e catagênese para esteroides (as grandes setas indicam a entrada biogênica).



Fonte: Adaptado de Killips, 2005.

